

DEPARTAMENTO DEL INSTITUTO DE CIENCIA  
MOLECULAR

CÁLCULOS DE PROPIEDADES MOLECULARES CON  
MÉTODOS DE CORRELACIÓN ELECTRÓNICA  
EXTENSIVOS

JOSÉ MIGUEL JUNQUERA HERNÁNDEZ

UNIVERSITAT DE VALENCIA  
Servei de Publicacions  
2005

Aquesta Tesi Doctoral va ser presentada a València el dia 11 de Novembre de 2005 davant un tribunal format per:

- D. Ignacio José Nebot Gil
- D. Juan José Novoa Vide
- D. Stefano Evangelisti
- D<sup>a</sup>. Carmen Jiménez Calzado
- D<sup>a</sup>. Inmaculada Martín García

Va ser dirigida per:  
D. José Sánchez Marín

©Copyright: Servei de Publicacions  
José Miguel Junquera Hernández

---

Depòsit legal:

I.S.B.N.:84-370-6371-X

Edita: Universitat de València  
Servei de Publicacions  
C/ Artes Gráficas, 13 bajo  
46010 València  
Spain  
Telèfon: 963864115



**“Cálculos de propiedades moleculares con métodos de  
correlación electrónica extensivos”**

**José Miguel Junquera Hernández**

**Tesis dirigida por José Sánchez Marín**



D. **José Sánchez Marín**, Catedrático de Química Física del Departamento de Química Física de la Universitat de València,

CERTIFICA:

Que la memoria con título '**Cálculos de propiedades moleculares con métodos de correlación electrónica extensivos**', ha sido realizada, bajo mi dirección, por José Miguel Junquera Hernández, Licenciado en Química por la Universitat de València, para optar al grado de Doctor en Química.

Así, AUTORIZO la presentación de este trabajo a efectos de seguir los trámites correspondientes en la Universitat de València.

Valencia, a 2 de junio de 2005

Dr. José Sánchez Marín



“Acompáñate con buenos y tú lo parecerás.”  
Lope de Vega

“No se viaja por viajar, sino por haber viajado.”  
Alphonse Karr

## *Agradecimientos*

Aquellos que me conocen saben que no soy persona demasiado dada a expresar mis sentimientos en voz alta, y que, quizá precisamente por ese motivo, no tengo una gran facilidad para ello. Sin embargo, considero ineludible hacerlo en ese caso: la realización de este trabajo no hubiera sido posible sin la participación directa o indirecta de numerosas personas y no quiero dejar pasar la oportunidad de mostrar desde aquí mi gratitud a todas ellas.

En primer lugar quiero expresar mi agradecimiento a mis padres y hermanos por su paciencia durante estos largos años de travesía.

Quiero agradecer también a mis amigos David, Sergio, Oscar Ortiz y Nacho, por estar ahí desde el principio (bueno, Nacho se incorporó después, pero no seremos estrictos...), y también a Borja, Carlos, Ana, Oscar Mateo, Rodrigo, Carmen y todos aquellos cuya presencia fue siempre un aliciente para ir hasta el campus un día más y que son demasiados como para citar aquí uno a uno.

A Kike y Luis, y también a Tere, Isa, Lourdes, Maite, Sergio, Elena, Ignacio, Álvaro, Iñaky y todos los demás alumnos del Segundo Curso Interuniversitario de Química Teórica y Computacional, por aquel fantástico mes de 2001 que ha quedado marcado para siempre en mi memoria y por todos esos mensajes que bajo la atenta mirada de *hartreefock* hemos cruzado posteriormente. Vaya también mi agradecimiento para Nacho Nebot y los demás artífices de este curso interuniversitario, cuyo alcance en lo personal ha sido aún mayor que en lo académico.

A todos aquellos con los que me he cruzado en estancias, escuelas y congresos, y que han hecho más agradable la estancia lejos del hogar, a Belén, José, Jorge y tantos otros, a *Los Últimos del FIAS*, Rosa, Nacho, Sergio, José y Marta, y también a Ibrahim, Ismail y los demás moradores del IAS. Y a aquellos que nos han visitado y nos han honrado con su amistad, Mari Carmen, Aurelio, Dani, Elena, Corinne, Branco, Richard, Natalia...

A José Vicente y a Merche, por su hospitalidad, su paciencia y su amistad.

A Bernardo Díaz, porque fue él el que puso a rodar la bola... sin su inconsciente participación nada de esto hubiera sucedido.

A todos los compañeros de tribulaciones y vicisitudes, a la vieja guardia de qfdocto: a Víctor, con quien me une una gran amistad desde los lejanos tiempos del 0.75, a Bouty (¡cuántas cosas han pasado

desde aquel día en el que bajaste al agujero por primera vez :) ! ), a Julio (algún día te pediré la revancha :P ), a Alex (el más grande ^^), a Bego por su reconfortante optimismo, a Oscar Rubio y Rafa Soriano (a ver si os pasáis más a menudo por España...), a Javi, nuestro embajador en las Américas, a Oscar Galindo, alias *el guitarrista*, a Silvia, por su buen carácter y su aguante, y a Pau y Ximo, que todavía saben distinguir una pipeta de una bureta, aunque sólo sea por proximidad en el primer caso... También a los últimos en incorporarse, Juanjo, Gloria, Dani y, más recientemente, Lola e Israel.

A Montse (no, no me he olvidado, sólo te he dejado para después ;) ), con la que he compartido muchos grandes momentos en los últimos 10 años (que se dice pronto) y que por derecho propio debería estar citada en al menos cuatro de los párrafos anteriores

A Vicente y a Roberto, amigos y ahora socios en un nuevo e ilusionante proyecto de futuro.

A Enrique, mentor y tutor, por su guía y amistad en estos años.

A Pedro, Rafa, Rosendo, Merche, y todos los demás compañeros de pasillo.

A todos aquellos sin cuya fundamental participación no hubiera alcanzado el grado de comprensión de las complejas bases teóricas utilizadas en este trabajo necesario para completarlo, o sin cuya colaboración no hubiera sido posible desarrollar las herramientas que hemos empleado en él: Daniel Maynau, Stefano Evangelisti, Gian Luigi Bendazzoli, Jean Paul Malrieu, Alfredo Sánchez y, sobretodo, Pepe Sánchez, a quién también quiero agradecer muy especialmente su dedicación y su apoyo en todo momento. Sin sus desvelos esta tesis nunca habría llegado a puerto. Huelga decir que cualquier mérito que pueda hallarse en los aspectos teóricos de esta tesis ha de atribuirse a ellos, y que cualquier error o inexactitud presente será exclusivamente responsabilidad mía, y achacable a mi deficiente comprensión de sus enseñanzas.

Por último, vaya también mi agradecimiento para los señores de la Oxford University Press, por demostrar que aún hay gente que da algo a cambio de nada ;) .

And also, to the BG members, especially Corp, Petrus, Parilabo, Bhaal, Theodeon, Op, Nitro and Trowa, for those long nights hunting down intruders in Omicrons and Custodian space.

Gracias por estar ahí.

## Índice

<b>1.- Introducción ...</b>	...	...	...	...	...	...	...	...	<b>... 11</b>
1.1.- La Ecuación de Schrödinger	...	...	...	...	...	...	...	...	... 11
1.2.- El método Hartree-Fock	...	...	...	...	...	...	...	...	... 12
1.3.- Métodos de Correlación	...	...	...	...	...	...	...	...	... 15
1.4.- El Método de Interacción de Configuraciones (CI)	...	...	...	...	...	...	...	...	... 17
1.5.- Buscando la consistencia con el tamaño: los métodos de revestimiento	...	...	...	...	...	...	...	...	... 21
1.6.- Obteniendo la matriz de revestimiento	...	...	...	...	...	...	...	...	... 23
1.7.- El método (SC) <sup>2</sup>	...	...	...	...	...	...	...	...	... 28
1.8.- Objetivos	...	...	...	...	...	...	...	...	... 30
<b>2.- Introducción al momento cuadrupolar ...</b>	...	...	...	...	...	...	...	...	<b>... 33</b>
2.1.- Momento Cuadrupolar sin traza	...	...	...	...	...	...	...	...	... 35
2.2.- Medida Experimental del Momento Cuadrupolar	...	...	...	...	...	...	...	...	... 35
2.2.1.- Birrefringencia Inducida por Gradiente de Campo Eléctrico (EFGB)	...	...	...	...	...	...	...	...	... 36
2.2.1.1.- EFGB: Formulación de Buckingham y Longuet-Higgins	...	...	...	...	...	...	...	...	... 37
2.2.1.2.- Otras formulaciones	...	...	...	...	...	...	...	...	... 40
2.2.1.3.- EFGB en medios densos	...	...	...	...	...	...	...	...	... 42
2.2.2.- Medida del efecto Cotton-Mouton (CME)	...	...	...	...	...	...	...	...	... 44
2.3.- Utilidad del momento cuadrupolar	...	...	...	...	...	...	...	...	... 46
<b>3.- Cálculo de Propiedades Electrónicas: el programa PROP...</b>	...	...	...	...	...	...	...	...	<b>... 49</b>
3.1.- Implementación del cálculo de momentos cuadrupolares y otras modificaciones al programa PROP	...	...	...	...	...	...	...	...	... 50
3.2.- Integración de código	...	...	...	...	...	...	...	...	... 52
3.3.- Cálculos de ejemplo de momentos cuadrupolares	...	...	...	...	...	...	...	...	... 56
3.3.1.- Molécula de N <sub>2</sub>	...	...	...	...	...	...	...	...	... 58
3.3.2.- Molécula de C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	...	...	...	...	...	...	...	...	... 59
3.3.3.- Molécula de CO	...	...	...	...	...	...	...	...	... 60
3.3.4.- Molécula de CO <sub>2</sub>	...	...	...	...	...	...	...	...	... 60

3.3.5.- Molécula de CS <sub>2</sub>	...	...	...	...	...	...	61
3.3.6.- Molécula de HF	...	...	...	...	...	...	62
3.3.7.- Molécula de BH	...	...	...	...	...	...	62
3.3.8.- Sumario de los primeros cálculos de prueba	...	...	...	...	...	...	63
3.4.- Cálculos con funciones de onda MR	...	...	...	...	...	...	65
<b>4.- Propiedades (SC)<sup>2</sup> consistentes con el tamaño</b>	...	...	...	...	...	...	<b>69</b>
4.1.- El caso Simple-Referencia	...	...	...	...	...	...	69
4.2.- El caso Multi-Referencia	...	...	...	...	...	...	72
4.3.- Tests de consistencia con el tamaño ( <i>size-consistency</i> ) en propiedades calculadas con funciones de onda (SC) <sup>2</sup> -SDCI	...	...	...	...	...	...	74
4.3.1.- Propiedades del Estado Fundamental – SR	...	...	...	...	...	...	74
4.3.1.1.- Detalles computacionales	...	...	...	...	...	...	74
4.3.1.2.- Resultados	...	...	...	...	...	...	75
4.3.2.- Propiedades del Estado Fundamental – MR	...	...	...	...	...	...	77
4.3.2.1.- Detalles computacionales	...	...	...	...	...	...	77
4.3.2.2.- Resultados	...	...	...	...	...	...	79
4.3.3.- Propiedades del Estado Fundamental y de Estados Excitados – MR	...	...	...	...	...	...	84
4.3.3.1.- Detalles computacionales	...	...	...	...	...	...	84
4.3.3.2.- Resultados	...	...	...	...	...	...	86
4.3.4.- Sumario	...	...	...	...	...	...	88
4.4.- Cálculos de ejemplo de momentos cuadrupolares <i>corregidos</i>	...	...	...	...	...	...	89
<b>5.- Evolución de los resultados (SC)<sup>2</sup> con la base</b>	...	...	...	...	...	...	<b>95</b>
5.1.- Selección de las bases a utilizar	...	...	...	...	...	...	96
5.2.- Descripción de los cálculos realizados	...	...	...	...	...	...	98
5.3.- Propiedades electrónicas del BH	...	...	...	...	...	...	99
5.4.- Propiedades electrónicas del HF	...	...	...	...	...	...	102
5.5.- Momento cuadrupolar del N <sub>2</sub>	...	...	...	...	...	...	106
5.6.- Momento cuadrupolar del CO	...	...	...	...	...	...	108
5.7.- Momento cuadrupolar del CO <sub>2</sub>	...	...	...	...	...	...	110
5.8.- Momento cuadrupolar del C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	...	...	...	...	...	...	112
5.9.- Conclusiones	...	...	...	...	...	...	114
<b>6.- Obtención de propiedades moleculares de referencia: cálculos FCI sobre el Bes</b>	...	...	...	...	...	...	<b>119</b>

6.1.- El programa VEGA ...	...	...	...	...	...	...	...	...	119
6.2.- Elección del sistema molecular	...	...	...	...	...	...	...	...	121
6.3.- Detalles de los cálculos	...	...	...	...	...	...	...	...	123
6.3.1.- Estudio del Estado Fundamental	...	...	...	...	...	...	...	...	125
6.3.2.- Estudio de los Estados Excitados	...	...	...	...	...	...	...	...	129
6.4.- Resultados ...	...	...	...	...	...	...	...	...	130
6.4.1.- Estado Fundamental, Forma Triangular	...	...	...	...	...	...	...	...	132
6.4.2.- Estado Fundamental, Forma Lineal ...	...	...	...	...	...	...	...	...	136
6.4.3.- Estados Excitados, Energías de Excitación Verticales ...	...	...	...	...	...	...	...	...	140
6.4.4.- Estados Excitados, Momentos Dipolares y Cuadrupolares de Transición	...	...	...	...	...	...	...	...	145
6.4.5.- Momento Cuadrupolar del Estado Fundamental	...	...	...	...	...	...	...	...	150
6.5.- Resumen	...	...	...	...	...	...	...	...	152
<b>7.- Otros cálculos de momentos cuadrupolares. Aplicaciones del método (SC)<sup>2</sup></b>									
<b>La molécula de Cl<sub>2</sub></b>	...	...	...	...	...	...	...	...	<b>155</b>
7.1.- Detalles computacionales	...	...	...	...	...	...	...	...	157
7.2.- Resultados	...	...	...	...	...	...	...	...	158
7.3.- Inclusión de los Efectos Rovibracionales	...	...	...	...	...	...	...	...	161
7.4.- Evolución de la propiedad con la distancia	...	...	...	...	...	...	...	...	165
7.5.- Anexo: Estadística de Spin nuclear aplicada al Cl <sub>2</sub>	...	...	...	...	...	...	...	...	167
<b>8.- Otros cálculos de momentos cuadrupolares. Aplicaciones del método (SC)<sup>2</sup></b>									
<b>La molécula de C<sub>3</sub></b>	...	...	...	...	...	...	...	...	<b>171</b>
8.1.- Cálculo del momento cuadrupolar del C <sub>3</sub>	...	...	...	...	...	...	...	...	173
8.2.- Inclusión de efectos vibracionales	...	...	...	...	...	...	...	...	175
8.3.- Sumario	...	...	...	...	...	...	...	...	178
<b>9.- Conclusiones ...</b>	...	...	...	...	...	...	...	...	<b>181</b>
<b>10.- Bibliografía ...</b>	...	...	...	...	...	...	...	...	<b>187</b>



"Aquellos que no quedan impactados cuando por primera vez se encuentran con la mecánica cuántica no la han comprendido"

Niels Bohr, 1927

"Nadie comprende la teoría cuántica"

Richard Feynman, 1967

"Todas las cualidades del átomo de la física moderna, que sólo puede simbolizarse mediante una ecuación en derivadas parciales en un espacio abstracto multidimensional, son inferidas; no se le puede atribuir directamente propiedad material alguna. Así pues, cualquier representación suya que pueda crear nuestra imaginación es intrínsecamente deficiente; la comprensión del mundo atómico de ese modo primario y sensorial... es imposible"

Werner Heisenberg

# CAPÍTULO 1

## Introducción

### 1.1.- La Ecuación de Schrödinger

De acuerdo con lo que establece la Mecánica Cuántica, se pueden obtener la energía electrónica y otras propiedades moleculares observables, es decir medibles y asociadas a estados estacionarios de energía definida, resolviendo la ecuación de Schrödinger

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

en su forma independiente del tiempo. En esta ecuación diferencial de valores propios,  $\hat{H}$  es el operador hamiltoniano asociado a la energía del sistema de electrones y núcleos,  $\Psi$  es la función de onda que describe el estado estacionario del sistema y  $E$  es la energía total del sistema en dicho estado. La resolución de esta ecuación permite conocer por tanto no sólo la energía del sistema, sino también la forma de la función de onda, a partir de la cual se puede obtener la mayor parte de la información del mismo. Si el hamiltoniano  $\hat{H}$  incluye efectos relativistas, las propiedades que requieran una interpretación relativista podrán ser también obtenidas.

El operador hamiltoniano no relativista contiene términos para considerar tanto la energía cinética de las partículas del sistema (electrones y núcleos) como la interacción electrostática entre

ellas. Esto hace que la ecuación de Schrödinger sólo pueda resolverse exactamente de forma analítica para sistemas dinámicos de una partícula móvil, pues los términos que ligan los movimientos de unas partículas con los de otras la hacen matemáticamente irresoluble para sistemas mayores. Es necesario por tanto introducir aproximaciones que permitan desligar de alguna forma el movimiento de las partículas para poder avanzar en la resolución del problema.

El primer paso realizado en la mayoría de los casos consiste en utilizar la aproximación de Born-Oppenheimer,<sup>1</sup> que permite desligar el movimiento de electrones y núcleos atendiendo a la mayor velocidad de los primeros con respecto a los segundos debido a su menor masa. De esta forma en lugar del hamiltoniano total pueden definirse un hamiltoniano electrónico y otro nuclear resolubles por separado. Sin embargo esta aproximación no es suficiente, pues el término de interacción entre los electrones en el hamiltoniano electrónico sigue impidiendo la resolución analítica de la ecuación de valores propios.

## **1.2.- El Método Hartree-Fock**

La aproximación más empleada para la resolución de la ecuación de Schrödinger electrónica a partir de la aproximación de Born-Oppenheimer es el método del campo autoconsistente (SCF) propuesto por Hartree y Fock en 1930<sup>2</sup> y que es comúnmente conocido con el nombre de sus autores. En este método se reduce el problema desde la situación polielectrónica inicial a un problema monoeléctrico en el que la interacción entre un electrón y los demás no es tratada explícitamente, sino a través de la interacción de este electrón con un campo promedio creado por los demás electrones del sistema. Los electrones son descritos mediante el empleo de orbitales moleculares (OM), funciones de onda monoeléctricas cuyas variables son las coordenadas de una sola partícula que juegan el mismo papel que los orbitales atómicos (OA) en un átomo, describiendo la dinámica cuántica de los electrones en la molécula. La toma en consideración del spin de los electrones puede añadirse mediante los OM de spin (SOM), que incluyen la contribución de spin en los OM originales. A partir de estos SOM se pueden construir funciones de onda polielectrónicas que respeten el

principio de Pauli<sup>3</sup> y la condición de indiscernibilidad de los electrones utilizando los denominados determinantes de Slater.

En el método SCF se representa la función polielectrónica mediante un único determinante de Slater, aquel formado a partir de los  $n$  SOM de menor energía (con  $n$  igual al número de electrones del sistema). Este determinante es llamado comúnmente determinante del estado fundamental o determinante HF. Una vez se dispone de la función polielectrónica se puede expresar el valor esperado de la energía y calcularla aplicando el método variacional respecto a los parámetros de los que depende dicha función. Según el denominado *principio variacional*, el conjunto de parámetros que da el valor mínimo a la energía es el que proporciona la mejor función de onda dentro de esta aproximación.<sup>4</sup>

Para obtener los OM se utiliza el método de combinación lineal de orbitales atómicos (LCAO) en la forma propuesta por Roothaan en 1951.<sup>5</sup> Siguiendo este método los OM se expresan como una combinación lineal de orbitales atómicos aprovechando el hecho de que éstos forman una base a partir de la cual se puede escribir cualquier otra función que dependa de las mismas variables. La calidad de esta función, la calidad de los OM en este caso, está en función de lo completa que resulte esta base, lo que a su vez está determinado por el número y la calidad de los OA que la conforman.

Al escribir de esta forma la función de onda polielectrónica los parámetros a optimizar durante el proceso variacional quedan claramente definidos como los coeficientes  $c_i$  que multiplican a las funciones de base en la combinación lineal que da lugar a los OM. Puesto que la forma de estas funciones de base es conocida, la resolución de la ecuación se convierte en un problema de álgebra lineal que puede ser resuelto para cualquier tipo de sistema. Además de los posibles problemas de convergencia numérica que puedan ocurrir, la única limitación práctica es la impuesta por la disponibilidad de los medios técnicos necesarios, particularmente en lo que se refiere al espacio de almacenamiento de datos y a la velocidad del proceso de cálculo de ecuaciones algebraicas, aunque las mejoras experimentadas por los ordenadores y la disminución de su precio hacen que hoy en día se puedan realizar cálculos de este nivel con un número muy elevado de funciones de base.

La energía y la función de onda SCF muestran un conjunto de propiedades formales que hacen que su aplicación sea de notable utilidad en ciertas situaciones de interés químico o físico. Cabe destacar que la energía presenta una dependencia correcta con respecto al número de electrones  $n$  del sistema, propiedad llamada extensividad (véase la referencia 4, pg. 261 y siguientes). Por otro lado la función de onda y la energía calculadas con este método para un fragmento molecular son completamente independientes de los de otro fragmento si la distancia entre ellos es infinita (o lo suficientemente grande como para que a efectos prácticos pueda considerarse como tal), propiedad llamada separabilidad o consistencia con el tamaño (size-consistency). Esto permite estudiar sistemas de gran tamaño en los que haya subsistemas alejados entre sí sin que la calidad del resultado se resienta. Además el método es invariante a la rotación (transformación de semejanza matricial) de los orbitales ocupados. El hecho de que el método sea variacional supone una ventaja adicional, particularmente en lo que se refiere al cálculo de energías absolutas, para el que proporciona una guía para realizar mejoras sistemáticas de la aproximación teórica.

No obstante, el método SCF presenta también algunas limitaciones. En primer lugar es insuficiente para describir correctamente sistemas con electrones desapareados, como por ejemplo aquellos en los que se está produciendo una ruptura de enlace, y en general sistemas con estructuras electrónicas complejas en los que un único determinante no es suficiente para describirlas. Sin embargo su mayor limitación es de origen físico y se encuentra en la misma base del método: puesto que la relación entre los electrones no es considerada directamente sino a través de un campo medio, muchos de los efectos interelectrónicos de corta distancia no son bien tratados por el método, de forma que, por ejemplo, existe una probabilidad no nula, dentro del marco de este método, de que dos o más electrones con distinto spin se encuentren en la misma posición espacial a la vez, lo cuál es físicamente imposible ya que viola la ley de Coulomb, la cual indica la existencia de repulsión infinita entre partículas cargadas cuando la distancia entre ellas es nula. Para obtener la energía exacta del sistema es necesario incluir la correlación entre los electrones que se ha eliminado al emplear el método HF. La diferencia entre la energía proporcionada por el método HF y la energía exacta de un sistema es por tanto llamada

energía de correlación ( $E_{\text{corr}}$ ). Aunque su valor suele ser muy pequeño comparado con el valor de la energía HF, que normalmente representa entre el 95 y el 99% de la energía exacta de un sistema, su cálculo es muy importante, pues desde el punto de vista químico generalmente no se está interesado en el valor absoluto de la energía, sino en pequeñas diferencias de energía entre dos situaciones distintas pero muy similares (energías de disociación, energías de excitación, potenciales de ionización, energías vibracionales...), en las que las más pequeñas contribuciones al valor final pueden ser muy significativas.

Para solventar estas limitaciones se han desarrollado numerosos métodos que modifican o complementan al método SCF. De un lado y para soslayar los inconvenientes de utilizar un único determinante de Slater a la hora de crear la función de onda, se han desarrollado los métodos SCF multiconfiguracionales (MC-SCF), que permiten introducir múltiples configuraciones en un único cálculo, permitiendo afrontar situaciones complejas con rupturas de enlaces o electrones desapareados. Los métodos MC-SCF aplicados a las principales configuraciones de valencia permiten dar cuenta de la llamada "correlación no dinámica", cuyo principal efecto es relajar el excesivo peso que da la función SCF a la contribución llamada covalente (en el lenguaje del método del enlace de valencia) en detrimento de las contribuciones que implicarían un reparto asimétrico de carga (contribuciones iónicas). Por otro lado, para eliminar el segundo de los problemas antes mencionados se han desarrollado diferentes métodos *post-Hartree-Fock* o métodos de correlación en los que se trata de incluir la información relativa a la correlación entre los electrones que se perdió al aproximar su comportamiento por el de un campo medio en el método SCF.

### **1.3.- Métodos de correlación**

Una de las principales preocupaciones de la química teórica durante los últimos años ha consistido en diseñar métodos post-SCF que permitan incluir la parte más significativa de la correlación electrónica, incorporando también efectos que se pueden volver importantes durante el transcurso de los procesos que pueden ser realizados sobre el sistema (por ejemplo durante una disociación).

Estos métodos deben mantener un coste razonable en términos de recursos computacionales y además deben ser practicables, es decir, deben ser numéricamente estables y basarse en algoritmos computacionales preferentemente aplicables en diferentes situaciones físicas. Por ejemplo algunos métodos pueden estar bien adaptados al cálculo de sistemas en conformaciones de equilibrio pero ser numéricamente inestables lejos de estas conformaciones lo cual es un inconveniente cuando se estudian rupturas de enlaces, etc.

Por último se busca también que estos métodos mantengan las propiedades formales que el método HF presenta, como la extensividad y la consistencia con el tamaño. Ha de tenerse en cuenta que sólo los métodos extensivos pueden proporcionar resultados fiables cuando se aplican a sistemas de gran tamaño, sistemas que son cada vez más accesibles dado el rápido crecimiento de la potencia de cálculo de los ordenadores disponibles. Por su parte sólo los métodos razonablemente separables (o consistentes con el tamaño) proporcionarán resultados correctos en el estudio de problemas químicos en los que tenga lugar por ejemplo una ruptura de enlace.

En la actualidad se utilizan numerosos métodos *ab-initio* post-HF, que pueden ser agrupados, sin querer ser exhaustivos, en cuatro grupos principales:

- Métodos perturbativos <sup>6,7</sup>
- Métodos de Interacción de Configuraciones (CI).
- Métodos basados en la aproximación de pares de electrones acoplados (CEPA) <sup>8,9,10</sup> y (CPF)<sup>11</sup>
- Métodos de clústeres acoplados (CC) <sup>12,13,14,15,16,17</sup>

A su vez todos estos métodos pueden ser mono o multiconfiguracionales según utilicen una única o múltiples configuraciones para describir la estructura electrónica, dando lugar a los correspondientes métodos MR-CI, MR-CC, etc...

Aunque todos estos métodos se encuentran en cierta forma relacionados quizá el más sencillo conceptualmente, que no computacionalmente, sea el método de Interacción de Configuraciones y por tanto describiremos los métodos utilizados en este trabajo a partir de éste.

#### 1.4.- El Método de Interacción de Configuraciones (CI)\*\*

Además del determinante fundamental, se pueden generar muchos otros determinantes n-electrónicos a partir del conjunto de SOM inicial. Por conveniencia estos determinantes se suelen describir en función de sus diferencias con respecto al determinante fundamental  $|\phi_0\rangle$ , de forma que el determinante  $|\phi_a^r\rangle$  es aquel determinante que difiere del fundamental en que el SOM  $a$  ha sido reemplazado por el  $r$ , el  $|\phi_{ab}^{rs}\rangle$  es aquel en el que se han sustituido  $a$  y  $b$  por  $r$  y  $s$ , y así sucesivamente. Puesto que en estos determinantes se colocan algunos electrones en SOM que no son los más bajos en energía posibles se denominan determinantes simplemente excitados, doblemente excitados, etcétera en función de cuantas sustituciones se hayan introducido respecto del fundamental.

El conjunto de todos los determinantes excitados junto con el fundamental forma una base completa, que puede ser utilizada para expandir la función de onda exacta como combinación lineal. Podemos pues escribir la función de onda como:

$$\Psi^{\text{FCI}} = c_0|\phi_0\rangle + \sum_{r,a} c_a^r|\phi_a^r\rangle + \sum_{a<b,r<s} c_{ab}^{rs}|\phi_{ab}^{rs}\rangle + \sum_{a<b<c,r<s<t} c_{abc}^{rst}|\phi_{abc}^{rst}\rangle + \dots \quad (1.1)$$

donde las condiciones introducidas en los sumatorios evitan que un mismo determinante sea tomado en consideración más de una vez. Una vez se tiene expresada de esta forma la función de onda se puede utilizar el método de variaciones lineales para obtener los coeficientes  $c$  que proporcionan las energías más bajas y por tanto las mejores dentro del modelo CI. De esta forma se obtendrán las energías y los conjuntos de coeficientes correspondientes no sólo al estado fundamental como en el caso del método HF, sino también a los estados excitados, que aparecen como valores propios superiores del hamiltoniano y sus respectivas funciones propias. Este método se denomina FCI (full configuration interaction) dado que en la formación de la función de onda toman parte todas las posibles configuraciones de SOM. Puesto que la base de determinantes utilizada en la expansión FCI es completa, el método debe proporcionar una solución exacta –no relativista– del problema, garantizando energías exactas para todos los estados. Sin embargo el método se encuentra limitado por

---

\*\* En castellano debería utilizarse el acrónimo IC; sin embargo, como veremos, hay una gran variedad de métodos que incorporan el acrónimo CI en inglés en su nombre y que usaremos a lo largo de este trabajo. Por esta razón y para evitar ambigüedades se utilizará CI como acrónimo de interacción de configuraciones en su sentido más general.

la calidad de los determinantes empleados como base, la cual a su vez depende de la calidad del conjunto de base de funciones monoeléctricas utilizado. Según el conjunto de base sea más completo el valor de la energía FCI será más cercano al valor exacto de la energía del sistema. El resultado FCI será por tanto exacto para un determinado conjunto de base, y sólo podrá ser mejorado empleando un conjunto de base más completo. Esto convierte al método en una referencia para cualquier otro método teórico en el que se utilice el mismo conjunto de base, considerándose mejor el resultado que proporciona este otro método cuanto más se acerque al valor FCI.

Por supuesto, y dado que es exacto para una base dada, el método presenta todas las propiedades formales de las funciones de onda exactas, entre ellas las propiedades de extensividad y consistencia con el tamaño que se indicaban como deseables en el apartado anterior.

Por desgracia, incluso utilizando conjuntos de bases muy limitados, el método FCI es computacionalmente impracticable, excepto para sistemas de muy pequeño tamaño, dado el elevado número de determinantes que se deben incluir en la expansión: dados  $k$  SOM se pueden construir  $\binom{k}{n}$  determinantes de Slater  $n$ -electrónicos diferentes, si bien este número se puede reducir en algunos casos si se tienen en cuenta las simetrías espacial y de spin. Para obtener un procedimiento computacionalmente viable se debe truncar la expansión de la función de onda FCI obteniéndose así una expresión más manejable. Una forma sistemática de hacerlo es considerar solamente configuraciones que difieran en un máximo de  $m$  SOM respecto del determinante fundamental. De esta forma si  $m$  valiera por ejemplo 2, se deberían incluir en la expansión sólo los términos relativos a las monoexcitaciones y a las diexcitaciones.

Así, si se expresa la función FCI mostrada previamente en la forma esquemática siguiente:

$$\Psi^{\text{FCI}} = c_0|\phi_0\rangle + c_S|S\rangle + c_D|D\rangle + c_T|T\rangle + c_Q|Q\rangle + \dots$$

la función de onda truncada que se obtendría para  $m=2$  sería

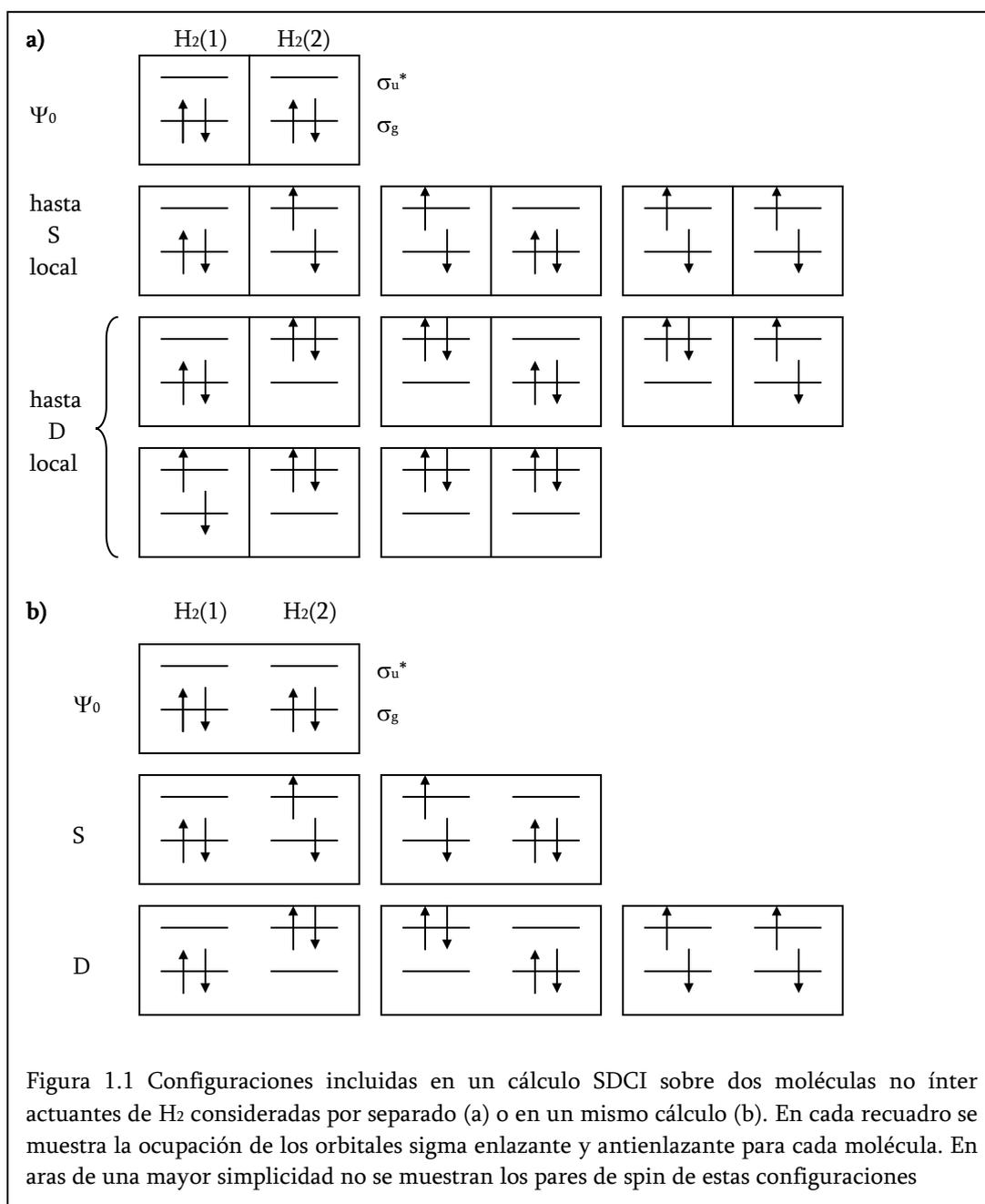
$$\Psi^{\text{SDCI}} = c_0|\phi_0\rangle + c_S|S\rangle + c_D|D\rangle$$

La energía que se obtiene con el empleo de esta aproximación en la que sólo se incluyen las simples y dobles excitaciones (SD-CI) es también variacional, y para sistemas relativamente pequeños proporciona la mayor parte de la energía de correlación a la vez que disminuye de manera muy importante el coste computacional del cálculo. Esto es así porque la correlación es esencialmente un efecto bielectrónico, dado que el hamiltoniano es un operador también bielectrónico. Por este motivo estos métodos CI truncados se han utilizado con profusión para el estudio de todo tipo de sistemas inabordables con el método FCI, hasta el punto de haber sido considerados durante mucho tiempo (en la formulación MR)<sup>18,19</sup> como la aproximación más general y flexible para el tratamiento del problema de la correlación electrónica. De esta forma el método CI ha sido utilizado extensamente para la aplicación de la mecánica cuántica a problemas de espectroscopia atómica y molecular y al cálculo de superficies de energía potencial entre otros campos, y ha proporcionado a los químicos y físicos moleculares toda una serie de conceptos, términos y lenguaje específicos de gran utilidad para la descripción de estructuras electrónicas complejas.<sup>19,20</sup>

Sin embargo los métodos truncados presentan una importante limitación que los hace inadecuados para el estudio de sistemas de gran tamaño, como es la ausencia de consistencia con el tamaño. Supongamos el caso de una supermolécula compuesta por dos moléculas de H<sub>2</sub> separadas por una gran distancia, de forma que no interaccionen entre ellas. Un método consistente con el tamaño debe proporcionar para esta supermolécula la misma energía que para dos moléculas de H<sub>2</sub> calculadas en cálculos independientes, o lo que es lo mismo, el doble que la energía de un H<sub>2</sub> aislado. Es fácil ver que una aproximación CI truncada no va a proporcionar la misma energía en ambos casos. Supongamos que aplicamos el método SDCI a ambos casos. Cuando se estudian los H<sub>2</sub> aislados se incluyen las monoexcitaciones y diexcitaciones de forma independiente para ambos H<sub>2</sub>, de forma que al combinar éstas se obtendrán las configuraciones mostradas en la figura 1.1a. Por el contrario, cuando se estudian las dos moléculas en un solo cálculo se obtienen únicamente las configuraciones mostradas en la figura 1.1b. Puesto que las moléculas se encuentran a distancia infinita, las excitaciones cruzadas dan lugar a integrales nulas que no contribuyen al cálculo. Por esta razón no se

incluyen en la figura. Al estudiar conjuntamente las dos moléculas mediante un método CI truncado no se consideran las configuraciones que proceden de una simple y una doble excitación locales, ni las dobles excitaciones simultáneas de las dos moléculas, pues desde el punto de vista del estudio conjunto se trata de excitaciones triples y cuádruples respectivamente y quedan fuera del alcance del método SDCI que sólo estudia hasta excitaciones dobles.

En consecuencia la energía obtenida al realizar el cálculo de estas dos formas será diferente, la energía SDCI de dos moléculas de hidrógeno a distancia infinita no será igual al doble de la energía de



una sola molécula, y por tanto el método no será consistente con el tamaño.

Por el contrario, el método FCI, al incluir excitaciones de orden  $n$  (donde  $n$  es el número de electrones del sistema en estudio) contempla todas las configuraciones anteriores independientemente de cómo agrupemos las moléculas, por lo que es un método consistente con el tamaño. En el ejemplo de la figura 1.1, el FCI del supersistema incluiría las dos triexcitaciones y la cuatriexcitación que aparecen en la figura 1.1a y faltan en la figura 1.1b.

### 1.5.- Buscando la consistencia con el tamaño: los métodos de revestimiento

Existen diversos métodos que intentan corregir el error de falta de consistencia con el tamaño de los métodos CI truncados, siendo probablemente el más conocido la aproximación de Davidson.<sup>21</sup> En ésta se modifica la energía de correlación a partir del valor del coeficiente  $c_0$  obtenido en el cálculo CI, por lo que no es necesario realizar un gran cálculo adicional para aplicarlo. La energía de correlación de Davidson se obtiene mediante la siguiente expresión:

$$E_{\text{corr}}^{\text{DAV}} = E_{\text{corr}}^{\text{CI}} + \Delta E_{\text{DAV}} = E_{\text{corr}}^{\text{CI}} + [E_{\text{corr}}^{\text{CI}} (1 - c_0^2)] = E_{\text{corr}}^{\text{CI}} (2 - c_0^2)$$

Esta aproximación proporciona una mejora en los valores de energía de correlación para sistemas de pequeño tamaño, pero no resulta de utilidad para sistemas grandes o cuando el objeto de estudio no es la energía sino cualquier otra propiedad del sistema, puesto que no trata de corregir en absoluto la función de onda.

En los casos en que se desea estudiar propiedades moleculares a partir de la función de onda CI se deben utilizar métodos de corrección que modifiquen los coeficientes CI, modificando por tanto el propio procedimiento CI. Las aproximaciones obtenidas al hacer ésto dejarán de comportarse como métodos de variaciones lineales.

Entre los métodos utilizados para corregir al método CI los que mejor se adaptan a las técnicas y formas de calcular mediante diagonalización de matrices hamiltonianas y por tanto menos alteran la forma de trabajo y la formulación habituales de dicho método son los basados en la técnica de revestimiento de matrices.<sup>22</sup> Estos métodos tienen su fundamento teórico en el formalismo de la teoría

de Hamiltonianos intermediarios (IHT), introducida por Malrieu y colaboradores.<sup>23,24</sup> Esta teoría es una generalización de la teoría de Hamiltonianos efectivos (EHT).<sup>24,25,26</sup> Su finalidad es establecer una estrategia general con la que afrontar el problema de los estados intrusos en la EHT<sup>27</sup> por el procedimiento de establecer un espacio intermedio (o intermediario) entre el espacio de referencia para el que se buscan raíces exactas y el espacio externo que no se incluye directamente en el cálculo. Se llaman estados intrusos a aquellos estados que no están bien representados por el espacio de referencia pero que, en determinadas circunstancias (por ejemplo en determinadas geometrías), quedan parcialmente representados por éste y por los vectores de menor energía del espacio exterior, pudiendo aparecer como estados muy estables que introducen raíces no esperadas en el espacio de referencia o bien divergencias perturbacionales debidas a la quasi-degeneración entre un vector del espacio de referencia y uno o más vectores del espacio externo. Estableciendo un espacio intermediario entre el espacio de referencia y el espacio exterior se evita la irrupción abrupta de los estados intrusos cuando se sigue, por ejemplo, un camino de reacción.

El término “revestimiento de matrices” hace referencia a aquellos métodos en los que se añaden incrementos (*shifts*), generalmente pequeños, a cada uno de los elementos de la matriz CI truncada, que luego es diagonalizada para obtener los resultados deseados. Estos incrementos,  $\Delta$ , se suelen denominar *elementos de revestimiento*. En la IHT los elementos de revestimiento se añaden al espacio intermediario para incluir efectos del espacio externo. En ocasiones los incrementos añadidos pueden depender de los coeficientes de la expansión CI, en cuyo caso se requiere del empleo de procedimientos iterativos auto consistentes para realizar el cálculo matemático. En cualquiera de los casos la estructura formal de la matriz CI truncada se conserva, y la expansión obtenida al diagonalizar es formalmente muy similar a una función de onda CI truncada convencional. Es decir, los estados quedan descritos por funciones que conservan la forma de la expansión (1.1) con los términos de la CI truncada que se intenta corregir.

Dentro del marco de la teoría de los Hamiltonianos Intermediarios, el espacio total FCI se puede dividir en un espacio modelo ( $S_M$ ) y un espacio exterior ( $S_E$ ), división que también se realiza en la

EHT. Además, el espacio modelo se subdivide en el espacio principal ( $S_P$ ) y el espacio intermediario ( $S_I$ ). En el caso más sencillo de un espacio SR-SDCI, el espacio principal es sencillamente el determinante HF ( $\phi_0$ ), mientras que el espacio intermediario consiste en el espacio convencional de simples y dobles de  $\Psi_0$ . Los métodos de revestimiento tratan de introducir la información del espacio exterior mediante el uso de un operador efectivo de revestimiento que puede ser elegido de manera que su representación matricial tome forma diagonal:

$$\Delta_{ii} = \frac{1}{(c_i)} \sum_{\alpha \in S_M} c_\alpha H_{i\alpha} \quad (1.2)$$

La ecuación a resolver será, en forma matricial y para un solo estado:

$$[\mathbf{H} + \mathbf{\Delta} - E_0 \mathbf{1}] \mathbf{C} = 0$$

Formalmente esta ecuación se comporta como una ecuación matricial de valores propios (*eigenvalue problem*) para un operador efectivo ( $\hat{H} + \hat{\Delta}$ ) y su matriz correspondiente ( $\mathbf{H} + \mathbf{\Delta}$ ). Por este motivo puede resolverse mediante el empleo de los algoritmos para la búsqueda de raíces (autovalores y autovectores) de matrices reales simétricas, siempre que la matriz  $\mathbf{\Delta}$  sea real y simétrica. En consecuencia los programas preparados para resolver grandes matrices CI, que utilizan directamente la base de determinantes de Slater, son relativamente fáciles de adaptar para el uso de métodos de matrices revestidas.

### 1.6.- Obteniendo la matriz de revestimiento

En la formulación de muchos métodos de cálculo de la energía de correlación que son extensivos juegan un papel especial los términos de energía denominados EPV (*exclusion principle violating terms*).<sup>28</sup> El interés y la importancia de las contribuciones EPV se puede apreciar tomando como ejemplo un CI de dobles, CID:

Supóngase una matriz de CI correspondiente a un hamiltoniano intermediario para una CIDQ en la que el espacio principal  $S_P$  es  $\phi_0$ , el  $S_I$  es el conjunto de diexcitaciones  $\phi_i = \phi_{ab}^{rs}$  y el espacio  $S_E$  está formado por las cuadriexcitaciones  $\phi_\alpha = \phi_{abcd}^{rstu}$ . La función CIDQ se toma en normalización

intermedia, de forma que  $\langle \phi_0 | \Psi^{DQ} \rangle = 1$ . En estas condiciones, y usando OM canónicos de modo que se satisfaga el teorema de Brillouin, se cumple que:

$$E^{\text{corr}} = \langle \phi_0 | \hat{H} | \Psi^{DQ} \rangle - \langle \phi_0 | \hat{H} | \phi_0 \rangle = \sum_i c_i \langle \phi_0 | \hat{H} | \phi_i \rangle \quad (1.3)$$

o bien

$$E^{\text{corr}} = \sum_i c_i H_{0i} \quad (1.4)$$

donde  $i$  recorre el espacio de los determinantes diexcitados  $\phi_i$ .

Para definir el operador diagonal  $\Delta$  a partir de sus elementos de matriz obtenidos según la expresión (1.2) se necesita tomar una expresión adecuada de los coeficientes  $c_\alpha$  de las cuatriexcitaciones Q a partir de los coeficientes  $c_i$  de las diexcitaciones D. Puesto que en un CIDQ los coeficientes de las monoexcitaciones son nulos, los  $c_\alpha$  se pueden expresar como una suma de productos (con los signos adecuados) de coeficientes de las diexcitaciones disjuntas en que puede descomponerse cada Q:

$$c_\alpha = \sum_{(k,l)} c_k c_l \quad (1.5)$$

donde  $(k,l)$  indica que deben tomarse todos los pares de coeficientes cuyas diexcitaciones cumplan que  $\phi_k \oplus \phi_l = \phi_\alpha$ , donde  $\oplus$  indica que la diexcitación se genera después de haber generado la excitación  $l$  sobre  $\phi_0$ . Se cumple además que  $\phi_k \oplus \phi_l = \phi_l \oplus \phi_k$  por lo que para cada  $(l,k)$  se toma sólo una vez.

Esta expresión de las  $c_\alpha$  es exacta dentro del espacio DQ y conduciría a un revestimiento que, una vez convergido, equivale a un cálculo CCD.<sup>29</sup>

Sin embargo, se puede simplificar el problema tomando una aproximación mucho más drástica, pero que se comporte adecuadamente si separamos un fragmento con un número par de electrones.

Para ello se tomará, para definir  $\Delta_{ii}$  según la ecuación (1.2), un valor de  $c_\alpha$  que contenga  $c_i$ :

$$c_\alpha \cong c_i c_j \quad (1.6)$$

con lo que

$$\Delta_{ii} = c_i^{-1} \sum_{\alpha} c_{\alpha} H_{i\alpha} = c_i^{-1} \sum_{(j)} c_i c_j H_{0j} = \sum_{(j)} c_j H_{0j} \quad (1.7)$$

donde la notación (j) indica que j sólo corre sobre aquellos coeficientes de las  $\phi_j$  complementarias de  $\phi_i$ , (es decir, tales que  $\phi_j \oplus \phi_i = \phi_{\alpha}$ ) por lo que se cumple en todos los casos que  $H_{i\alpha} = H_{0j}$

Comparando las expresiones (1.4) y (1.7) se puede escribir

$$E^{\text{corr}} = \Delta_{ii} + R_i \quad (1.8)$$

donde  $R_i$  es el resto de términos que no se incluyen en  $\Delta_{ii}$  pero sí en la energía de correlación. Es importante recordar en este punto que en  $\Delta_{ii}$  se incluyen sólo los términos que cumplen que  $\phi_j$  es *complementaria* de  $\phi_i$  y por lo tanto  $\phi_j$  y  $\phi_i$  no comparten ningún hueco ni partícula. De este modo:

$$R_i = \sum_{[k]} c_k H_{0k} \quad (1.9)$$

donde la notación [k] indica que  $\phi_k$  comparte al menos un hueco o partícula con  $\phi_i$ . Por este motivo los productos  $c_i c_k$  no pueden contribuir a ninguna  $c_{\alpha}$ , pues  $\phi_i + \phi_k$  conduciría a una hipotética cuatriexcitación en la que se repetirían índices de huecos o partículas. Por este motivo se dice que los términos  $c_i R_i$  son contribuciones de energía EPV (que violan el principio de exclusión).

La expresión (1.8) puede servir como punto de partida para definir diversos métodos de revestimiento o para describir distintos métodos bien conocidos en una formulación de matrices revestidas: tomando  $\Delta_{ii} = E^{\text{corr}} - R_i$  podemos adoptar diversas aproximaciones para  $R_i$ . Por otra parte, un razonamiento similar al de la ecuación (1.6) puede hacerse con determinantes  $\phi_i$  n-excitados (simples, triples, etc) con tal que  $c_j$  corresponda a una diexcitación de  $\phi_0$ , si bien en esta tesis siempre se han utilizado espacios intermediarios que incluyen las S y las D sobre un  $S_p$  de referencia.

Tiene especial interés en este punto ver como diversos métodos de correlación basados en la aproximación de pares electrónicos (EPA) pueden formularse como matrices de revestimiento tomando definiciones adecuadas de  $R_i$ .<sup>28,30</sup>

Una forma de hacerlo\* es introduciendo el concepto de energía de pares

$$\varepsilon_{ab} = \sum_{rs} c_{ab}^{rs} \langle \phi_0 | \hat{H} | \phi_{ab}^{rs} \rangle \quad (1.10)$$

como la expresión de la contribución energética de todas las configuraciones que resultan de la excitación a orbitales virtuales desde los mismos orbitales ocupados ab. Como se vio en la ecuación (1.4), la suma de todas las energías de pares, en la normalización intermedia de la  $\Psi^{CI}$ , da lugar a la energía de correlación (se asume de nuevo que los orbitales moleculares son canónicos, de modo que se cumple el teorema de Brillouin por el que todo elemento de matriz entre  $\phi_0$  y una simple excitación es nulo)

$$E_{corr}^{SD} = \sum_{ab} \varepsilon_{ab} \quad (1.11)$$

Utilizando estas energías de pares se puede aproximar la expresión de los términos EPV como

$$c_{ab}^{rs} R_{ab}^{rs} \approx c_{ab}^{rs} \sum_{cd}^{\text{"restr"}} \varepsilon_{cd} \quad (1.12)$$

donde al menos uno de los índices c ó d coincide con a ó b. En esta expresión no se incluyen los términos EPV debidos a la coincidencia en los índices virtuales (r y s) al ser no restringido el sumatorio incluido en la energía de pares.

Los diferentes métodos EPA utilizan diferentes expresiones para calcular el término R. Todos ellos pueden formularse en forma de revestimiento matricial de un CI, dando lugar a diferentes matrices  $\Delta$ . Las diferentes expresiones para R dan lugar a diferentes grados de aproximación al introducir un mayor o menor número de términos EPV en el cálculo. Sin embargo, en ningún caso se introducen los términos EPV por órdenes completos de perturbación, lo que tiene como consecuencia el que los métodos basados en esta aproximación no sean invariantes a la rotación de los orbitales ocupados.

El método CEPA(0), el más sencillo de ellos y por tanto el que proporciona un resultado más aproximado, es aquel en el que

$$R_{ab}^{rs} = 0$$

---

\* En los párrafos siguientes se muestran de forma explícita los SOM hueco (a,b,...) y los SOM partícula (r,s,...), de forma que el determinante diexcitado  $\phi_i$  se puede escribir como  $\phi_i = \phi_{ab}^{rs}$ , tal como se indicaba al principio de este apartado.

y por lo tanto se desprecian todos los términos EPV.

En la aproximación CEPA(1),<sup>31,32</sup>

$$R_{ab}^{rs} = \varepsilon_{ab} + \frac{1}{2} \sum_c (\varepsilon_{ac} + \varepsilon_{cb})$$

donde la introducción del factor  $\frac{1}{2}$  convierte al método en exacto, aunque se utilicen orbitales no localizados, para un problema de  $n$  pares de electrones separados, pero no para el caso de una molécula.

Por su parte la aproximación CEPA(2)<sup>31,32</sup> contempla que

$$R_{ab}^{rs} = \varepsilon_{ab}, \text{ y } \Delta_{ii} = E^{\text{corr}} - \varepsilon_i$$

con lo que en esta aproximación son considerados tan solo los términos EPV diagonales.

Todos estos métodos CEPA son extensivos, sin embargo, como se ha indicado anteriormente, no son invariantes a la rotación interna de los OM ocupados. Aunque se usen los OM canónicos esto afectará a los OM degenerados que puedan existir en moléculas que pertenezcan a grupos puntuales con representaciones irreducibles degeneradas.

Similarmente a los métodos CEPA, existen otros métodos que pueden expresarse mediante energías de pares y en forma de matriz de revestimiento, aunque incorporan los términos EPV en forma de promedio. Éstos son el método ACPF (Averaged Coupled Pair Functional)<sup>11</sup> y el método AQCC (Averaged Quadratic Coupled Cluster).<sup>33,34</sup>

En el primero de ellos se considera que los  $n_e/2$  pares de electrones del sistema no interactúan y contribuyen a la energía de correlación de la misma forma, por lo que se puede escribir

$$R_{ab}^{rs} = \frac{E^{\text{corr}}}{n_e/2}, \text{ y } \Delta_{ii}^{\text{ACPF}} = E^{\text{corr}} \left( 1 - \frac{2}{n_e} \right)$$

este método presenta una serie de ventajas con respecto a los métodos CEPA. Como los pares de electrones no se muestran explícitamente en la ecuación, el método es invariante a la rotación de los orbitales y además es fácilmente generalizable al caso MR. Por otra parte, aunque no es estrictamente extensible, el método es exacto para el modelo de pares de electrones no interactuantes utilizado.

Además, al contrario que los métodos CEPA, existe un funcional para la energía ACPF, pues el cálculo de las contribuciones EPV no depende de los coeficientes de la expansión CI.

Por su parte, el método AQCC trata de incluir la interacción entre pares de electrones considerando todos los pares de electrones equivalentes que se pueden obtener y distribuyendo la energía de correlación entre ellos. Los términos EPV se obtienen mediante la suma de todos los pares que tienen índices en común, dando lugar, mediante un sencillo análisis combinatorio, a las expresiones:

$$R_{ab}^{rs} = \left( 1 - \frac{(n_e - 2)(n_e - 3)}{n_e(n_e - 1)} \right) E^{\text{corr}}, \quad \text{y} \quad \Delta_{ii}^{\text{AQCC}} = \left( \frac{(n_e - 2)(n_e - 3)}{n_e(n_e - 1)} \right) E^{\text{corr}}$$

Al contrario que ACPF, el método AQCC no es exacto para pares no interactuantes de electrones, pero por el contrario introduce información relativa a la interacción entre pares de electrones. Además, y al igual que en el caso anterior, al no distinguirse explícitamente los pares de electrones el método es invariante a la rotación de orbitales y también existe un funcional para la energía AQCC.

### 1.7.- El método (SC)<sup>2</sup>

En este trabajo utilizaremos un método que puede ser considerado como un CEPA completo, ya que considera todos los términos EPV procedentes del sumatorio restringido de energías de pares mostrado previamente sin ninguna otra aproximación. En consecuencia el método es extensivo y separable si se utilizan OM localizados en los fragmentos que se disocian, si bien presenta el mismo problema de falta de invariabilidad a la rotación de los orbitales ocupados ya observado en el caso de los métodos CEPA menos generales.

Este método fue introducido por Heully, Daudey y Malrieu,<sup>24</sup> quienes lo denominaron *size-consistent self-consistent configuration interaction method* (SC)<sup>2</sup>-CI, indicando en su nombre algunas de sus más importantes características: la naturaleza del revestimiento utilizado hace que sea un método consistente con el tamaño y al mismo tiempo, dado que dicho revestimiento depende de los coeficientes de la expansión CI, necesita de un proceso iterativo para su resolución, que finalizará

cuando los resultados obtenidos sean auto consistentes. El método ha sido descrito con detalle en varios trabajos previos,<sup>30,35</sup> en los que se presenta el operador efectivo de revestimiento diagonal (SC)<sup>2</sup>, que coincide básicamente con el que se introdujo en el apartado anterior en las ecuaciones (1.7), (1.8) y (1.9):

$$\Delta_{ii}^{(SC)^2} = \sum_{(j)} c_j H_{0j} = E^{corr} - \sum_{[k]} c_k H_{0k} \quad (1.13)$$

a partir de la aproximación básica descrita por la ecuación (1.6). Como se indicó antes,  $i$  puede ser ahora cualquier determinante presente en el espacio intermediario  $S_i$ , mientras que  $(j)$  corre sobre las diexcitadas que se obtienen de  $\phi_0$  por las operaciones de doble sustitución (2 huecos – 2 partículas) que sean posibles en  $\phi_i$ , aunque  $\phi_i$  no tiene por que ser una diexcitación de  $\phi_0$ . El  $S_P$  puede contener simples, dobles, etc, por ejemplo, si se toma un CAS como  $S_P$ . En ese caso la ecuación (1.7) es aplicable, pero hay que excluir aquellos términos  $c_j H_{0j}$  tales que la diexcitación  $j$  aplicada a  $\phi_i$  conduzca a un determinante del espacio intermediario  $S_i$ , un caso que no puede darse cuando el espacio principal es simple referencia.

Es importante destacar que la  $E^{corr}$  que aparece en la expresión (1.13) no se calcula explícitamente, sino que se obtiene en cada iteración del proceso (SC)<sup>2</sup> de la diagonalización de la matriz  $\mathbf{H}+\mathbf{\Delta}$ . Nótese que el miembro más a la derecha de la expresión (1.13) es mucho más rápido de calcular que el miembro central de dicha expresión, pues el número de determinantes restringidos es mucho menor que el número de diexcitadas.

Además, el método (SC)<sup>2</sup>-CI puede ser aplicado a cualquier matriz CI truncada, incluso en el caso de que ésta se haya creado a partir de una multireferencia elegida previamente como en los casos MR-SDCI o CAS-SDCI, dando lugar a las aproximaciones (SC)<sup>2</sup>-MR-SDCI y (SC)<sup>2</sup>-CAS-SDCI. El método, originalmente formulado para el estudio de estados fundamentales en capa cerrada, ha sido ampliado para permitir su aplicación al estudio de estados fundamentales monoreferenciales en capa abierta y a estados excitados,<sup>36</sup> y ha sido utilizado para el estudio de problemas de magnetismo molecular<sup>27</sup> y de sistemas periódicos<sup>37</sup> entre otros campos. Existen también procedimientos de revestimiento multi-

estado (SC)<sup>2</sup>, denominados MR-(SC)<sup>2</sup>, descritos por Malrieu et al.,<sup>38</sup> pero aún muy poco utilizados por no haber sido objeto de programación eficiente.<sup>39,40</sup>

### 1.8.- Objetivos

Desde su formulación, todas las aplicaciones del método (SC)<sup>2</sup> se han centrado en el estudio de energías de correlación, superficies de energía potencial, etc, y nunca en el estudio de propiedades moleculares, por lo que una de las principales ventajas de este tipo de métodos con respecto a los métodos de corrección de CI truncadas de tipo Davidson no ha sido puesta de manifiesto.

En consecuencia, los objetivos de este trabajo serán los siguientes:

- Comprobar el efecto que el revestimiento (SC)<sup>2</sup> tiene en la calidad de funciones de onda SDGI mediante la evaluación de propiedades eléctricas moleculares y su comparación con resultados obtenidos con métodos de referencia y valores experimentales. De esta forma se comprobará la aplicabilidad de las funciones de onda  $\tilde{\Psi}^{(SC)^2}$  convergidas para obtener valores promedio de operadores monoeléctricos asociados a propiedades diferentes de la energía
- Desarrollar el software necesario para realizar el cálculo de estas propiedades como valores esperados
- Determinar las condiciones óptimas de cálculo para la obtención de resultados de propiedades electrónicas de calidad
- Aplicar este método a problemas reales en los que los valores de ciertas propiedades moleculares son desconocidos o poco fiables y por tanto su cálculo teórico suponga una aportación de utilidad.

Nota del autor: No ha sido objetivo de esta tesis el cálculo de las propiedades monoeléctricas a partir de su definición estricta como derivadas de la energía (SC)<sup>2</sup> frente a una perturbación externa (por ejemplo un campo eléctrico en el caso del momento dipolar o un gradiente de campo eléctrico en el caso del momento cuadrupolar). Este trabajo se planteó desde el principio con un objetivo general consistente en comprobar el comportamiento de los valores esperados de las propiedades calculados a

partir de las funciones  $(SC)^2$  consideradas como aproximaciones a un desarrollo CI corregido y tal y como se describe en el capítulo 3.

Los cálculos de las propiedades como derivadas y como valores esperados proporcionan resultados equivalentes cuando se emplean funciones de onda que son funciones propias del hamiltoniano, pero éste no es el caso de las funciones de onda  $(SC)^2$ , que pueden ser contempladas como soluciones del hamiltoniano efectivo  $H+\Delta$ , que no queda explícitamente definido hasta que no finaliza el proceso de convergencia del método de revestimiento. Por este motivo los resultados obtenidos en los cálculos de propiedades como valor promedio serán forzosamente aproximaciones a los que se obtendrían a partir de las derivadas de la energía. Nuestro objetivo principal ha sido estimar la conveniencia práctica de realizar esta aproximación, o, en otras palabras, estimar hasta qué punto esta aproximación es razonable y permite obtener propiedades electrónicas satisfactorias, lo que determinaremos mediante la comparación de los valores así calculados con valores de referencia contrastados, ya sean experimentales o teóricos obtenidos con otros métodos.

La comparación de los resultados obtenidos como valor esperado con los resultados obtenidos por derivación queda fuera de los objetivos de esta tesis y es materia para futuros trabajos.



## CAPÍTULO 2

### Introducción al momento cuadrupolar

Aunque la propiedad electrónica más frecuentemente calculada es el momento dipolar, en este trabajo se han realizado numerosos cálculos de momentos cuadrupolares. Esta propiedad presenta algunas ventajas frente al momento dipolar cuando se trata de estudiar sistemas modelo a fin de determinar la calidad de un determinado método teórico. De una parte el número de sistemas que podemos estudiar es mucho más elevado, pues tan sólo los sistemas con simetría *esférica* (simetría  $T_d$  o mayor) carecen de momento cuadrupolar. Esto permite utilizar como sistemas modelo moléculas de pequeño tamaño y alta simetría que son muy adecuadas para el cálculo de propiedades mediante métodos teóricos exigentes computacionalmente pero que carecen de momento dipolar. Por otra parte, se ha comprobado<sup>41</sup> que las correcciones rovibracionales al momento cuadrupolar para el estado fundamental tienen una importancia mucho menor que para el momento dipolar, particularmente para sistemas rígidos. Esto hace que el momento cuadrupolar de punto cero (en el estado rovibracional fundamental) pueda ser aproximado con éxito por el momento cuadrupolar calculado

en la geometría de equilibrio, y que por tanto el momento cuadrupolar calculado pueda ser comparado con los valores experimentales disponibles de forma más directa que el momento dipolar.

Al igual que el momento dipolar, el momento cuadrupolar es uno de los descriptores fundamentales de la distribución de cargas de una molécula, y además tiene un papel muy importante en la descripción de fuerzas intermoleculares. Para ver la naturaleza del momento cuadrupolar se estudiará la interacción de un sistema de cargas puntuales con un campo eléctrico.

Considérese un conjunto de cargas puntuales  $e_i$  situadas en puntos  $P_i$ , siendo  $r_i$  el vector posición desde el origen  $O$  al punto  $P_i$ . Si este sistema se encuentra en el interior de un campo eléctrico generado por una serie de cargas externas, su energía  $u$  será:

$$u = u^{(0)} + \sum_i e_i \phi_i$$

donde  $u^{(0)}$  es la energía en ausencia del campo y  $\phi_i$  es el potencial de las cargas externas en el punto  $P_i$ .  $\phi_i$  puede ser expandido como una serie de potencias de  $r_{i\alpha}$  (las componentes del vector  $r_i$ ):

$$\begin{aligned} u &= u^{(0)} + \sum_i e_i \left\{ \phi_0 + (\partial\phi/\partial r_\alpha)_0 r_{i\alpha} + \frac{1}{2} (\partial^2\phi/\partial r_\alpha\partial r_\beta)_0 r_{i\alpha} r_{i\beta} + \dots \right\} \\ &= u^{(0)} + q\phi_0 - \mu_\alpha F_\alpha - \frac{1}{2} Q_{\alpha\beta} F'_{\alpha\beta} - \dots \end{aligned}$$

donde el subíndice 0 indica valor en el origen y donde los subíndices griegos indican las diferentes coordenadas cartesianas (x, y, z). En esta expresión se utiliza la convención de Einstein según la cual la repetición de subíndices indica suma para todos sus posibles valores, por ejemplo:

$$\mu_\alpha F_\alpha = \mu_x F_x + \mu_y F_y + \mu_z F_z$$

$F_\alpha = -(\partial\phi/\partial r_\alpha)_0$  es la intensidad del campo en  $O$  y  $F'_{\alpha\beta} = -(\partial^2\phi/\partial r_\alpha\partial r_\beta)_0$  el gradiente de campo.

Por su parte  $q = \sum_i e_i$  es el momento de orden cero del sistema, es decir, la carga,  $\mu_\alpha = \sum_i e_i r_{i\alpha}$  es el

momento dipolar y  $Q_{\alpha\beta} = \sum_i e_i r_{i\alpha} r_{i\beta}$  el momento cuadrupolar cuya forma se busca. Sin embargo no es

frecuente encontrar en la bibliografía referencias al momento cuadrupolar en esta forma, sino en su forma sin traza (*traceless*)

## 2.1.- Momento cuadrupolar sin traza

Por el teorema de Laplace  $(\partial^2 \phi / \partial r_\alpha \partial r_\alpha)_0 = -F'_{\alpha\alpha} = 0$  en todos los puntos  $P_i$ , lo que permite simplificar la expresión de la energía introduciendo el tensor

$$\Theta_{\alpha\beta} = \frac{1}{2}(3Q_{\alpha\beta} - Q_{\gamma\gamma} \delta_{\alpha\beta}) = \frac{1}{2} \sum_i e_i \{ 3r_{i\alpha} r_{i\beta} - r_i^2 \delta_{\alpha\beta} \} \text{ de forma que}$$

$$u = u^{(0)} + q\phi_0 - \mu_\alpha F'_\alpha - \frac{1}{3} \Theta_{\alpha\beta} F'_{\alpha\beta} - \dots$$

$\delta_{\alpha\beta}$  es la delta de Kronecker (=1 si  $\alpha=\beta$ , =0 si  $\alpha \neq \beta$ ) y  $\Theta_{\alpha\beta}$  el momento cuadrupolar sin traza. Esta forma del momento cuadrupolar fue introducida por primera vez por Buckingham<sup>42</sup> y es ampliamente utilizada en la actualidad debido a que disminuye el número de componentes requeridas para explicar la interacción del sistema con el campo eléctrico con respecto a las necesarias en caso de usar el momento con traza. Es siempre posible encontrar tres ejes mutuamente perpendiculares tales que  $\Theta_{\alpha\beta} = 0$  si  $\alpha \neq \beta$  de forma que en general sólo existirán tres componentes principales del momento cuadrupolar:  $\Theta_{zz}$ ,  $\Theta_{yy}$  y  $\Theta_{xx}$ . Sin embargo, puesto que la traza de  $\Theta$  vale 0 sólo se necesitarán dos de estas componentes para describir la interacción del sistema con el gradiente de campo  $F'$ . Si la distribución de cargas es simétrica respecto del eje z entonces  $\Theta_{yy} = \Theta_{xx} = -\frac{1}{2} \Theta_{zz}$ , relación de la que se hará uso en repetidas ocasiones en este trabajo.

## 2.2.- Medida Experimental del Momento Cuadrupolar

La primera técnica experimental empleada para calcular el momento cuadrupolar fue la espectroscopia de resonancia magnética de haces moleculares, con la que se obtuvieron valores de esta propiedad para algunas especies diatómicas.<sup>43,44,45</sup> Sin embargo debido a la necesidad de realizar importantes aproximaciones pronto se comprendió que los resultados obtenidos con esta técnica son poco fiables.<sup>46</sup> Con posterioridad se introdujo una nueva técnica, en la que el efecto Zeeman molecular observado en espectroscopia de microondas se utilizaba para obtener el momento cuadrupolar de moléculas dipolares.<sup>47,48,49,50,51</sup> Se trata de una técnica poco precisa que aún así se utilizó

con profusión y cuya mayor limitación es su incapacidad para estudiar sistemas con momento dipolar nulo.

En la actualidad se utilizan dos técnicas fundamentales para medir experimentalmente esta propiedad. La más extendida de ellas es la medida de la birrefringencia inducida por gradiente de campo eléctrico (EFGB), que permite obtener directamente el valor del momento cuadrupolar. En menor medida se utiliza la medida del efecto Cotton-Mouton (CME), que podría describirse como una evolución de las técnicas más antiguas. En los siguientes apartados se describen con cierto detalle ambas técnicas.

### **2.2.1- Birrefringencia Inducida por Gradiente de Campo Eléctrico (EFGB)**

Se denomina birrefringencia inducida por gradiente de campo eléctrico a la anisotropía del índice de refracción observada cuando se hace pasar luz polarizada en el plano a través de un medio y en una dirección perpendicular a un gradiente de campo eléctrico externo. Este fenómeno presenta similitudes evidentes con otros fenómenos ópticos en los que la birrefringencia es inducida por otros agentes, como el campo eléctrico en sí (efecto Kerr<sup>52,53</sup>) o la inducción magnética (efecto Cotton-Mouton<sup>54</sup>), así como con el efecto Faraday.<sup>55,56</sup> La EFGB es originada fundamentalmente por la interacción del gradiente de campo eléctrico con el momento cuadrupolar molecular, interacción que da lugar a una orientación parcial de las moléculas de la muestra similar a la que experimentan las moléculas con momento dipolar en el interior de un campo homogéneo. También participan en la aparición de este fenómeno, aunque de una forma menos importante, los cambios que el gradiente de campo induce en la polarizabilidad efectiva. El primero de estos efectos depende de la temperatura y puede ser expresado en términos del momento cuadrupolar molecular y de la polarizabilidad de dipolo eléctrico, mientras que la segunda es independiente de la temperatura y está determinada por polarizabilidades de mayor orden.

Debye predijo la aparición de este fenómeno en 1921,<sup>57</sup> así como las dificultades que aparecerían a la hora de su apreciación debido a la posible interferencia del efecto Kerr, pues las moléculas

tenderían a alinearse no sólo por la interacción del momento cuadrupolar con el gradiente de campo, sino también por la interacción de la polarizabilidad anisotrópica y del momento dipolar con el campo. Para evitar estas dificultades propuso que las medidas de EFGB se realizaran en un punto en el que el gradiente de campo fuera máximo pero en donde el valor del campo fuera mínimo, e idealmente 0. Sin embargo no se realizaron medidas de EFGB hasta muchos años después, cuando Buckingham y Disch, basándose en las teorías derivadas por el propio Buckingham en 1959<sup>42</sup> presentaron la primera medida experimental de este fenómeno y obtuvieron el momento cuadrupolar del CO<sub>2</sub>.<sup>58</sup> Desde entonces la EFGB se ha convertido en la técnica más utilizada para calcular momentos cuadrupolares, y aunque el dispositivo experimental ha sido ligeramente modificado con posterioridad, algunas de las características del dispositivo original son todavía utilizadas hoy en día.

### 2.2.1.1.- EFGB: Formulación de Buckingham y Longuet-Higgins

La expresión que relaciona la diferencia de índices de refracción  $\Delta n$  medida en el experimento de EFGB con el momento cuadrupolar fue finalmente establecida por Buckingham y colaboradores:<sup>59,60</sup>

$$\Delta n = n_x - n_y = \frac{NF'}{2\varepsilon_0} \left\{ b + \frac{2}{15kT} \left[ \Theta_{\alpha\beta} \alpha_{\alpha\beta} - \mu_\alpha \left( A_{\beta,\alpha\beta} + \frac{5}{\omega} \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} G_{\beta,\gamma} \right) \right] \right\}$$

En esta expresión, válida para un gas ideal a una temperatura absoluta T y en la que se utiliza nuevamente la convención de Einstein de suma implícita sobre índices repetidos,  $F'$  es el gradiente de campo expresado como un tensor diagonal con  $F'_{xx} = -F'_{yy}$ ;  $F'_{zz} = 0$ ,  $N$  el número de moléculas por unidad de volumen,  $\varepsilon_0$  la permitividad del vacío,  $k$  la constante de Boltzmann,  $\Theta$  el momento cuadrupolar permanente y  $\mu$  el momento dipolar permanente.  $\varepsilon_{\alpha\beta\gamma}$  es el tensor de Levi-Civita, objeto matemático análogo a la delta de Kronecker cuyo valor es  $\varepsilon_{\alpha\beta\gamma}=1$  si  $\alpha\beta\gamma$  es una permutación par del conjunto xyz (es decir xyz, zxy ó yzx),  $\varepsilon_{\alpha\beta\gamma}=-1$  si  $\alpha\beta\gamma$  es una permutación impar de dicho conjunto (zyx, xzy, yxz) y  $\varepsilon_{\alpha\beta\gamma}=0$  si  $\alpha=\beta$ ,  $\beta=\gamma$  ó  $\alpha=\gamma$ .

Por su parte  $\alpha$ ,  $A$  y  $G$  son las polarizabilidades dependientes de la frecuencia ( $\omega$ ) de tipo dipolo eléctrico – dipolo eléctrico, dipolo eléctrico – cuadrupolo eléctrico y dipolo eléctrico – dipolo magnético respectivamente.  $A$  y  $G$  se pueden expresar como una suma sobre estados:<sup>61</sup>

$$A_{\alpha,\beta\gamma}(-\omega; \omega) = \frac{1}{\hbar} \sum_P \sum_{m \neq g} \frac{\langle g | \hat{\mu}_\alpha | m \rangle \langle m | \hat{\Theta}_{\beta\gamma} | g \rangle}{(\omega_{mg} - \omega)}$$

$$G_{\alpha,\beta}(-\omega; \omega) = \frac{1}{\hbar} \sum_P \sum_{m \neq g} \frac{\langle g | \hat{\mu}_\alpha | m \rangle \langle m | \hat{m}_\beta | g \rangle}{(\omega_{mg} - \omega)}$$

donde  $\hat{\mu}$ ,  $\hat{m}$  y  $\hat{\Theta}$  representan los operadores de dipolo eléctrico, dipolo magnético y cuadrupolo eléctrico:

$$\hat{\mu}_\alpha = \sum_i q_i \hat{r}_{i,\alpha}$$

$$\hat{m}_\alpha = \sum_i \frac{q_i}{2m_i} \hat{l}_{i,\alpha}$$

$$\hat{\Theta}_\alpha = \frac{1}{2} \sum_i q_i (3\hat{r}_{i,\alpha} \hat{r}_{i,\beta} - \hat{r}_i^2 \delta_{\alpha\beta})$$

con  $\hat{r}_{i,\alpha}$  y  $\hat{l}_{i,\alpha}$  indicando la componente cartesiana  $\alpha$  de los operadores de posición y de momento angular de una partícula  $i$  con carga  $q_i$  y masa  $m_i$ . El sumatorio sobre  $P$  en las expresiones de  $A$  y  $G$  indica suma sobre todas las permutaciones posibles de los pares  $(\mu_\alpha/-\omega)$ ,  $(\Theta_{\beta\gamma}/\omega)$  y  $(\mu_\alpha/-\omega)$ ,  $(m_\beta/\omega)$  respectivamente y  $|g\rangle$  es el estado electrónico fundamental.

El término independiente de la temperatura  $b$  es una combinación de polarizabilidades de mayor orden:<sup>59,60</sup>

$$b = \frac{2}{15} [B_{\alpha,\beta,\alpha\beta}(-\omega; \omega, 0) - B_{\alpha,\beta,\alpha\beta}(-\omega; 0, \omega)] - \frac{2}{3\omega} \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} J_{\alpha,\beta,\gamma}(-\omega; \omega, 0)$$

donde <sup>62</sup>

$$B_{\alpha,\beta,\gamma\delta}(-\omega_\sigma; \omega_1, \omega_2) = \frac{1}{\hbar^2} \sum_P \sum_{m \neq g} \sum_{n \neq g} \frac{\langle g | \hat{\mu}_\alpha | m \rangle \langle m | \hat{\mu}_\beta | n \rangle \langle n | \hat{\Theta}_{\gamma\delta} | g \rangle}{(\omega_{mg} - \omega_\sigma)(\omega_{ng} - \omega_2)}$$

$$J_{\alpha,\beta,\gamma}(-\omega_\sigma; \omega_1, \omega_2) = \frac{1}{\hbar^2} \sum_P \sum_{m \neq g} \sum_{n \neq g} \frac{\langle g | \hat{\mu}_\alpha | m \rangle \langle m | \hat{m}_\beta | n \rangle \langle n | \hat{\mu}_\gamma | g \rangle}{(\omega_{mg} - \omega_\sigma)(\omega_{ng} - \omega_2)}$$

donde  $\varepsilon_{\alpha\beta\gamma}$  es nuevamente el tensor de Levi-Civita,  $\omega_\sigma = \omega_1 + \omega_2$ , y  $\Sigma_P$  indica suma sobre todas las permutaciones de los pares  $(\mu_\alpha/-\omega_\sigma)$ ,  $(\mu_\beta/\omega_1)$  y  $(\Theta_{\gamma\delta}/\omega_2)$  para B, y  $(\mu_\alpha/-\omega_\sigma)$ ,  $(m_\beta/\omega_1)$  y  $(\mu_\gamma/\omega_2)$  para J. Estas expresiones son equivalentes a las propuestas por Buckingham en las referencias 59 y 60.

En este punto resulta conveniente hacer un comentario respecto a la utilización del símbolo  $b$  para identificar la contribución independiente de la temperatura. La letra  $b$  fue utilizada por primera vez por Buckingham y Jamieson en la referencia 60. Hasta entonces se había utilizado el símbolo  $B$  para indicar este parámetro, pero desde ese momento  $B$  se comenzó a utilizar para designar la hiperpolarizabilidad dipolo-dipolo-cuadrupolo. Existen en la bibliografía publicaciones en las que ambas “b” han sido confundidas y se han utilizado estimaciones teóricas de  $B$  en el lugar de  $b$  a la hora de obtener el momento cuadrupolar. En la referencia 63 se puede encontrar una breve lista de los estudios en los que se ha producido esta confusión.

Debido a su complejidad no es frecuente encontrar trabajos experimentales en los que se utilice la expresión descrita al principio de este apartado para  $\Delta n$  a la hora de calcular el momento cuadrupolar.

Por el contrario se suele utilizar esta fórmula reducida:

$$\Delta n = n_x - n_y = \frac{NF'}{2\varepsilon_0} \left\{ b + \frac{2}{15kT} \Theta_{\alpha\beta} \alpha_{\alpha\beta} \right\}$$

o bien, en el caso de moléculas con un eje de rotación con  $n \geq 3$ , para las que como se menciona con anterioridad  $\Theta = \Theta_{zz} = -2\Theta_{yy} = -2\Theta_{xx}$ , y además  $\alpha_{yy} = \alpha_{xx} \neq \alpha_{zz}$

$$\Delta n = n_x - n_y = \frac{NF'}{2\varepsilon_0} \left\{ b + \frac{2}{15kT} \Theta \Delta\alpha \right\}$$

donde  $\Delta\alpha = \alpha_{zz} - \alpha_{xx}$ .

En estas expresiones el término entre paréntesis de la expresión general se ha tomado como nulo. Se ha demostrado que el término dependiente de la temperatura de la expresión general es independiente del origen, así como  $b$ ,  $\Delta\alpha$  y  $\mu_\alpha$  (para moléculas neutras),<sup>64,46</sup> mientras que tanto el momento cuadrupolar  $\Theta$  como el término eliminado en la expresión reducida dependen de éste. Se puede asegurar que existirá un origen con respecto del cual el término entre paréntesis valdrá cero. Este punto se denomina centro efectivo de cuadrupolo (EQC) y es el origen respecto del cual se

obtiene el momento cuadrupolar si se utiliza la expresión simplificada para analizar los resultados del experimento de EFGB.<sup>59,64</sup>

La relación entre el momento cuadrupolar respecto del centro de masas y el momento cuadrupolar respecto del EQC es<sup>64</sup>

$$\Theta_{\alpha\beta}^{\text{EQC}} = \Theta_{\alpha\beta}^{\text{CM}} - R_{\alpha}\mu_{\beta} - R_{\beta}\mu_{\alpha}$$

donde  $R_{\gamma}$  es el desplazamiento del EQC con respecto al CM en la dirección  $\gamma$ . Este desplazamiento puede determinarse teóricamente a partir de los valores de las polarizabilidades incluidas en el término eliminado. Así en el caso más sencillo, una molécula lineal situada sobre el eje z, y siguiendo la formulación de Buckingham y Longuet-Higgins<sup>59</sup> podemos calcular el desplazamiento  $R_z$  como<sup>65</sup>

$$R_z = \frac{A_{z,zz} + 2A_{x,xz} + 10\omega^{-1}G_{x,y}}{2\Delta\alpha}$$

Como se verá más adelante, a la hora de comparar valores de momento cuadrupolar obtenidos mediante métodos teóricos, con origen en el centro de masas, con valores experimentales es de suma importancia conocer el origen respecto del cual se ha obtenido el valor experimental, pues la diferencia entre los valores CM y EQC puede ser de gran magnitud, especialmente si el momento dipolar del sistema es elevado.

En el caso de que se estén tratando moléculas no polares el momento cuadrupolar respecto del centro de masas coincide con el momento respecto del EQC, y de hecho las expresiones reducidas de  $\Delta n$  coinciden exactamente con la expresión general. En ese caso el momento cuadrupolar es independiente del origen, con lo que se cumple que el momento no nulo de menor orden es independiente del origen.

### 2.2.1.2.- Otras formulaciones

Con posterioridad a la formulación de Buckingham y Longuet-Higgins, Imrie y Raab propusieron una formulación paralela para la EFGB,<sup>64,66</sup> en la que se utilizaron las ecuaciones de Maxwell para

derivar una ecuación de onda para la luz que se propaga en un gas ideal sujeto a un gradiente de campo eléctrico uniforme.

La principal diferencia entre ambas formulaciones radica en la forma del momento cuadrupolar utilizada, pues mientras que en la primera se utiliza el momento cuadrupolar *traceless*, en la segunda se emplea el momento con traza. La forma de la ecuación general es la misma que en la anterior formulación, aunque la combinación de polarizabilidades e hiperpolarizabilidades que conforman tanto el término  $b$  como el término eliminado en la versión reducida de la expresión difieren:

$$\Delta n = n_x - n_y = \frac{NF'}{2\epsilon_0} \left\{ b + \frac{2}{15kT} \left[ Q\Delta\alpha - \frac{1}{2}\mu_z \left( 2a_1 + a_2 + 3a_3 + \frac{10}{\omega} G_{x,y} \right) \right] \right\}$$

En esta expresión, válida para un gas ideal de moléculas con un eje de simetría de orden 3 o superior,  $Q=Q_{zz}-Q_{xx}$  es el momento cuadrupolar con traza y las polarizabilidades  $a$  tienen expresiones análogas a las de  $A$  pero utilizando el operador de momento cuadrupolar con traza en lugar del *traceless*. Es fácil demostrar que para el caso de moléculas con eje de simetría de orden 3 o superior y no polares ambas formulaciones dan lugar a expresiones idénticas (para este caso concreto  $Q = \Theta_{zz}$ ).

Sin embargo aunque la expresión pueda llegar a ser la misma en algunos casos, el significado de los símbolos que en ella aparecen no es el mismo, y tanto el valor de  $b$  como la posición del EQC – determinada por las polarizabilidades  $a$  y  $A$ – difieren según la formulación utilizada para tratar los datos experimentales. Estas diferencias hacen que ambas formulaciones no sean equivalentes, y que no den lugar a los mismos resultados. Como consecuencia se pueden encontrar en la bibliografía sistemas para los que existen varios valores experimentales del momento cuadrupolar obtenido a partir de la EFGB, incluso en el mismo trabajo experimental,<sup>65,67</sup> lo cual es debido a la utilización de formulaciones diferentes para su obtención. Las diferencias entre los valores obtenidos mediante ambas formulaciones son sin embargo de pequeña magnitud, situándose en muchos casos por debajo de la sensibilidad del método experimental, y por lo tanto sólo suponen un inconveniente cuando la medida es de excepcional calidad. En cuanto a la exactitud de ambas formulaciones, existen estudios que parecen indicar que la formulación de Buckingham y Longuet-Higgins da lugar a valores

experimentales de momento cuadrupolar más próximos a los valores teóricos de mayor calidad que la de Imrie y Raab,<sup>65</sup> aunque la escasez de resultados disponibles hace muy difícil poder emitir una conclusión definitiva.

Existe además una tercera formulación más reciente, propuesta por Dumitru y Woolley en 1998.<sup>68,69</sup> Al contrario que las anteriores, esta tercera formulación no es fruto de una descripción semiclassical del fenómeno, sino que se trata de una formulación completamente cuántica basada en la teoría cuántica de dispersión de la luz formulada por estos autores. Sin embargo, debido a su complejidad y a ser una formulación relativamente reciente, no existe en la actualidad ningún trabajo publicado en el que se haya obtenido el valor del momento cuadrupolar experimental utilizando esta formulación para analizar los resultados de medidas de EFGB.

### 2.2.1.3.- EFGB en medios densos

A fin de poder medir la EFGB de líquidos no volátiles y de sólidos de forma eficaz, el método de Buckingham fue ampliado, tanto desde el punto de vista del dispositivo experimental como del modelo matemático, para permitir su aplicación en medios densos, particularmente en disoluciones diluidas de solutos cuadrupolares en disolventes no cuadrupolares o muy débilmente cuadrupolares como el tetracloruro de carbono o el ciclohexano.<sup>70,71</sup>

Existe también una modificación de la teoría de Buckingham para su aplicación a mezclas comprimidas de gases, desarrollada por Kielich en 1960,<sup>72</sup> antes de que se realizara ninguna medida experimental de EFGB, y que no ha alcanzado gran difusión desde su formulación.

Para la expansión de la teoría a medios densos fue conveniente definir la constante de birrefringencia de gradiente de campo molar  ${}_m Q$ , que para el caso de un gas ideal tiene la forma

$${}_m Q(T) = \frac{n_x - n_y}{NF'} = \frac{1}{2\epsilon_0} \left\{ b + \frac{2}{15kT} \Theta \Delta \alpha \right\}$$

y para una disolución diluida

$${}_m Q(T) = \frac{6n(3\epsilon_r + 2)}{5\epsilon_r(n^2 + 2)^2} \left[ \frac{(n_x - n_y)}{F'} \right]_{F'=0} = \frac{N_A}{3\epsilon_0} \left\{ b + \frac{2}{15kT} \Theta \Delta \alpha \right\}$$

donde en ambos casos hemos asumido simetría axial por comodidad,  $N_A$  es el número de Avogadro y el resto de los símbolos utilizados tienen el significado indicado anteriormente.

La dificultad para realizar medidas de EFGB en disoluciones en un amplio rango de temperaturas representa un importante inconveniente que dificulta en gran medida la obtención de valores precisos de momento cuadrupolar mediante esta técnica. Esta limitación no es sin embargo exclusiva de los experimentos con disoluciones, pues es frecuente encontrar trabajos experimentales en los que las medidas de EFGB en gases se han realizado a una temperatura fija para simplificar el procedimiento experimental. El problema radica en que si estos experimentos no se realizan a lo largo de un rango de temperaturas es imposible separar el término dependiente de la temperatura del término independiente de ésta, con lo que se ha de recurrir a valores teóricos de  $b$  o bien a despreciar su valor para obtener el momento cuadrupolar. Sin embargo aunque el término independiente de la temperatura suele ser de menor magnitud que el término dependiente, por término general no se puede despreciar con respecto a éste, y no tomarlo en cuenta puede llevar a errores en el momento cuadrupolar que pueden llegar a alcanzar el 40% en algunos casos.<sup>73</sup> Por su parte, el uso de valores de  $b$  teóricos puede llevar a resultados erróneos del momento cuadrupolar si el método elegido para el cálculo no es el adecuado, lo cual sucede en la mayoría de los trabajos experimentales más antiguos.<sup>67</sup>

Es por tanto fundamental a la hora de analizar o utilizar un resultado experimental conocer en qué condiciones se ha realizado la medida, y en el caso de que se haya realizado a una única temperatura, cómo se ha tratado el término independiente de la temperatura.

La existencia de todos los factores que se han descrito hasta este punto –diferentes formulaciones, dependencia con la temperatura, origen de coordenadas...- hace que tras un artículo experimental sea frecuente encontrar en la bibliografía un segundo artículo en el que los datos medidos en el primero son reinterpretados, y en el que se proporciona un nuevo valor de momento cuadrupolar corregido en cuya obtención se han tenido en cuenta aquellos factores con los que el primer experimentalista no contó.

### 2.2.2.- Medida de efecto Cotton-Mouton (CME)

De forma análoga a la EFGB, se denomina efecto Cotton-Mouton<sup>54</sup> a la anisotropía del índice de refracción observada cuando se hace pasar luz polarizada en el plano a través de un medio y en una dirección perpendicular a una inducción magnética externa. La medida de este efecto es la técnica experimental más utilizada para obtener el momento cuadrupolar tras la EFGB.

Para una especie diamagnética con un eje de rotación de orden 3 o superior se define la constante de Cotton-Mouton molar  ${}_mC$  como:<sup>74,75</sup>

$${}_mC = \left[ \frac{2nV_m \mu^2}{3(n^2 + 2)^2} \right] \left[ \frac{(n_x - n_y)}{B_x^2} \right]_{B_x=0} = \left( \frac{N_A \mu_0^2}{270 \epsilon_0} \right) \left[ \Delta\eta + \frac{2\Delta\chi\Delta\alpha}{3kT} \right]$$

donde  $B_x$  es la inducción magnética,  $\Delta\eta = \eta_{\alpha\beta, \alpha\beta} - (1/3) \eta_{\alpha\alpha, \beta\beta}$  es la anisotropía en la hiperpolarizabilidad magnética,  $\Delta\chi = \chi_{zz} - \chi_{xx}$  la anisotropía en la magnetizabilidad<sup>76</sup> y el resto de los símbolos utilizados mantienen el significado que tenían en el apartado anterior.

Como se puede comprobar esta expresión es análoga a la mostrada anteriormente para la constante molar de EFGB, con la salvedad de que el momento cuadrupolar no participa explícitamente en la expresión de la constante. Esto implica que no se puede obtener directamente esta propiedad mediante la simple medida de este efecto. La forma de obtener el momento cuadrupolar es combinar los valores de tensor rotacional  $g$  procedentes de experimentos de resonancia magnética de haces moleculares o de medida del efecto Zeeman en espectroscopia de microondas con la anisotropía en la magnetizabilidad obtenida en el experimento de Cotton-Mouton según la siguiente expresión:<sup>77,78</sup>

$$\Theta = - \left( \frac{e}{m_p} \right) (g_{zz} I_{zz} - g_{xx} I_{xx}) - \left( \frac{4m_e}{e} \right) \Delta\chi$$

donde se ha asumido comportamiento de rotor rígido para el sistema,  $I_{\alpha\alpha}$  es el momento de inercia de rotación alrededor del eje  $\alpha$ ,  $e$  la carga del electrón y  $m_p$  y  $m_e$  las masas del protón y del electrón respectivamente.

La anisotropía en la magnetizabilidad se extrae a partir del término dependiente de la temperatura en la expresión de  ${}_mC$  de forma análoga a cómo se obtenía el momento cuadrupolar a partir de  ${}_mQ$  en

la EFGB, y al igual que en aquel caso se requiere realizar medidas de birrefringencia para un amplio rango de temperaturas o conocer el valor de la ordenada en el origen, en este caso  $\Delta\eta$ .

La principal ventaja del método CME frente a la EFGB consiste en que el origen con respecto al cual se obtiene el momento cuadrupolar es siempre el centro de masas del sistema,<sup>79</sup> con lo que la comparación entre estos valores y los valores procedentes de cálculos teóricos puede ser hecha directamente. Por el contrario su mayor inconveniente radica en la necesidad de realizar dos experimentos para obtener el valor de la propiedad de interés, lo que dobla las dificultades técnicas, aumenta las fuentes de error e incrementa el número de aproximaciones que se tienen que asumir al interpretar los datos con respecto a las que se realizan en la EFGB, restando fiabilidad a los valores finales. Estas dificultades provocan que aunque se trata de una técnica que ha alcanzado cierta difusión,<sup>79,80,81</sup> -especialmente para calcular el momento cuadrupolar de sistemas para los que el tensor rotacional  $g$  está disponible en la bibliografía- no sea tan utilizada como la EFGB.

En conclusión, la existencia de diferentes métodos experimentales para la medida del momento cuadrupolar, cada uno con sus limitaciones y peculiaridades propias, hace necesario conocer cuál de ellos y en qué forma ha sido utilizado para obtener un determinado valor experimental a la hora de comparar éste con valores teóricos. Esto nos permitirá adaptar el valor teórico, por ejemplo cambiando el origen respecto del cual se calcula la propiedad, o corregir el experimental, por ejemplo utilizando un mejor valor de  $b$ , para hacer que ambos sean comparables. A la inversa, la realización de cálculos teóricos de gran calidad puede permitir determinar qué medida experimental ha proporcionado el resultado correcto en casos en que existen varios valores discrepantes para un mismo sistema. De esto último se verá un ejemplo en un capítulo posterior.

A lo largo de este trabajo se ha comprobado en todos los casos que los valores experimentales y teóricos comparados se correspondan, es decir, que se refieran a la misma forma de la propiedad y estén dados respecto al mismo origen. Se ha tenido en cuenta también cualquier peculiaridad de la

medida experimental, y su posible repercusión en la comparación con los valores teóricos ha sido en cada caso analizada en detalle.

### **2.3.- Utilidad del Momento Cuadrupolar**

En este trabajo el momento cuadrupolar ha sido utilizado como piedra de toque para comparar métodos teóricos y determinar la calidad de la función de onda que proporcionan. En el artículo en que se describió por primera vez la EFGB el propio profesor Buckingham sugirió que el momento cuadrupolar, al ser sensible a la descripción de las regiones más externas de la nube electrónica, podría ser un test de alta calidad para comparar la calidad de diferentes funciones de onda de prueba.<sup>42</sup> Además, y como se ha visto con anterioridad, el momento cuadrupolar presenta algunas ventajas respecto al momento dipolar para la realización de estas comparaciones, fundamentalmente referidas al mayor número de sistemas entre los que puede elegirse para calcular esta propiedad y a su menor sensibilidad a las correcciones rovibracionales.<sup>41</sup> Sin embargo ésta no es la única aplicación puramente teórica que se ha dado al cálculo de esta propiedad, ya que se ha utilizado el momento cuadrupolar, por ejemplo, para estudiar la estructura electrónica de ciertas moléculas<sup>82,83</sup> o para comparar el efecto de usar diferentes conjuntos de base dentro de un mismo método.<sup>84</sup>

El momento cuadrupolar resulta de utilidad también para el estudio de interacciones moleculares, particularmente en el caso de interacciones débiles de tipo van der Waals. Por ejemplo, en la referencia 85 se utiliza el momento cuadrupolar para racionalizar el proceso de adición nucleofílica en los heterocumulenos. Por su parte se ha establecido que en el estudio de geometrías y energías de complejos es muy importante el conocimiento preciso de esta propiedad para cada uno de los monómeros que los conforman.<sup>86</sup>

Desde el mismo punto de vista, el momento cuadrupolar puede utilizarse en el estudio de procesos biológicos para estudiar las interacciones a corto alcance en sitios activos, especialmente en los casos en que el sustrato o el receptor sean altamente simétricos y carezcan de un elevado momento dipolar. Valga como ejemplo el estudio de la toxicidad de ciertas dioxinas realizado por Mihn *et al.*<sup>87</sup> Las

dioxinas producen efectos biológicos tras enlazarse a un receptor proteínico determinado, de forma que cuanto mejor es esta interacción más acusado es su efecto. El momento cuadrupolar sirve en dicho estudio como parámetro maestro para describir la interacción electrostática en el centro activo, permitiendo explicar la toxicidad de diferentes toxinas en las que la estructura es levemente diferente. El cambio en la estructura provoca una alteración en la distribución de carga, y por tanto en la interacción electrostática, que se manifiesta en la variación del momento cuadrupolar. En consecuencia, estudiando el momento cuadrupolar podemos predecir el grado en que la interacción estará favorecida y por tanto el nivel de toxicidad de la dioxina estudiada.

En estudios en los que se toma en cuenta el papel del disolvente es fundamental describir correctamente las interacciones electrostáticas entre éste y los solutos. Estas interacciones estarán controladas por los momentos dipolares de dichas sustancias en el caso de sistemas polares y por el cuadrupolar en la mayoría de los sistemas no polares. No obstante, aun en sistemas tan polares como el agua no es suficiente con una descripción correcta del momento dipolar para obtener una descripción completa del comportamiento electrostático de disolvente y soluto, siendo necesario considerar el momento cuadrupolar.<sup>88,89</sup>

Asimismo el momento cuadrupolar ha sido usado también para la predicción de contribuciones de largo alcance a potenciales de interacción intermolecular.<sup>90</sup>

Desde principio de la década de 1990 el momento cuadrupolar ha tenido también una aplicación destacada en el campo de la termodinámica aplicada, fundamentalmente desde la introducción de las ecuaciones de estado BACKONE.<sup>91,92,93,94,95</sup> En estas ecuaciones se describe la energía libre de Helmholtz de sistemas fluidos a partir de la suma de cuatro términos parciales, cada uno de ellos correspondiente a un tipo determinado de interacción molecular. Uno de estos cuatro términos se corresponde con la interacción cuadrupolar y para su cálculo es necesario disponer del valor del momento cuadrupolar reducido, magnitud que puede ser calculada a partir del momento cuadrupolar molecular del sistema en estudio. Así pues, el momento cuadrupolar resulta de utilidad en el cálculo

de la energía libre de Helmholtz según este método y, a partir de ésta, en la obtención de calores específicos o cualquier otra propiedad termodinámica de interés.

Por último, el momento cuadrupolar es indispensable para explicar numerosos fenómenos físicos relacionados fundamentalmente con efectos quirales, como por ejemplo la birrefringencia circular y el dicroísmo en fluidos de moléculas orientadas, el dicroísmo magnético circular, la dispersión diferencial de intensidad de luz polarizada circularmente (CIDS), tanto natural como inducida por campo eléctrico, algunos otros efectos de dispersión de luz y la birrefringencia circular en cristales no magnéticos. Muchos de estos fenómenos tienen aplicaciones en campos como la bioquímica, donde se utilizan para la determinación de estructuras de biopolímeros (véanse por ejemplo las referencias 96 y 97). Entre los efectos no quirales cuyas teorías incluyen el momento cuadrupolar caben destacar la birrefringencia girotrópica y varias birrefringencias no recíprocas en cristales antiferromagnéticos así como la birrefringencia de Jones en ciertos cristales ferromagnéticos. En la referencia 66 y en las referencias allí citadas se puede obtener una visión más amplia de estos efectos físicos y de cómo el momento cuadrupolar resulta de utilidad para explicarlos.

Como hemos visto con anterioridad, algunos de estos fenómenos son utilizados para la determinación experimental del momento cuadrupolar, como los experimentos de EFGB o CME anteriormente descritos.

“Para todo proyecto nuevo necesitará una herramienta que no tiene”  
C. Coull

“El infierno es el lugar en el que el resultado de todas las pruebas es perfecto pero nada funciona”  
M. Campbell

Principio de Modernización:

“La nueva versión se vendrá abajo en cuanto hayamos borrado la antigua”

Corolario:

“Será imposible volver a instalar la antigua”

## CAPÍTULO 3

### Cálculo de Propiedades Electrónicas: el programa PROP

El cálculo de la mayoría de las propiedades electrónicas expuestas en este trabajo ha sido realizado mediante el uso del programa PROP.<sup>98</sup> Este programa permite calcular momentos dipolares, momentos dipolares de transición  $-y$  a partir de estos, fuerzas de oscilador-, momentos cuadrupolares y momentos cuadrupolares de transición para un sistema dado y como valor promedio. Para ello utiliza las integrales monoeléctricas en base atómica del sistema que se quiere estudiar, los orbitales moleculares expresados como combinación lineal de orbitales atómicos (CLOA) y las funciones de onda expresadas como autovectores de una matriz de IC expresada en la base de determinantes de Slater.

PROP fue programado como un módulo independiente capaz de leer la información que necesita para calcular las propiedades a partir de los ficheros de salida generados por otras cadenas de programas de cálculo. En su implementación actual las integrales monoeléctricas así como los orbitales moleculares son leídas de ficheros generados por la cadena de programas MOLCAS,<sup>99</sup> mientras que los vectores IC y análogos se obtienen a partir de ficheros generados por la cadena

MOLCOST-CASDET-CASDI.<sup>100,101,102</sup> El empleo de estos programas otorga una gran flexibilidad a PROP. Por una parte, el hecho de emplear como fase inicial la cadena MOLCAS permite utilizar en los cálculos de propiedades electrónicas tanto orbitales moleculares canónicos como orbitales moleculares adaptados (CASSCF, RASSCF, State-Average...). Por otro lado, al emplear la función de onda suministrada por la cadena CASDI, puede realizar cálculos SR, MR o CAS-SDCI, realizar revestimientos SR-(SC)<sup>2</sup> sobre los tres tipos de funciones SDCI citados, realizar otros tipos de revestimientos como ACPF o AQCC o bien utilizar métodos diferentes como DDCI.<sup>103</sup> El programa PROP puede asimismo hacer uso de los programas de localización en desarrollo por el grupo de Toulouse<sup>104</sup> para realizar cálculos de propiedades electrónicas empleando orbitales moleculares localizados.

Dentro del marco de este trabajo y a fin de realizar los cálculos de propiedades en ella expuestos, se realizaron modificaciones en el programa con respecto a una versión inicial escrita por D. Maynau y J. Sánchez-Marín. Estas modificaciones atañeron principalmente a la implementación del cálculo de los momentos cuadrupolares y los momentos cuadrupolares de transición –no disponibles en las versiones iniciales, restringidas al cálculo de momentos dipolares y momentos dipolares de transición-. También se modificó el código para evitar el cálculo de la matriz de densidad en los casos en que ésta se puede obtener a partir de los ficheros de salida de CASDI. Por último se ha adaptado el programa para funcionar en diferentes plataformas y con diferentes versiones de las cadenas de programas MOLCAS y CASDI. En el punto siguiente se resumen brevemente los aspectos básicos de estas modificaciones.

### **3.1.- Implementación del cálculo de momentos cuadrupolares y otras modificaciones al programa PROP**

El cálculo de los momentos cuadrupolares ha sido implementado de manera análoga al cálculo de los momentos dipolares ya disponible en PROP, tratando de aprovechar al máximo las rutinas ya

programadas. Por tanto la descripción del algoritmo que se hace a continuación es válida también para el caso del cálculo de momentos dipolares, con la salvedad del cambio de operador y del conjunto de integrales necesario.

Sea  $Q_{ab}$  una componente cualquiera  $ab$  del momento cuadrupolar en su forma con traza, siendo  $a$  o  $b$  cualquiera de las componentes  $x$  y  $ó z$ . El valor de  $Q_{ab}$  se obtiene mediante la expresión:

$$Q_{ab} = \langle \Psi_1 | Q_{ab} | \Psi_2 \rangle = \sum_{ij} \rho_{ij} \cdot (\overline{ab})_{ji} \quad (3.1)$$

donde  $\rho_{ij}$  es la matriz de densidad reducida de primer orden y se define como:

$$\rho_{ij} = \langle \Psi_1 | a_j^+ a_i | \Psi_2 \rangle \quad (3.2)$$

donde  $a_i$  y  $a_j^+$  son los operadores de aniquilación de la partícula  $i$  y de creación de la partícula  $j$  respectivamente.

A lo largo de este capítulo se utilizará la notación  $(\overline{ab})$  para representar las propiedades ya que permite conservar información sobre los índices de las componentes del momento, lo que resulta de gran utilidad para la programación.

Por su parte,  $Q_{ab}$  es el operador de momento cuadrupolar asociado a la componente  $ab$ , y  $\Psi_1$  y  $\Psi_2$  son las funciones de onda de dos estados electrónicos. En caso de que ambas funciones sean iguales y correspondan a un estado  $k$ , al resolver esta ecuación se obtendrá el valor de la componente  $ab$  del momento cuadrupolar de ese estado  $k$ . Por el contrario, si ambas funciones corresponden a dos estados diferentes el resultado será la componente  $ab$  del momento cuadrupolar de transición correspondiente a la transición electrónica desde el estado 1 al estado 2.

La ecuación (3.1) se fundamenta en el hecho de que un operador  $\hat{O}$  tal que  $\hat{O} = \sum_k \hat{o}_k$  puede escribirse como  $\hat{O} = \sum_{ij} \hat{o}_{ij} a_i^+ a_j$ , siendo  $i$  y  $j$  orbitales ortogonales. (Para una demostración rigurosa de esta expresión consúltense las referencias 105 y 106).

Puesto que, en unidades atómicas,

$$Q_{ab} = \sum_k r_{ak} r_{bk} = \sum_k a_k b_k = \sum_k (\overline{ab})_k,$$

se puede aplicar la expresión anterior para obtener

$$Q_{ab} = \sum_{ij} (\overline{ab})_{ij} a_i^+ a_j$$

En consecuencia,

$$\langle \Psi_1 | Q_{ab} | \Psi_2 \rangle = \langle \Psi_1 | \sum_{ij} (\overline{ab})_{ij} a_i^+ a_j | \Psi_2 \rangle = \sum_{ij} (\overline{ab})_{ij} \langle \Psi_1 | a_i^+ a_j | \Psi_2 \rangle = \sum_{ij} (\overline{ab})_{ij} \cdot \rho_{ji} = \sum_{ij} \rho_{ij} \cdot (\overline{ab})_{ji}$$
 En

todas estas expresiones los subíndices i y j corren sobre los spin-orbitales moleculares (SOM) alfa o beta sin cruzarse, de modo que en todo momento ambos serán  $\alpha$  o ambos serán  $\beta$ .

La matriz (ab) se calcula mediante la siguiente ecuación:

$$\langle i | (\overline{ab}) | j \rangle = (\overline{ab})_{ij} = \sum_p \sum_q c_{ip} c_{jq} \langle \phi_p | (\overline{ab}) | \phi_q \rangle = \sum_p \sum_q c_{ip} c_{jq} \overline{(pabq)}_{pq} \quad (3.3)$$

donde p y q corren sobre la base de orbitales atómicos (OA) (en su caso OA adaptados de simetría).

El punto respecto del cual estén calculadas las integrales  $\overline{(pabq)}$  determina el punto respecto del que se obtiene la propiedad, lo cual determina su valor en sistemas polares, en los que esta propiedad es dependiente del origen respecto del que se mida como se indicó anteriormente.<sup>59</sup>

El punto crítico del cálculo, aquel que más costo computacional supone, es el cálculo de la matriz de densidad reducida. Por este motivo, siempre que sea posible se debe evitar realizar su cálculo. Así, cuando los estados 1 y 2 coinciden, se puede aprovechar que la matriz ya ha sido calculada durante el proceso previo de optimización de la energía en el programa CASDI y leerla de los archivos de salida de dicho programa en lugar de calcularla de nuevo. Esta forma de actuar, implementada en PROP, supone un importante ahorro de tiempo de cálculo, aunque se permite al usuario forzar el cálculo de la matriz de densidad en caso de que esto sea necesario.

A partir de las componentes con traza del momento cuadrupolar se obtienen las formas de traza nula -*traceless*- de Buckingham<sup>42, 61</sup> definidas en el apartado anterior:

$$\Theta_{ab} = 1/2 (3Q_{ab} - T\delta_{ab}) \quad (3.4)$$

donde  $\delta$  es la delta de Kronecker ( $\delta_{ab} = 1$  si  $a = b$ ;  $\delta_{ab} = 0$  si  $a \neq b$ ) y T la traza,

$$T = \sum_i Q_{ii} \quad (3.5)$$

Mediante el empleo de las expresiones mostradas se puede obtener el valor de las componentes del momento cuadrupolar electrónico. Si bien esta componente electrónica es la única que debe considerarse cuando se estudian momentos de transición, a la hora de estudiar momentos cuadrupolares de un estado es necesario calcular el valor total de la propiedad, para lo que debe añadirse la contribución nuclear. Los núcleos pueden tener momento cuadrupolar intrínseco, aunque éste no es tenido en consideración aquí; la contribución al momento cuadrupolar total de los núcleos que se considera en este punto es la debida a la distribución espacial de las cargas nucleares consideradas como cargas puntuales y fijas en el espacio, de acuerdo con la aproximación de Born-Oppenheimer. Esta contribución es una constante que para un sistema dado no depende del método de cálculo, y que sólo varía con la geometría de la molécula. Por ejemplo, para una molécula diatómica homonuclear el momento total se calcula como: <sup>82</sup>

$$\Theta_{zz} = \Theta = \frac{1}{2} \sum_i^{N_e} (3z_i^2 - r_i^2) + \frac{1}{2} ZR^2 \quad (3.6)$$

donde  $\frac{1}{2}ZR^2$  es la parte nuclear, Z el número atómico y R la distancia interatómica.

De forma más general

$$Q_{total} = Q_{electrónica} + Q_{nuclear} \quad (3.7a)$$

$$\Theta_{total} = \Theta_{electrónica} + \Theta_{nuclear} \quad (3.7b)$$

Las componentes  $\Theta_{nuclear}$  se obtienen a partir de las componentes  $Q_{nuclear}$  aplicando la ecuación (3.4).

### 3.2.- Integración de código

Como en todos los casos en los que la información necesaria como punto de partida de un programa se obtiene de otros programas programados por terceros, la integración del código ha resultado una tarea ardua y costosa, especialmente dada la dependencia de PROP de los ficheros de hasta tres programas externos.

La lectura de estos ficheros externos es una dificultad con la que numerosos programas deben lidiar y supone un retraso para muchos proyectos de investigación, pues obliga a emplear mucho tiempo y recursos en codificar rutinas de entrada/salida poco o nada relacionadas con el problema en estudio. La frecuente ausencia de manuales de referencia para el programador complica aún más la tarea del encargado de diseñar la interfaz entre los programas, pues obliga al uso de programas externos, como ANALC<sup>107</sup> por ejemplo, para descifrar la estructura de los ficheros binarios de salida que deben ser leídos.

Otro factor que entorpece notablemente la tarea del integrador es la tendencia a cambiar de manera crítica la estructura interna de los ficheros de salida en cada revisión del código de los programas utilizados de punto de partida. A pesar de que esta práctica está fuertemente desaconsejada en los manuales de estilo de programación, se encuentra generalizada en el campo de la programación científica, ya sea por negligencia o por un incomprensible interés en dificultar el acceso a la información contenida en los ficheros. Esta práctica obliga a rescribir y comprobar frecuentemente las rutinas de lectura de ficheros o bien a utilizar versiones obsoletas y sin soporte técnico de los programas de partida.

Existen diversas iniciativas dirigidas a luchar contra estos inconvenientes y a facilitar la integración de diversos códigos de cálculo científico. En el programa COST D23 de la Unión Europea "A meta-laboratory for code integration in ab-initio methods"<sup>108</sup> se enmarcan algunos ejemplos dignos de mención de estas iniciativas.

Dentro del marco de esta acción COST se han desarrollado diversas interfaces entre programas de cálculo teórico. Su finalidad primera es centralizar en un único lugar todas las lecturas de ficheros propietarios de un determinado programa utilizado como punto de partida. Los datos leídos serán rescritos a continuación en un formato estándar fijo, legible por un número elevado de programas más específicos que requieran acceder a dicha información. Al fijar el formato al que se convierten los datos se elimina la necesidad de reprogramar cada uno de los programas que los leen cada vez que se

altera la forma en la que se escriben originalmente, o si se decide utilizar otro programa como punto de partida. Por el contrario, tan sólo la interfaz necesitará ser adaptada para poder convertir el nuevo formato al formato estándar. De ésta forma, todos los programas que se encuentren preparados para leer la información que necesitan a partir de los ficheros en éste formato estándar, podrán utilizar, por ejemplo, el programa MOLCOST<sup>100</sup> para obtener dicha información utilizando como punto de partida la cadena MOLCAS, sin necesidad de sufrir ninguna modificación en sí mismos independientemente de las modificaciones realizadas en dicha cadena o en sus formatos, dado que las modificaciones necesarias en las rutinas de lectura se realizan de forma única y centralizada en el código de MOLCOST. De la misma forma, este programa podría utilizar sin problemas la cadena DALTON<sup>109</sup> como punto de partida, dado que la interfaz DALCOST<sup>110</sup> convertirá sus ficheros de salida al formato común *COST* que puede ser leído sin otras modificaciones.

Un paso más allá, y también dentro de esta acción COST, se ha propuesto el uso de un formato estándar común para los ficheros de múltiples programas de cálculo teórico. El empleo de este formato común haría innecesario el uso de interfaces, agilizando enormemente la integración de todos los programas que cumplan con el estándar.

Sin embargo, la mayoría de las iniciativas comentadas se encontraban en fase de desarrollo durante la realización de esta tesis, de forma que el programa PROP ha sido adaptado a la manera tradicional a los numerosos programas y versiones que necesita para funcionar.

Del mismo modo el programa PROP ha sido adaptado para funcionar en las diferentes plataformas accesibles en las que se encuentran instalados los programas a partir de los que obtiene los datos necesarios. Esto incluye desde sistemas SGI Origin-2000 R10000 hasta plataformas IBM SP2 con procesadores Power3 y Power4, pasando por ordenadores PC con sistemas operativos LINUX, lo que permite su uso en ordenadores *personales* aislados o bien en grandes granjas de PCs.

En cualquier caso, las modificaciones concretas en el código realizadas para adaptar el programa a las distintas plataformas y programas de partida son principalmente detalles técnicos que no se analizarán con detenimiento.

### 3.3.- Cálculos de ejemplo de momentos cuadrupolares

A fin de comprobar el buen funcionamiento de las rutinas programadas se realizó un conjunto de cálculos de momentos cuadrupolares para sistemas para los que esta propiedad estaba disponible en la bibliografía. Estas pruebas nos permitieron asimismo realizar un estudio preliminar de la bondad del método (SC)<sup>2</sup> para el cálculo de propiedades eléctricas. Se ha demostrado con anterioridad que el uso del revestimiento supone una mejora notable de los valores propios de la energía SDCI.<sup>111</sup> El objetivo de estos cálculos es obtener una estimación del grado de mejora de la función de onda que se obtiene al realizar el revestimiento, para lo que se compararon los valores de momentos cuadrupolares obtenidos con la función de onda SDCI revestida y sin revestir con valores de referencia.

La forma más conveniente de realizar estas pruebas es utilizando como valores de referencia los provenientes de cálculos teóricos, pues de esta forma se evitan las posibles ambigüedades que pueden aparecer cuando se utilizan valores experimentales como referencia. Éstas pueden ocurrir tanto por los problemas técnicos que conlleva la medida experimental descritos en secciones anteriores, como por la posible importancia de los factores vibracionales o térmicos en el valor final de la propiedad, que de no incluirse en el cálculo teórico pueden dar lugar a *artefactos*. El método FCI, al proporcionar resultados exactos de la energía y función de onda de un sistema para una base dada, es el método que proporciona los valores de referencia más adecuados para este tipo de pruebas. Puede afirmarse sin ambigüedad que cuanto más cerca del valor FCI se encuentre un valor calculado con otro método teórico usando el mismo conjunto de base, tanto más exacto será este método teórico. Sin embargo, su elevado coste computacional restringe el número de sistemas estudiados a este nivel a un pequeño grupo de moléculas de pequeño tamaño. El número de sistemas para los que se han determinado las propiedades eléctricas es aún menor, y a la hora de realizar estas pruebas tan sólo se disponía del momento cuadrupolar a nivel FCI para dos moléculas: HF y BH.<sup>112</sup> Se hizo por tanto necesario recurrir a otros métodos teóricos como fuente de valores de referencia con los que comparar los valores calculados con PROP.

Probablemente los estudios de propiedades que permiten una aproximación más rigurosa y eficaz a los resultados FCI son los basados en la aplicación de los métodos de funciones de respuesta (response function) a funciones de onda Coupled Cluster. Los métodos más comunes de este tipo son los llamados Linear Response-Coupled Cluster (LR-CC).<sup>113, 114</sup> En particular los métodos LR-CC o sus equivalentes formuladas a partir de la aproximación EOM-CC (Equation of Motion-Coupled Cluster) deben basarse en funciones CC que incluyan el efecto de las triples excitaciones, tales como CCSDT o CCSD(T) para aproximarse de forma razonable a los resultados de cálculos FCI. El método CCSDT incluye los efectos de las triples excitaciones conectadas de forma rigurosa, mientras que CCSD(T) lo hace por medio de una corrección perturbacional a la energía usando las amplitudes CCSD. La anterior afirmación sobre la importancia de la inclusión de los clusters T para aproximarse a FCI puede constatarse en el trabajo antes mencionado de Halkier et al.<sup>112</sup> en el que se calcularon las propiedades eléctricas a nivel FCI de HF y BH, y en el que se realizaron también cálculos teóricos utilizando otros métodos de correlación, incluyendo cálculos MP2 - MP4 y algunas aproximaciones CC. A partir de los resultados de estos cálculos se puede concluir que los valores más próximos al resultado FCI, y por tanto de mayor calidad, son los obtenidos con el método CCSDT, seguidos de cerca por los procedentes de cálculos CCSD(T). Otros métodos CC de menor nivel teórico así como los métodos MP proporcionan valores de calidad inferior a los mencionados. Por esto se han tratado de utilizar valores procedentes de cálculos CCSDT y CCSD(T) como valores de referencia para nuestros cálculos en los sistemas para los que no existen cálculos FCI disponibles.

Por otro lado, a pesar de las posibles ambigüedades antes mencionadas, la comparación con valores experimentales del momento cuadrupolar puede proporcionarnos una visión general de la bondad de nuestros resultados, siempre y cuando se tenga presente que los valores obtenidos no son cuantitativamente comparables con los experimentales de forma directa.

En cuanto a los momentos cuadrupolares de transición, no se ha encontrado ninguna referencia en la bibliografía en la que se calculen o midan experimentalmente momentos de transición cuadrupolares asociados a excitaciones electrónicas (aunque sí rotovibracionales, cf. refs 115-116), por

lo que no se dispuso de valores de referencia con los que realizar pruebas preliminares para esta propiedad análogas a las realizadas para los momentos cuadrupolares.

Los sistemas elegidos como sistemas de prueba fueron los siguientes: N<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, CO,

CO<sub>2</sub>, CS<sub>2</sub>, HF y BH. Para los 5 primeros hay disponibles en la bibliografía resultados CCSD(T) con numerosas bases.<sup>117,63,118,65,119</sup> Para los dos últimos y de acuerdo con lo mencionado más arriba, existen resultados FCI, así como CCSDT y CCSD(T).<sup>112</sup>

Todos estos sistemas son lineales, por lo que se cumple la condición  $-2\Theta_{xx} = -2\Theta_{yy} = \Theta_{zz} = \Theta$ . Por lo tanto, bastaría con el cálculo de una componente para obtener toda la información relativa al momento cuadrupolar del sistema. Sin embargo, el cumplimiento de la igualdad anterior se ha verificado redundantemente en todos los cálculos para comprobar el buen funcionamiento del código programado. No obstante en las tablas de resultados se muestra solamente la componente zz.

En los siguientes apartados comentaremos brevemente los resultados obtenidos para cada uno de estos sistemas. En todos los casos, y a fin de hacer la comparación posible, se ha utilizado la misma geometría y conjunto de base que en los cálculos de referencia. La base utilizada ha sido por tanto la aug-cc-pVTZ de Dunning<sup>120</sup> para los primeros cinco sistemas y la aug-cc-pVDZ para HF y BH. Las geometrías coinciden con las geometrías experimentales y se resumen en la tabla 3.1. En todos los casos, excepto para el C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, los electrones de *core* se mantuvieron congelados en los cálculos de correlación.

### 3.3.1.- Molécula de N<sub>2</sub>

Los resultados obtenidos para esta molécula, resumidos en la tabla 3.2, muestran valores del momento cuadrupolar muy cercanos a los valores experimentales, situándose dentro de los límites de

Tabla 3.1. Geometrías de los sistemas de referencia.

Molécula	Geometría	Ref.
N <sub>2</sub>	R <sub>N-N</sub> = 2,0734 a <sub>0</sub>	117
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	R <sub>C-C</sub> = 2,27351 a <sub>0</sub> ; R <sub>C-H</sub> = 2,00719 a <sub>0</sub>	118
CO	R <sub>C-O</sub> = 2,1322 a <sub>0</sub>	65
CO <sub>2</sub>	R <sub>C-O</sub> = 2,19169 a <sub>0</sub>	119
CS <sub>2</sub>	R <sub>C-S</sub> = 2,93391 a <sub>0</sub>	119
HF	R <sub>H-F</sub> = 1,7329 a <sub>0</sub>	112
BH	R <sub>B-H</sub> = 2,3289 a <sub>0</sub>	112

error de éstos. El valor obtenido en el cálculo (SC)<sup>2</sup> está más próximo al valor CCSD(T) para la misma base obtenido de la bibliografía<sup>117</sup> que al valor CCSD. Este resultado, que nos aparecerá más veces en adelante, es interesante dado que, *a priori*, sería de esperar una mayor proximidad a los resultados CCSD puesto que las funciones de onda (SC)<sup>2</sup>-SR-SDCI y CCSD sólo difieren en la inclusión en este último de efectos de correlación electrónica cuya importancia a distancia de equilibrio es relativamente pequeña.<sup>121,122, 30</sup>

Si contrastamos nuestros valores de momento cuadrupolar con el mejor resultado teórico disponible podemos comprobar que el valor de momento cuadrupolar obtenido mejora cuando se utiliza la función de onda revestida, lo que indica que el revestimiento proporciona una mejora en la función de onda SDCI. El valor SR-SDCI es excepcionalmente bueno en este caso comparado con algunos de los valores experimentales, aunque en la referencia 117 se ponen en duda estos y se postula un tercer valor mucho más cercano a nuestro resultado (SC)<sup>2</sup>-SR-SDCI y a los mejores valores teóricos de referencia.

### 3.3.2.- Molécula de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>

En este caso los resultados obtenidos en nuestro cálculo, también recogidos en la tabla 3.2, no son

Método	N <sub>2</sub>	Ref	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	Ref	CO	Ref
SCF			5,4631	118	-1,5457	65
SR-SDCI	-1,0666	PROP <sup>a</sup>	5,1127	PROP <sup>a</sup>	-1,5244	PROP <sup>a</sup>
(SC) <sup>2</sup> -SR-SDCI	-1,1167	PROP <sup>a</sup>	4,9165	PROP <sup>a</sup>	-1,4888	PROP <sup>a</sup>
MP2	-1,1867	117	4,8424	118	-1,5093	65
CCSD	-1,1029	117	4,9086	118	-1,4764	65
CCSD(T)	-1,1179	117	4,8464	118	-1,4807	65
Mejor Rdo. Teor.	-1,1164	117 <sup>b</sup>	4,8587	118 <sup>c</sup>	-1,4626	65 <sup>c</sup>
Exp.	-1,09 ± 0,07	82 <sup>d</sup>	4,55 ± 0,2*	63 <sup>d</sup>	-1,44 ± 0,3*	123 <sup>d</sup>
	-1,05 ± 0,06	82 <sup>d</sup>	4,57 ± 0,1*	63 <sup>d</sup>	-1,4 ± 0,1	123 <sup>d</sup>
	-1,117 ± 0,018	117	4,66	63 <sup>d</sup>	-1,5 ± 0,7	123 <sup>d</sup>

<sup>a</sup> Este trabajo  
<sup>b</sup> CCSD(T); d-aug-cc-pV5Z  
<sup>c</sup> CCSD(T); t-aug-cc-pVQZ  
<sup>d</sup> y las referencias allí citadas  
\*(sic)

tan próximos a los experimentales como en el caso anterior, aunque se sitúan en el entorno de los mejores resultados teóricos. De acuerdo a lo expuesto con anterioridad, es con estos valores teóricos con los que debemos contrastar la bondad de nuestro método, pues han sido obtenidos con las mismas limitaciones con las que hemos obtenido nuestros resultados. Estas limitaciones, particularmente los efectos rovibracionales, parecen tener gran importancia en este sistema.

Al contrario que en el nitrógeno, en el acetileno se aprecia mayor similitud de los valores  $(SC)^2$ -SR-SDCI con CCSD que con CCSD(T). Sorprendentemente el valor MP2 es el más cercano al valor CCSD(T) de referencia. Este hecho parece ser fortuito pues no se repite en ninguno de los sistemas estudiados en este trabajo o presentes en la bibliografía.

En este caso el resultado del cálculo SDCI sin revestir está mucho más lejos de los resultados de referencia que en el caso del nitrógeno, lo que permite ver con más claridad el efecto del revestimiento en la dirección correcta.

### **3.3.3.- Molécula de CO**

Los resultados obtenidos para este sistema se resumen en la tabla 3.2. El efecto del revestimiento vuelve a manifestarse de forma importante para este sistema, pues el valor  $(SC)^2$ -SR-SDCI está mucho más cerca de los valores teóricos de referencia que el resultado SR-SDCI. Una vez más el valor  $(SC)^2$  se encuentra más cerca del obtenido con el método CCSD(T) que del valor CCSD, aunque en este caso el valor CCSD es algo más cercano al CCSD(T) que el valor  $(SC)^2$ . Por otro lado todos los valores teóricos sobrestiman en valor absoluto ligeramente los valores experimentales, aunque en este caso la gran imprecisión de éstos<sup>123</sup> hace que todos los valores calculados se encuentren dentro de los rangos de error.

### **3.3.4.- Molécula de CO<sub>2</sub>**

Los resultados de los cálculos realizados para este sistema se muestran en la tabla 3.3. Los momentos cuadrupolares obtenidos con el método  $(SC)^2$ -SR-SDCI se encuentran en buen acuerdo con

las mejores estimaciones teóricas y con los resultados experimentales. Al igual que en casos anteriores, el resultado (SC)<sup>2</sup> está más próximo a los valores CCSD(T) que el valor CCSD.

Por el contrario el valor obtenido mediante el método SR-SDCI sin revestir se encuentra muy alejado de los valores de referencia, por lo que el fuerte efecto corrector del revestimiento se pone nuevamente en evidencia.

### 3.3.5.- Molécula de CS<sub>2</sub>

En este caso los resultados obtenidos –recogidos en la tabla 3.3- no son análogos a los de los sistemas anteriores. Los valores calculados en este trabajo y los valores calculados teóricamente por otros autores presentan importantes diferencias. Sin embargo, los valores SR-SDCI y (SC)<sup>2</sup>-SR-SDCI se aproximan más a los valores experimentales disponibles que cualquiera de los otros valores teóricos. En este caso el revestimiento también aporta una mejora a la función de onda que se refleja en que el valor final de la propiedad se acerca al valor experimental tras revestir, siendo los valores así obtenidos los únicos valores teóricos disponibles que se encuentran dentro de los intervalos de error de alguna de estas medidas experimentales.

Tabla 3.3: Momento Cuadrupolar Molecular de CO<sub>2</sub> y CS<sub>2</sub> (u.a.). Base aug-cc-pVTZ

Método	CO <sub>2</sub>	Ref	CS <sub>2</sub>	Ref	
SCF	-3,8206	119	2,3059	119	
SR-SDCI	-3,4570	PROP <sup>a</sup>	2,4221	PROP <sup>a</sup>	
(SC) <sup>2</sup> -SR-SDCI	-3,1425	PROP <sup>a</sup>	2,4880	PROP <sup>a</sup>	
MP2	-3,0902	119	2,2927	119	
CCSD	-3,3010	119,117	2,3227	119	
CCSD(T)	-3,1923	119	2,2654	119	
Mejor Rdo. Teor.	-3,1689	119 <sup>b</sup>	2,3385	119 <sup>c</sup>	
Exp.		-3,19 ± 0,13	119 <sup>d</sup>	2,56 ± 0,11	119 <sup>d</sup>
		-3,18 ± 0,14	119 <sup>d</sup>	2,67 ± 0,13	119 <sup>d</sup>
				3,12 ± 0,67	119 <sup>d</sup>

<sup>a</sup> Este trabajo

<sup>b</sup> CCSD(T); t-aug-cc-pVQZ

<sup>c</sup> CCSD(T); d-aug-cc-pV5Z

<sup>d</sup> y las referencias allí citadas

Cabe destacar en este punto el hecho de que Coriani et al.,<sup>119</sup> que han calculado los valores teóricos de momento cuadrupolar para el CS<sub>2</sub> que se han usado como referencia, consideran que sus resultados para esta molécula pueden ser incorrectos, de tal forma que, al contrario que en el CO<sub>2</sub>, decidieron no profundizar en el estudio de este sistema en la referencia citada. Esto justificaría las importantes discrepancias observadas entre los diferentes métodos. Si las dificultades de los cálculos CC en este sistema estuvieran relacionadas con cierto carácter multiconfiguracional del estado fundamental debido a la presencia del azufre, un átomo del tercer periodo, los mejores resultados de los cálculos CI no estarían justificados y podrían deberse a una afortunada compensación de errores.

El uso de otras metodologías que nos puedan servir como referencias o bien de funciones de onda multirreferenciales podría ser de utilidad para aclarar el motivo de estas discrepancias.

### **3.3.6.- Molécula de HF**

Los resultados obtenidos para este sistema se han recogido en la tabla 3.4 en forma de desviaciones con respecto al resultado FCI. Como en casos anteriores los valores (SC)<sup>2</sup> se sitúan entre los valores CCSD y CCSD(T), algo más cerca de estos últimos y por tanto más próximos a FCI que los valores CCSD. Una vez más se constata que el revestimiento produce una mejora en los valores de la propiedad calculada con respecto a los valores SDCI sin revestir, a pesar de que la calidad de éstos es destacable, encontrándose más próximos a los valores FCI de referencia que los valores CCSD.

### **3.3.7.- Molécula de BH**

Los valores de momento cuadrupolar para este sistema, recogidos también en la tabla 3.4, muestran un comportamiento muy similar a los del HF. Los valores obtenidos con el método (SC)<sup>2</sup> vuelven a situarse entre los resultados CCSD y los CCSD(T), aunque esta vez están ligeramente más cerca de los valores CCSD que de los CCSD(T). El efecto beneficioso del revestimiento es de nuevo de mejora de los valores SDCI, aunque una vez más estos son de gran calidad y más cercanos a los valores de referencia que los valores CCSD.

Tabla 3.4: Momentos Cuadrupolares Moleculares Calculados para HF y BH con el conjunto de base aug-cc-pVDZ. Resultados FCI y desviación respecto de los resultados FCI ( $\Theta_{\text{modelo}} - \Theta_{\text{FCI}}$ ). Unidades Atómicas

Método	$\Theta_{zz}$ (HF)	$\Theta_{zz}$ (BH)
SCF <sup>a</sup>	0,03867	-0,29458
MP2 <sup>a</sup>	0,02399	-0,18476
MP3 <sup>a</sup>	0,00914	-0,12543
MP4 <sup>a</sup>	0,00258	-0,08610
CCSD <sup>a</sup>	0,00598	-0,01974
SR-SDCI <sup>b</sup>	0,00418	-0,01745
(SC) <sup>2</sup> -SR-SDCI <sup>b</sup>	0,00271	-0,01354
CCSD(T) <sup>a</sup>	0,00062	-0,00574
CCSDT <sup>a</sup>	0,00020	-0,00263
FCI <sup>a</sup>	1,69586	-2,40371

<sup>a</sup> Resultados procedentes de la referencia 112

<sup>b</sup> Este trabajo

### 3.3.8.- Sumario de los primeros cálculos de prueba

A modo de sumario de los resultados obtenidos para estos siete sistemas podemos resaltar los siguientes puntos:

En primer lugar los valores de momentos cuadrupolares calculados con los métodos SR-SDCI y (SC)<sup>2</sup>-SR-SDCI utilizando el programa PROP son comparables con los valores obtenidos con otros métodos teóricos así como con los valores experimentales disponibles en la bibliografía. Por otra parte, la relación entre los valores de las diferentes componentes de esta propiedad obtenidas con este programa es la esperada para sistemas con la geometría de los estudiados. Todo esto confirma el buen funcionamiento de las rutinas implementadas para el cálculo de la propiedad.

En lo que se refiere a la calidad de los resultados obtenidos con los métodos empleados hemos de resaltar que los valores (SC)<sup>2</sup> son comparables con los valores CCSD, y, en la mayoría de los casos, más cercanos a los valores CCSD(T) que a los propios valores CCSD. Este resultado es un tanto inesperado en tanto que es conocido que el método (SC)<sup>2</sup>-SR-SDCI proporciona valores de energía muy próximos a los valores CCSD.<sup>121</sup> En términos de diagramas de energía perturbacionales, la principal diferencia

entre estos dos métodos radica en que el primero de ellos no incluye las contribuciones a la energía de las cuádruples excitaciones ligadas pero tiene en cuenta algunas series de diagramas EPV (exclusión violation principle) sumadas a orden infinito. Aunque estas contribuciones EPV no tienen una gran influencia en la energía tal vez podrían ser responsables del diferente comportamiento de los dos métodos con respecto al cálculo del momento cuadrupolar.

Por otra parte los valores calculados nos permiten confirmar que el revestimiento  $(SC)^2$  produce una mejora en la función de onda SDCI no revestida, que se manifiesta en una mejora en los valores de momentos cuadrupolares obtenidos a partir de ésta. Éstos se acercan de manera significativa a los valores de referencia tras el revestimiento, ya sean éstos valores procedentes de cálculos teóricos o valores experimentales. Es digno de mención el hecho de que en el único caso en que los valores experimentales y teóricos de referencia discrepan ( $CS_2$ ) los resultados del cálculo  $(SC)^2$  se aproximan más a los experimentales.

A pesar de las limitaciones mencionadas anteriormente, la comparación de los valores teóricos con los valores experimentales ha resultado notablemente satisfactoria, aunque sería necesaria la inclusión en los valores calculados de términos que tuvieran en cuenta los factores vibracionales, térmicos, etc., para obtener valores teóricos realmente comparables con los experimentales.

Por último, cabe destacar que los valores SR-SDCI y  $(SC)^2$ -SR-SDCI, a pesar de su buen comportamiento, particularmente respecto de los valores FCI, son susceptibles de mejora mediante el uso de funciones de onda multirreferencia (MR). Esto además abre la posibilidad de aplicar estos métodos CI a sistemas cuyo estado fundamental esté determinado por más de una configuración, a sistemas alejados del equilibrio o a estados excitados, todos ellos de difícil acceso para métodos teóricos monorreferenciales. En el siguiente apartado se han resumido brevemente los resultados de un conjunto de cálculos de momento cuadrupolar obtenidos utilizando funciones de onda MR.

### 3.4.- Cálculos con funciones de onda MR

Para estudiar el efecto del uso de funciones de onda multirreferenciales en el cálculo del momento cuadrupolar se realizaron cálculos sobre algunos de los sistemas utilizados en el punto anterior (BH, CO, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>). La geometría de estos sistemas así como el tratamiento dado a los electrones de *core* en el cálculo de correlación son los mismos que en el apartado anterior. Sin embargo en este caso se han utilizado bases d-aug-cc-pVTZ. En el capítulo 5 se estudia en detalle la influencia que tiene en los valores de momento cuadrupolar el conjunto de base utilizado en su cálculo.

La elección del tipo de cálculo multirreferencia a utilizar depende del sistema en estudio. Para el sistema más pequeño (BH) se realizaron cálculos CAS (complete active space) incluyendo 4 electrones en 10 OM: todos los determinantes que se pueden generar por un espacio activo compuesto de todos los orbitales que participan en determinantes con coeficientes superiores a 0,03 en la función de onda SDCI del estado fundamental y los electrones presentes en estos orbitales. Para la molécula más grande (CO<sub>2</sub>) se realizaron cálculos MR en los que se utilizaron sólo algunos de los determinantes que se pueden generar a partir del espacio activo (8 electrones en 8 OM). El total de determinantes incluidos en la referencia fue de 9: todos aquellos con un coeficiente mayor a 0,03 en la función de onda SDCI del estado fundamental. En los casos del CO y el C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> se realizaron ambos tipos de cálculos, pues el tamaño de estos sistemas hace posible realizar ambos con comodidad. El espacio activo del CO incluyó 6 electrones en 5 OM (se tomaron 5 determinantes para el cálculo MR) mientras que en el acetileno se utilizaron 4 electrones en 4 OM (y 3 determinantes para el cálculo MR)

Los resultados obtenidos con estos espacios activos se muestran en la tabla 3.5, junto con los resultados SR-SDCI y los resultados teóricos de referencia incluidos a efecto comparativo.

Tabla 3.5. Cálculos simple referencia y multirreferencia de momentos cuadrupolares moleculares. Unidades Atómicas. Base d-aug-cc-pVTZ

Molécula	Cálculo	Función no revestida	Función revestida (SC) <sup>2</sup>
BH	SR-SDCI	-2,36625	-2,32731
	CAS-SDCI (4e 10OM)	-2,34311	-2,33457
	Referencia: FCI <sup>112</sup>		-2,33127
CO	SR-SDCI	-1,51411	-1,47920
	MR-SDCI (6e 5OM 5 determinantes)	-1,51015	-1,47761
	CAS-SDCI (6e 5OM)	-1,50538	-1,47237
	Referencia: CCSD(T) <sup>65</sup>		-1,4712
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	SR-SDCI	5,10191	4,90333
	MR-SDCI (4e 4OM 3 determinantes)	5,08800	4,90323
	CAS-SDCI (4e 4OM)	5,06653	4,89035
	Referencia: CCSD(T) <sup>118</sup>		4,8348
CO <sub>2</sub>	SR-SDCI	-3,43508	-3,10954
	MR-SDCI (8e 8OM 9 determinantes)	-3,41727	-3,16338
	Referencia: CCSD(T) <sup>119</sup>		-3,17018

Como se puede apreciar, en los cuatro casos hay una mejora de los resultados multirreferencia con respecto de los simple-referencia, tanto para la función revestida como para la función sin revestir. Además, en los sistemas en los que se han utilizado dos referencias diferentes, cuanto mayor es la referencia mejor es el resultado obtenido. Los resultados del cálculo con la función revestida siguen siendo mejores que los del cálculo con la función sin revestir en el caso MR, de forma que los resultados (SC)<sup>2</sup>-MR-SDCI (o (SC)<sup>2</sup>-CAS-SDCI) son más cercanos a los resultados de referencia que los MR-SDCI (CAS-SDCI).

Se debe destacar que en todos los casos el resultado del cálculo con la función SR revestida es de gran calidad y mejor que el del cálculo con la función MR sin revestir. Podemos apreciar esto de forma gráfica en la figura 3.1. Este hecho es muy importante, dado que los cálculos SR, aún utilizando el método de revestimiento, son mucho menos costosos computacionalmente que los cálculos MR. En la tabla 3.6 se ha recogido el número de determinantes generados para el cálculo SDCI en cada caso. Esta magnitud es indicativa del coste computacional del cálculo y crece rápidamente con el número de determinantes incluidos en la referencia. Los cálculos con revestimiento se aplican sobre matrices

de la misma dimensión que los cálculos SDCI, por lo que no suponen un aumento de estos números, siendo el coste extra del proceso de revestimiento de pequeña magnitud.

Por tanto estos cálculos preliminares indican que, en sistemas como los estudiados, en condiciones de equilibrio donde el carácter multiconfiguracional del estado fundamental es muy débil, es de todo punto preferible realizar cálculos SR con revestimiento a realizar cálculos MR sin revestimiento, tanto desde el punto de vista de la calidad de los resultados como desde el del coste de computación. Los cálculos MR con revestimiento son la opción a elegir si la obtención de valores de esta propiedad de gran calidad es crítica, pues proporcionan resultados muy cercanos a los valores de referencia. Sin

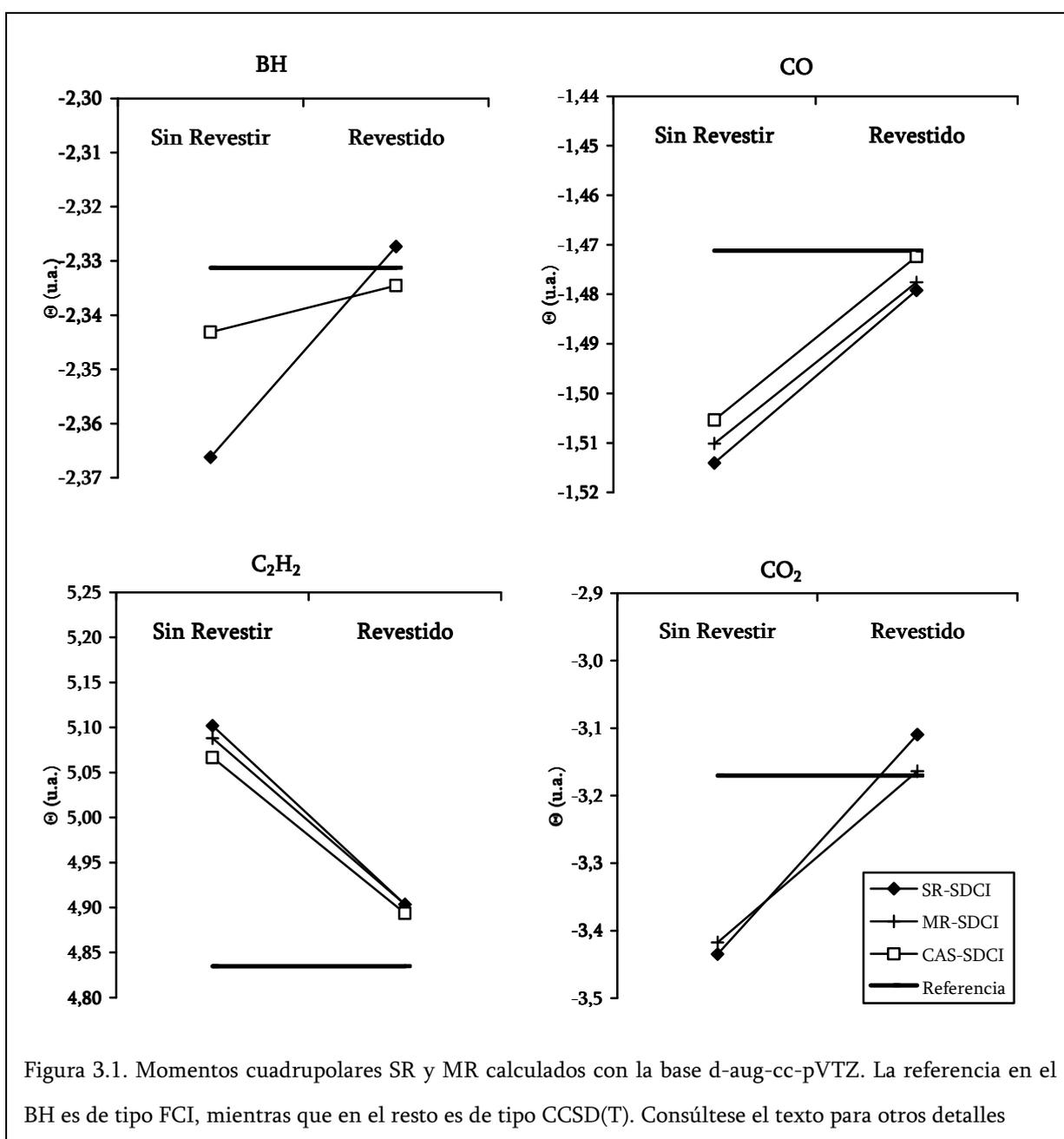


Figura 3.1. Momentos cuadrupolares SR y MR calculados con la base d-aug-cc-pVTZ. La referencia en el BH es de tipo FCI, mientras que en el resto es de tipo CCSD(T). Consúltese el texto para otros detalles

embargo, la calidad de los valores SR tras el revestimiento será suficiente para la mayoría de las aplicaciones. Por supuesto, en sistemas que se caractericen por tener un estado fundamental muy multiconfiguracional o en situaciones alejadas del equilibrio el papel de los cálculos MR será mucho más importante y las conclusiones a las que hemos llegado en este punto probablemente no serán aplicables.

Tabla 3.6. Número de determinantes generados para el cálculo SDCI SR y MR para los sistemas en estudio. Base d-aug-cc-pVTZ. Ver detalles en el texto.

	SR	MR	CAS
BH	12.243	-	323.451
CO	125.100	591.193	5.344.654
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	312.218	924.293	9.732.064
CO <sub>2</sub>	710.182	7.619.696	-

## CAPÍTULO 4

### Propiedades (SC)<sup>2</sup> consistentes con el tamaño

Llegados a este punto es necesario analizar en mayor profundidad la manera en que hemos calculado las propiedades electrónicas a partir de las expansiones tipo CI proporcionadas por el método (SC)<sup>2</sup>.

#### 4.1.- El caso Simple-Referencia

Si se representa como  $R$  a la propiedad electrónica que se desea calcular y como  $\hat{R}$  a su operador monoeléctrico asociado, se puede escribir, para la función de onda FCI correspondiente al estado para el que se esté calculando la propiedad:

$$R = R_{00} + \Delta R$$

$$\text{donde } R_{00} = \langle \Psi_0 | \hat{R} | \Psi_0 \rangle \text{ y}$$

$$\Delta R = \langle \Psi | \hat{R} - R_{00} | \Psi \rangle / \langle \Psi | \Psi \rangle$$

Se puede tomar  $|\Psi\rangle$  normalizada de forma que el denominador en esta última ecuación sea la unidad. En ese caso, y siguiendo la nomenclatura de la teoría de los hamiltonianos intermediarios,<sup>23, 24</sup> se puede escribir:

$$1 = c_0^2 + \sum_{i \in S_i} c_i^2 + \sum_{\alpha \in S_E} c_\alpha^2$$

donde se ha considerado el caso más sencillo en el que el espacio principal coincide con la función  $\phi_0$ . Aplicando esta expresión,  $\Delta R$  puede describirse como:

$$\Delta R = \left\langle c_0 \phi_0 + \sum_{i \in S_i} c_i \phi_i + \sum_{\alpha \in S_E} c_\alpha \phi_\alpha \left| \hat{R} - R_{00} \right| c_0 \phi_0 + \sum_{i \in S_i} c_i \phi_i + \sum_{\alpha \in S_E} c_\alpha \phi_\alpha \right\rangle$$

El valor de  $R$  FCI obtenido de esta forma es lógicamente consistente con el tamaño y extensivo. Supóngase que el método (SC)<sup>2</sup> es capaz efectivamente de conseguir proyectar la función de onda exacta FCI en el espacio modelo como se pretende hacer con los modelos de Hamiltonianos efectivos. Puesto que el vector (SC)<sup>2</sup>, que representaremos por  $|\tilde{\Psi}\rangle$ , se obtiene de una diagonalización de valores propios estará normalizado a un espacio truncado –el espacio modelo–, de forma que podría pensarse que:

$$\Delta \tilde{R} = \left\langle \tilde{c}_0 \phi_0 + \sum_{i \in S_i} \tilde{c}_i \phi_i \left| \hat{R} - R_{00} \right| \tilde{c}_0 \phi_0 + \sum_{i \in S_i} \tilde{c}_i \phi_i \right\rangle$$

proporciona  $\Delta R$  de FCI cumpliéndose al mismo tiempo que

$$1 = \tilde{c}_0^2 + \sum_{i \in S_i} \tilde{c}_i^2$$

Sin embargo resulta evidente al comparar las ecuaciones que conseguir calcular los coeficientes proyectados exactos (los coeficientes FCI del espacio modelo) y satisfacer simultáneamente ambas condiciones de normalización es imposible, de forma que el denominador utilizado en el cálculo de  $\Delta \tilde{R}$  debe ser diferente de la unidad, y por tanto, la función  $|\tilde{\Psi}\rangle$  estará en cierto modo no normalizada. En adelante se hará referencia a la función (SC)<sup>2</sup> no normalizada como  $|\tilde{\Psi}'\rangle$ . En los apartados anteriores se ha utilizado la función de onda normalizada, de forma que es de esperar que

los resultados de las propiedades electrónicas calculadas con ella no sean correctos. Si bien no parece previsible que el error introducido por esta asunción sea de gran magnitud, sí que será de importancia suficiente como para que se aprecie una pérdida de la consistencia con el tamaño de los valores obtenidos. En consecuencia debe modificarse el proceso de cálculo de las propiedades electrónicas de forma que contemple el hecho de que la función de onda no está normalizada si se desea obtener un valor consistente con el tamaño de las mismas.

Puesto que la función de onda no está normalizada la expresión de  $\Delta\tilde{R}$  deberá escribirse como:

$$\Delta\tilde{R} = \frac{\left\langle \sum_{r \in S_M} \tilde{c}_r \phi_r \left| \hat{R} - R_{00} \right| \sum_{s \in S_M} \tilde{c}_s \phi_s \right\rangle}{\tilde{c}_0^2 + \sum_{i \in S_i} \tilde{c}_i^2} = \frac{\sum_{r,s \in S_M} \tilde{c}_r \tilde{c}_s \langle \phi_r | \hat{R} - R_{00} | \phi_s \rangle}{\tilde{c}_0^2 (1 + \sum_{i \in S_i} \tilde{c}_i'^2)}$$

donde los índices r y s, al correr sobre el espacio modelo completo, incluida  $|\phi_0\rangle$ , pueden valer 0 y la prima en los coeficientes denota que corresponden a la función de onda denormalizada de forma que satisfaga la normalización intermedia  $\langle \tilde{\Psi}' | \phi_0 \rangle = 1$ . Si se realiza una expansión en serie de  $(1 + \sum_i \tilde{c}_i'^2)^{-1}$  y se trunca en el segundo término se puede reescribir la última ecuación como:

$$\Delta\tilde{R} \approx \frac{\sum_{r,s \in S_M} \tilde{c}_r \tilde{c}_s \langle \phi_r | \hat{R} - R_{00} | \phi_s \rangle}{\tilde{c}_0^2} (1 - \sum_i \tilde{c}_i'^2)$$

Se puede observar que en esta expresión se están sustrayendo términos de efectos de perturbación de orden quinto y superiores que incluyen productos de cuatro coeficientes. Éstos cancelan términos entre determinantes del espacio exterior que en realidad no están presentes en el cálculo de  $\langle \tilde{\Psi}' | \hat{R} - R_{00} | \tilde{\Psi}' \rangle$ , dado que la función de onda se expande solamente en el espacio modelo. En otras palabras: se están compensando efectos que causan falta de consistencia con el tamaño en el cálculo de la propiedad que en realidad no están presentes, de forma que las propias compensaciones se convierten en fuente de falta de consistencia con el tamaño. No considerar el término  $\sum_i \tilde{c}_i'^2$  y sucesivos es la forma más sencilla de evitar la inclusión de estos términos de corrección innecesarios y

por tanto evitar la pérdida de la consistencia con el tamaño, de forma que la expresión de  $\Delta\tilde{R}$  que resulta es:

$$\Delta\tilde{R} = \frac{\langle \Psi | \hat{R} - R_{00} | \Psi \rangle}{\tilde{c}_0^2}, \text{ y}$$

$$\tilde{R} = R_{00} + \Delta\tilde{R} = R_{00} + \frac{\langle \Psi | \hat{R} - R_{00} | \Psi \rangle}{\tilde{c}_0^2} = R_{00} + \frac{R^{CI} - R_{00}}{\tilde{c}_0^2}$$

Mediante la aplicación de este procedimiento se pueden obtener valores propios de la propiedad R consistentes con el tamaño a partir de una función (SC)<sup>2</sup>-SR-SDCI.  $R^{CI}$  coincide con el valor de la propiedad calculado suponiendo que la función está normalizada y, puesto que el valor de R consistente con el tamaño se obtiene a partir de este valor  $R^{CI}$ , en los siguientes apartados en los que aparecen ambas propiedades nos referiremos con frecuencia al valor  $\tilde{R}$  como resultado (SC)<sup>2</sup>-SR-SDCI *corregido* y a  $R^{CI} = \langle \tilde{\Psi} | R | \tilde{\Psi} \rangle$  como valor sin corregir.

#### 4.2.- El caso Multi-Referencia

Como se estableció en un punto anterior, el revestimiento (SC)<sup>2</sup> puede ser aplicado a cualquier espacio CI MR, independientemente de que se trate de un CAS, de un subconjunto de un CAS o de una selección de determinantes.<sup>24,124</sup> Para permitir el cálculo de propiedades consistentes con el tamaño utilizando estos espacios MR se hace necesario generalizar la expresión de  $\tilde{R}$  obtenida para el caso SR. Para ello rescribiremos la expresión obtenida como:

$$\tilde{R} = R^{CI} \left( \frac{1}{\tilde{c}_0^2} \right) + R_{00} \left( 1 - \frac{1}{\tilde{c}_0^2} \right)$$

Nótese que en el caso SR el valor  $R_{00}$  coincide con el valor de la propiedad calculado a nivel SCF. Por otro lado, puesto que, como se vio en el punto anterior,  $\tilde{c}_i' = \tilde{c}_i / \tilde{c}_0$ , es evidente que el cociente entre las normas de la función de onda normalizada y su correspondiente forma denormalizada será:

$$a_0 = \frac{\|\tilde{\Psi}'\|}{\|\tilde{\Psi}\|} = \frac{1}{\tilde{c}_0^2}, \text{ y por tanto}$$

$$\tilde{R} = R^{CI} a_0 + R_{00}^{SCF} (1 - a_0)$$

Si se estuviera estudiando un estado  $m$  que requiriera de un espacio principal MR para ser descrito correctamente, se tendría, en el espacio modelo, la siguiente expresión para la función:

$$|\tilde{\Psi}^m\rangle = \sum_{I \in MR_m} \tilde{C}_I^m \Psi_I + \sum_{i \in S_i} \tilde{c}_i^m \Psi_i$$

En el caso de que  $|\tilde{\Psi}^m\rangle$  se hubiera calculado mediante el empleo del método MR-(SC)<sup>2</sup> mencionado en el apartado 1.7, resultaría relativamente simple generalizar la expresión de  $a_0$ , de forma que se podría escribir

$$a_0 \approx \frac{1}{\sum_{I \in MR_m} (\tilde{C}_I^m)^2}$$

y reemplazar  $R_{00}^{SCF}$  por  $R_{mm}^{MR}$ , de forma que

$$\tilde{R}_m = R_m^{CI} a_0 + R_{mm}^{MR} (1 - a_0)$$

donde  $R_m^{CI} = \langle \tilde{\Psi}^m | \hat{R} | \tilde{\Psi}^m \rangle$  y  $R_{mm}^{MR} = \langle \Psi_m^{MR} | \hat{R} | \Psi_m^{MR} \rangle$ . Ésta última cantidad, que sustituye al valor de la propiedad SCF que se utilizaba en el caso SR necesita ser calculada en un cálculo independiente que, al ser realizado únicamente sobre el espacio de determinantes incluidos en la referencia, no es costoso computacionalmente, si bien requiere de un cálculo diferente para cada estado descrito por la referencia MR cada vez que cambia ésta.

Sin embargo, en este trabajo no se ha utilizado la aproximación MR-(SC)<sup>2</sup>, sino una aproximación más sencilla en la que se emplea el revestimiento mono-estado SR-(SC)<sup>2</sup> sobre espacios de determinantes MR-SDCI. En los siguientes apartados utilizaremos estas expresiones para realizar cálculos de propiedades utilizando la aproximación más sencilla. A pesar de que las expresiones deducidas hasta aquí no son estrictamente validas más que para el caso MR-(SC)<sup>2</sup>, es de esperar que su aplicación al caso SR-(SC)<sup>2</sup>-MR-SDCI no dé lugar a errores de gran magnitud, extremo que comprobaremos a continuación.

### **4.3.- Tests de consistencia con el tamaño (*size-consistency*) en propiedades calculadas con funciones de onda (SC)<sup>2</sup>-SDCI**

A fin de comprobar la validez de las correcciones presentadas en el apartado anterior, a continuación se expone un conjunto de sencillos tests cuya finalidad es verificar que estos procedimientos de corrección proporcionan valores de propiedades electrónicas (SC)<sup>2</sup> consistentes con el tamaño (*size-consistent*). Cada uno de estos tests consiste en un conjunto de cálculos de propiedades sobre tres sistemas, uno de los cuales, denominado supersistema, consiste en la suma de los otros dos. En adelante se denominará Sistema-1 y Sistema-2 a los sistemas separados y Sistema-3 al supersistema formado por el cálculo simultáneo de los dos primeros. Comparando el valor de las propiedades electrónicas calculadas para el supersistema con la suma de los valores de las propiedades calculadas para los otros dos sistemas podemos determinar de forma sencilla si el cálculo realizado es *size-consistent*.

Se ha dividido este punto en tres subapartados principales. En un primer apartado se muestran los resultados de varios tests en los que se usaron funciones de onda monorreferenciales y se calcularon propiedades electrónicas del estado fundamental: momentos dipolares y momentos cuadrupolares. En un segundo apartado se muestran los resultados de tests realizados con funciones de onda multirreferenciales y en los que también se calcularon únicamente propiedades electrónicas del estado fundamental. Por último, en el tercer apartado se muestran los resultados de cálculos de propiedades eléctricas tanto del estado fundamental como de estados excitados obtenidos con funciones de onda multirreferenciales.

#### **4.3.1- Propiedades del Estado Fundamental – SR**

##### ***4.3.1.1.- Detalles computacionales***

Para este apartado se han realizado tres tests. En el primero de ellos se calculó el momento cuadrupolar del acetileno, que es el primer momento eléctrico distinto de 0 de esta molécula. El

Sistema-1 es la molécula de acetileno dispuesta en su geometría experimental<sup>118</sup> ( $R_{(C-C)}$  2.27351 a<sub>0</sub>;  $R_{(C-H)}$  2.00719 a<sub>0</sub>). El Sistema-2 consiste en dos átomos de Be separados entre sí 600 unidades atómicas. Por último el supersistema (Sistema-3) consiste en la suma de los anteriores colocados de forma que los centros de masas de ambos sistemas coincidan y todos los átomos se encuentren sobre el mismo eje. Para los cálculos sobre los tres sistemas se han utilizado bases de ANOs 3s2p1d/2s1p,<sup>125</sup> lo que supone un total de 66 orbitales moleculares, 11 de los cuales están doblemente ocupados, para el sistema mayor.

En el segundo y tercer test se calcularon respectivamente los momentos dipolar y cuadrupolar del SiO. En el Sistema-1 el SiO se dispone en su geometría experimental de equilibrio, con una distancia de enlace de 1,509739 Å.<sup>126</sup> Por su parte el Sistema-2 se compone de dos átomos de He separados entre sí 400 Å, mientras que el supersistema está construido de forma que los centros de masas de los dos sistemas que lo componen coincidan y que todos los átomos se encuentren sobre el mismo eje. Se utilizaron bases aug-cc-pVTZ<sup>120</sup> para los átomos de Si y O y bases de ANOs 2s para los átomos de He, lo que supuso un total de 132 OM, 11 de ellos doblemente ocupados, para el supersistema.

Todos los electrones, incluidos los de *core*, han sido correlacionados en todos los cálculos de correlación de los tres tests indicados en este apartado. Por otra parte el momento cuadrupolar ha sido calculado en todos los casos con respecto al centro de masas y se muestra en su forma sin traza (*traceless*). Como se indica en un punto anterior, en este tipo de sistemas, lineales y situados sobre el eje z, las tres componentes del momento cuadrupolar están relacionadas entre sí de forma que  $\Theta_{zz} = -2\Theta_{xx} = -2\Theta_{yy}$ , por lo que en las tablas de resultados sólo se indica la componente zz.

#### **4.3.1.2.- Resultados**

En la tabla 4.1 se recogen los valores de energía obtenidos para los tres sistemas de los diferentes tests mediante los métodos SCF, SR-SDCI y (SC)<sup>2</sup>-SR-SDCI, así como la suma de los valores de los dos primeros. Los valores SCF, siempre *size-consistent*, sólo se muestran a efectos de comprobar que en efecto la energía del supersistema es suma de las de los sistemas independientes. Las desviaciones de la

Tabla 4.1.- Tests de consistencia con el tamaño para la energía del estado fundamental. Cálculos SR. Todos los valores en unidades atómicas. Véase el texto para una descripción detallada de los sistemas estudiados. SC es la abreviatura de *Size-Consistent*, Consistente con el Tamaño.

<b>TEST 1</b>	<b>E<sub>C2H2</sub></b>	<b>E<sub>Be2</sub></b>	<b>E<sub>suma</sub></b>	<b>E<sub>supersistema</sub></b>	<b>¿SC?</b>
SCF	-76,837448	-29,145673	-105,983121	-105,983121	S
SR-SDCI	-77,085396	-29,230484	-106,315880	-106,285518	N
(SC) <sup>2</sup> -SR-SDCI	-77,101234	-29,232995	-106,334228 <sub>7</sub>	-106,334228 <sub>6</sub>	S
<b>TEST 2-3</b>	<b>E<sub>SiO</sub></b>	<b>E<sub>2He</sub></b>	<b>E<sub>suma</sub></b>	<b>E<sub>supersistema</sub></b>	<b>¿SC?</b>
SCF	-363,841407	-5,723118	-369,564525	-369,564519	S
SR-SDCI	-364,226053	-5,755569	-369,981622	-369,975891	N
(SC) <sup>2</sup> -SR-SDCI	-364,257197	-5,755710	-370,012906 <sub>6</sub>	-370,012906 <sub>4</sub>	S

consistencia con el tamaño de los resultados SCF proporcionan información sobre la precisión de los cálculos. Como podemos apreciar, tanto las energías SCF como las obtenidas con el método CI revestido son *size-consistent*, pues los valores de energía del supersistema y la suma de las energías de los sistemas independientes coinciden. Por el contrario el método SDCI no revestido proporciona valores de energía que no son consistentes con el tamaño. Este comportamiento para las energías es el esperado para estos métodos de acuerdo con lo expuesto en las secciones 1.4 a 1.7 respecto de la naturaleza de los métodos CI y los métodos de revestimiento.

Los resultados obtenidos para las propiedades eléctricas calculadas mediante los mismos métodos se exponen en la tabla 4.2. En ésta se muestran los resultados obtenidos al sumar los valores de los sistemas independientes así como los obtenidos para el supersistema, junto con una última columna que indica el error de consistencia con el tamaño, calculado como la diferencia entre los valores mostrados en las dos primeras columnas. Puesto que tanto el momento dipolar como el momento cuadrupolar en su forma *traceless* de los Sistemas-2 de los tres test son nulos, el valor de la propiedad reflejado en la primera columna de la tabla debe coincidir con el de las moléculas de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> o SiO en cada caso.

Los resultados obtenidos nos indican que el comportamiento apreciado para las energías no se repite para las diferentes propiedades eléctricas ya que ni los valores SDCI ni los obtenidos tras el

Tabla 4.2.- Tests de consistencia con el tamaño para las propiedades eléctricas del estado fundamental. Cálculos SR. Todos los valores en unidades atómicas. Véase el texto para una descripción detallada de los sistemas 1-3 para cada test.

	Sistema 1 + Sistema 2	Supersistema	Error S-C (módulo)
Be --- C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> --- Be, $\Theta_{zz}$			
SR-SDCI	5,1622	5,2295	0,0673
(SC) <sup>2</sup> -SR-SDCI	5,0072	5,0952	0,0880
SR-SDCI <i>corregido</i>	5,1104	5,1563	0,0459
(SC) <sup>2</sup> -SR-SDCI <i>corregido</i>	4,9260	4,9261	0,0001
He --- SiO --- He, $\mu_z$			
SR-SDCI	1,3110	1,3197	0,0087
(SC) <sup>2</sup> -SR-SDCI	1,1585	1,1608	0,0023
SR-SDCI <i>corregido</i>	1,2953	1,3043	0,0090
(SC) <sup>2</sup> -SR-SDCI <i>corregido</i>	1,1124	1,1124	0,0000
He --- SiO --- He, $\Theta_{zz}$			
SR-SDCI	-3,4610	-3,4857	0,0246
(SC) <sup>2</sup> -SR-SDCI	-3,0027	-3,0094	0,0067
SR-SDCI <i>corregido</i>	-3,4168	-3,4423	0,0255
(SC) <sup>2</sup> -SR-SDCI <i>corregido</i>	-2,8686	-2,8687	0,0001

revestimiento *sin corregir* son consistentes con el tamaño, es decir, tanto el momento dipolar como los momentos cuadrupolares de los supersistemas son diferentes a los obtenidos al sumar los valores calculados para los sistemas aislados. Para obtener resultados *size-consistent* es necesario renormalizar los valores obtenidos en estos cálculos de acuerdo a lo expuesto en el apartado anterior. A modo de ejemplo, los valores de  $c_0$  utilizados para corregir los resultados del primer test son los siguientes:  $c_0^{\text{SR-SDCI}}(\text{C}_2\text{H}_2) = 0,94975$ ;  $c_0^{(\text{SC})^2\text{-SR-SDCI}}(\text{C}_2\text{H}_2) = 0,94140$ ;  $c_0^{\text{SR-SDCI}}(\text{supersistema}) = 0,92117$ ;  $c_0^{(\text{SC})^2\text{-SR-SDCI}}(\text{supersistema}) = 0,87353$ . Los valores corregidos, tanto para los valores (SC)<sup>2</sup>-SDCI como para los valores obtenidos con la función sin revestir se recogen también en la tabla 4.2.

Como era de esperar, la aplicación de la corrección a los cálculos SDCI da lugar a resultados que no presentan un comportamiento uniforme, disminuyendo el error de *size-consistency* en el primer test y aumentando en los dos siguientes, pero proporcionando en todos los casos valores no consistentes con el tamaño, lo que permite verificar que la aplicación de las correcciones está injustificada para

este método. Por su parte los valores obtenidos al corregir los resultados (SC)<sup>2</sup>-SR-SDCI son *size-consistent* en todos los tests, puesto que las propiedades calculadas para los supersistemas coinciden con la suma de los valores de las propiedades de los sistemas que los componen. El error máximo de *size-consistency* obtenido es de 0,0001 u.a., lo cual está en el límite de la precisión de los cálculos realizados.

La importancia del uso de la corrección para el cálculo de propiedades eléctricas se pone de manifiesto particularmente en el primer test, en el que el valor (SC)<sup>2</sup> no corregido de momento cuadrupolar presenta un error de *size-consistency* mayor que el que presenta el método SR-SDCI, a pesar de que las energías (SC)<sup>2</sup> son claramente consistentes con el tamaño mientras que las energías SR-SDCI no lo son. Es por tanto evidente que el cálculo de propiedades eléctricas a nivel (SC)<sup>2</sup> debe realizarse aplicando la corrección propuesta, pudiendo resultar incluso en un empeoramiento de los resultados con respecto a los obtenidos con el método sin revestir en caso de no hacerse de esta manera.

#### **4.3.2.- Propiedades del Estado Fundamental – MR**

##### ***4.3.2.1.- Detalles computacionales***

Al contrario que en el apartado anterior en este apartado se realizaron cuatro tests sobre diferentes propiedades moleculares, utilizando en este caso funciones de onda MR-CI. En el primero de ellos el sistema principal fue la molécula de cloro, para la que se calculó su momento cuadrupolar. La geometría utilizada es la experimental de equilibrio ( $R = 3,75639$  u.a.)<sup>127</sup>, y el conjunto de base escogido el d-aug-cc-pVTZ de Dunning.<sup>120</sup> El espacio activo seleccionado para realizar el cálculo multirreferencial incluye dos orbitales moleculares y dos electrones, y sólo dos determinantes, el fundamental y el resultado de la doble excitación (HOMO)<sup>-2</sup> → (LUMO)<sup>+2</sup>. Como Sistema-2 se utilizó aquél compuesto por dos átomos de helio separados 100 Å, para el que se calcularon las propiedades eléctricas utilizando la base de ANOs 2s y una sola referencia. En el supersistema, el Sistema-1 y el Sistema-2 se disponen centrados en el mismo punto y con todos sus átomos alineados. Dado que la

distancia entre ambos subsistemas es muy elevada y la base del Sistema-2 muy pequeña, los orbitales moleculares del supersistema se encuentran muy localizados. Esto facilitó enormemente la selección del espacio activo del supersistema de forma que los determinantes incluidos en la referencia fueran equivalentes a los que formaron parte de la referencia del Sistema-1, puesto que el Sistema-2 fue calculado SR. Esto quiere decir que se incluyeron dos OM y dos electrones en el espacio activo, y que en el cálculo se emplearon dos referencias, el estado fundamental y el determinante resultante de la doble excitación desde el HOMO hasta el LUMO del cloro. El número total de orbitales empleado en el cálculo del supersistema ascendió a 136: 18 inactivos, 2 activos y 116 virtuales. Todos los electrones fueron correlacionados.

En el segundo test el Sistema-1 y el Sistema-2 fueron idénticos, utilizándose la molécula de cloro en su geometría experimental en ambos, calculándose el momento cuadrupolar con una base de ANOs  $4s3p2d1f$ <sup>125</sup> y manteniéndose congelados los electrones de *core* en la fase post-SCF. En el supersistema se dispusieron las dos moléculas de cloro con todos los átomos sobre el mismo eje, y con sus centros de masas separados 400 Å. El espacio activo escogido para los dos sistemas independientes fue el mismo que se ha descrito para el Cl<sub>2</sub> en el primer test de este apartado. Por su parte, el espacio activo del supersistema es el resultado de combinar los espacios activos de los dos primeros sistemas, por lo que incluye 4OM, 4 electrones y 3 referencias: el determinante fundamental y los determinantes definidos por la doble excitación HOMO-LUMO de cada molécula de cloro. En consecuencia el cálculo del supersistema incluye 4 OM congelados, 28 OM inactivos, 4 OM activos y 84 OM virtuales.

El tercer y cuarto test se realizaron de nuevo sobre el SiO, y se emplearon los mismos tres sistemas que se describen en el apartado anterior, estudiándose respectivamente el momento dipolar y el momento cuadrupolar en el primer y el segundo tests. El espacio activo empleado en el sistema principal (SiO) incluye 4 electrones en 4 OM, y 5 determinantes: el determinante fundamental y los 4 determinantes con los coeficientes más importantes en el primer estado excitado del SiO. El espacio

activo del supersistema incluye los mismos determinantes que el del sistema principal. El número total de OM del supersistema es de 132, 9 de ellos inactivos, 4 activos y 119 virtuales.

Como en el apartado anterior, se han calculado los momentos cuadrupolares en su forma sin traza y respecto del centro de masas. Sin embargo en el caso del segundo test ( $Cl_2 + Cl_2$ ) el valor del momento cuadrupolar nuclear del sistema es muy elevado, y el error asociado es también de gran magnitud. Por este motivo en este test se emplea la forma con traza del momento cuadrupolar electrónico, y se muestra una de sus componentes  $-Q_{xx}$  en las tablas de resultados.

#### 4.3.2.2.- Resultados

En la tabla 4.3 se muestran los valores de energía obtenidos para todos los sistemas estudiados en los diferentes tests con los métodos SCF, MR-SDCI y  $(SC)^2$ -MR-SDCI. Como podemos ver el comportamiento es análogo al observado en el apartado anterior para los cálculos SR. Los valores SCF son consistentes con el tamaño ( $E_{suma} = E_{supersistema}$ ), lo que confirma que los supersistemas son efectivamente suma de los sistemas independientes, los valores MR-SDCI sin revestir no son *size-*

Tabla 4.3.- Tests de consistencia con el tamaño para la energía del estado fundamental. Cálculos MR. Todos los valores en unidades atómicas. Véase el texto para una descripción detallada de los sistemas estudiados					
<b>TEST 1</b>	<b><math>E_{Cl_2}</math></b>	<b><math>E_{2He}</math></b>	<b><math>E_{suma}</math></b>	<b><math>E_{supersistema}</math></b>	<b>¿SC?</b>
SCF	-919,000246	-5,723112	-924,723358	-924,723358	S
MR-SDCI	-919,438509	-5,755569	-925,193654	-925,187426	N
$(SC)^2$ -MR-SDCI	-919,484018	-5,755604	-925,239622	-925,239613	S
<b>TEST 2</b>	<b><math>E_{Cl_2}</math></b>		<b><math>E_{suma}</math></b>	<b><math>E_{supersistema}</math></b>	<b>¿SC?</b>
SCF	-919,00248		-1838,004961	-1838,004961	S
MR-SDCI	-919,37552		-1838,751031	-1838,676369	N
$(SC)^2$ -MR-SDCI	-919,410135		-1838,820150	-1838,817509	?
<b>TEST 3-4</b>	<b><math>E_{SiO}</math></b>	<b><math>E_{2He}</math></b>	<b><math>E_{suma}</math></b>	<b><math>E_{supersistema}</math></b>	<b>¿SC?</b>
SCF	-363,841407	-5,723118	-369,564525	-369,564519	S
MR-SDCI	-364,229236	-5,755569	-369,984805	-369,978936	N
$(SC)^2$ -MR-SDCI	-364,261292	-5,755710	-370,017002	-370,016991	S

*consistent*, y los valores obtenidos al revestir con el método (SC)<sup>2</sup> vuelven a ser consistentes con el tamaño, aunque, por término general, presentan un grado de consistencia menor que el observado en los casos anteriores.

Llama la atención el hecho de que los valores (SC)<sup>2</sup>-MR-SDCI del test 2 (Cl<sub>2</sub>-Cl<sub>2</sub>) son sólo consistentes con el tamaño hasta una precisión de 0,003 u.a., muy por debajo de lo apreciado en otros sistemas. Como se menciona en el capítulo primero, el método (SC)<sup>2</sup> puede considerarse una generalización de la serie de aproximaciones CEPA(1), CEPA(2), etc. Por este motivo comparte con estas aproximaciones la característica de no ser invariante a las rotaciones de los orbitales moleculares ocupados.<sup>128</sup> Por ello sólo proporciona valores de la energía estrictamente *size-consistent* cuando se utilizan OM localizados en los fragmentos separados al realizar el cálculo. Los resultados mostrados para este sistema en la tabla 4.3 corresponden a cálculos realizados en el grupo de simetría C<sub>2v</sub>, en el que el grado de localización de los orbitales en cada molécula dentro del supersistema es moderadamente alto. Para comprobar que la falta de consistencia con el tamaño se debe a la no invarianza con la rotación del método (SC)<sup>2</sup>, se realizaron también cálculos en el grupo de simetría D<sub>2h</sub>, que, por imponer la simetría de inversión respecto al origen, obliga a los orbitales del supersistema a estar deslocalizados en las dos moléculas de cloro a pesar de la distancia entre ellas. Como era de esperar el grado de consistencia con el tamaño disminuyó (el error aumentó), pues la diferencia entre la suma de las energías de los sistemas independientes (1838,8203 u.a.) y la del supersistema (1838,8135 u.a.) aumentó con respecto al caso C<sub>2v</sub>, confirmando que la no invarianza a la rotación del método de revestimiento es la causante del error de consistencia observado y que sólo el uso de orbitales localizados nos permitiría obtener valores estrictamente *size-consistent*. Este efecto se ha de tener en cuenta a la hora de analizar los resultados de los tests de propiedades, ya que los valores que se obtengan para las propiedades calculadas con el método (SC)<sup>2</sup>, aun después de la aplicación de cualquier tipo de corrección para conseguir la *size-consistency*, no presentarán una consistencia con el tamaño mayor que la que presenta la energía, y que por tanto el efecto esperado de la corrección en el test 2 será sólo el de disminuir el error de *size-consistency*.

Los valores de propiedades calculados para los 4 tests presentados se muestran en la tabla 4.4, análoga a la tabla 4.2, que incluye los valores MR-SDCI y (SC)<sup>2</sup>-MR-SDCI obtenidos antes y después de aplicarles la corrección descrita en el apartado anterior. Aunque los sistemas auxiliares (He---He) se han calculado con funciones SR, no ha sido necesario corregir los valores de sus propiedades, pues tanto el momento dipolar como el momento cuadrupolar *traceless* de estos sistemas es nulo. En caso de que se estudiaran otras propiedades, como por ejemplo el momento cuadrupolar con traza, se deberían corregir los valores obtenidos para los sistemas auxiliares del mismo modo que se corrigieron en el apartado anterior para el caso SR. Estos valores así corregidos se sumarían a los valores

	Sistema 1 + Sistema 2	Sistema 3	Error S-C (módulo)
Tabla 4.4.- Tests de consistencia con el tamaño para las propiedades eléctricas del estado fundamental. Cálculos MR. Todos los valores en unidades atómicas. Véase el texto para una descripción detallada de los sistemas de cada test.			
He --- Cl <sub>2</sub> --- He, $\Theta_{zz}$			
MR-SDCI	2,2500	2,2495	0,0005
(SC) <sup>2</sup> -MR-SDCI	2,2713	2,2709	0,0005
MR-SDCI <i>corregido</i>	2,2530	2,2526	0,0005
(SC) <sup>2</sup> -MR-SDCI <i>corregido</i>	2,2789	2,2788	0,0002
Cl <sub>2</sub> --- Cl <sub>2</sub> , $Q_{xx}$			
MR-SDCI	-38,5508	-38,4954	0,0553
(SC) <sup>2</sup> -MR-SDCI	-38,6106	-38,5804	0,0303
MR-SDCI <i>corregido</i>	-38,5684	-38,5144	0,0540
(SC) <sup>2</sup> -MR-SDCI <i>corregido</i>	-38,6425	-38,6390	0,0035
He --- SiO --- He, $\mu_z$			
MR-SDCI	1,2861	1,2931	0,0069
(SC) <sup>2</sup> -MR-SDCI	1,2103	1,2125	0,0022
MR-SDCI <i>corregido</i>	1,2674	1,2744	0,0070
(SC) <sup>2</sup> -MR-SDCI <i>corregido</i>	1,1727	1,1731	0,0004
He --- SiO --- He, $\Theta_{zz}$			
MR-SDCI	-3,3606	-3,3857	0,0251
(SC) <sup>2</sup> -MR-SDCI	-3,0060	-3,0138	0,0078
MR-SDCI <i>corregido</i>	-3,3048	-3,3305	0,0257
(SC) <sup>2</sup> -MR-SDCI <i>corregido</i>	-2,8748	-2,8762	0,0014

corregidos para el sistema principal para compararlos con los valores obtenidos para el supersistema y a su vez corregidos de la misma forma.

El comportamiento general de los valores obtenidos es análogo al observado en la sección anterior para los cálculos SR. Los valores calculados con el método MR-SDCI sin revestir no son consistentes con el tamaño, y aplicar sobre ellos las correcciones no hace que pasen a serlo. Más aún, la aplicación de las correcciones a estos valores tiene efectos dispares, aumentando ligeramente el error de *size-consistency* en algunos casos y disminuyéndolo en otros. Por su parte los valores (SC)<sup>2</sup>-MR-SDCI no corregidos muestran una apreciable falta de consistencia con el tamaño, al igual que lo hacían en el caso SR, de forma que el error de *size-consistency* es comparable en algunos casos al de los cálculos MR-SDCI sin revestir. Al aplicar la corrección a estos valores (SC)<sup>2</sup>, y a pesar del carácter menos riguroso de la aplicabilidad de las expresiones deducidas a este caso que para el caso SR-(SC)<sup>2</sup>, se observa una importante disminución del error de *size-consistency*, de forma que podemos afirmar que las propiedades así obtenidas son consistentes con el tamaño hasta el límite de la precisión de los cálculos realizados.

Tan solo en el test 2 (Cl<sub>2</sub> – Cl<sub>2</sub>) se observa un error de *size-consistency* de cierta magnitud para los cálculos (SC)<sup>2</sup>-MR-SDCI *corregidos*. Éste era esperado en base a la falta de consistencia con el tamaño de la energía observada con anterioridad. Como hemos visto este error puede ser atribuido a la no invarianza del método (SC)<sup>2</sup> a la rotación de los orbitales moleculares ocupados. Si en lugar de en el grupo C<sub>2v</sub>, el cálculo se realiza en el grupo de simetría D<sub>2h</sub>, en el que los orbitales se encuentran deslocalizados en mayor medida, el error de consistencia con el tamaño aumenta hasta 0,0138 u.a., lo que respalda esta hipótesis. En cualquier caso la corrección introduce una reducción en el error de consistencia con el tamaño muy importante, pues éste disminuye en un orden de magnitud, de tal modo que la propiedad estudiada es consistente con el tamaño en la misma medida que la energía calculada con el mismo método.

### 4.3.3.- Propiedades del Estado Fundamental y de Estados Excitados – MR

#### 4.3.3.1.- *Detalles computacionales*

Una vez más se han realizado tres tests en este apartado, el primero de ellos sobre valores de momento dipolar y los dos siguientes sobre momentos cuadrupolares. Los cálculos se han realizado tanto para el estado fundamental como para los primeros estados excitados singulete de la misma simetría que éste. Los estados excitados se calculan sólo para el Sistema-1 o principal, manteniéndose siempre el Sistema-2 o auxiliar en el estado fundamental. El estado excitado del supersistema utilizado es aquel en el que se produce una excitación local en la parte correspondiente al sistema principal equivalente a la que da lugar al estado excitado de éste cuando se trata por separado, quedando la parte correspondiente al sistema auxiliar en su estado fundamental.

Los dos primeros tests fueron realizados sobre la molécula de  $\text{CH}^+$  en el grupo de simetría  $C_{2v}$ , estudiándose respectivamente el momento dipolar y el momento cuadrupolar en cada uno de ellos para el estado fundamental y los dos primeros estados excitados de simetría  $A_1$ . La distancia de enlace C-H utilizada en el sistema principal es de  $2,137130 a_0$ , y la base utilizada para los cálculos de sus propiedades es la  $5s3p1d/3s1p$  resultante de la contracción de Dunning del conjunto de primitivas de Huzinaga aumentado con funciones de polarización que se describe en la referencia 129. El Sistema-2 está compuesto de dos átomos de He separados  $100 a_0$  y fue descrito utilizando la base de ANOs  $2s$ . Para construir el supersistema se dispusieron los dos sistemas independientes perpendicularmente, de manera que los ejes a lo largo de los cuales se disponen los átomos de cada uno de ellos se cruzaran. El centro de masas del Sistema-2 se situó en el eje C-H y a  $0,1025$  u.a. de distancia del átomo de carbono ( $0,26808$  u.a. del centro de masas del grupo CH). El espacio activo empleado en el sistema principal y en el supersistema incluye 6 OM, 2 electrones y 9 determinantes: el determinante fundamental, dos diexcitaciones y tres monoexcitaciones junto con sus pares equivalentes de spin. La selección de los determinantes se realizó en base a la importancia de éstos en la descripción de los primeros 4 estados  $A_1$  del sistema. Como en el apartado anterior los determinantes del Sistema-1 y del supersistema fueron seleccionados de forma que fueran equivalentes mientras que el sistema auxiliar se estudia a

nivel SR y por tanto no añade ninguna referencia extra al espacio activo del supersistema. Los orbitales moleculares del supersistema se dividen por tanto en 4 OM inactivos, 6 activos y 114 virtuales. Todos los electrones fueron correlacionados en estos tests.

Debido a la geometría del supersistema su centro de masas no coincide con el de sus sistemas constituyentes. Puesto que el valor del momento cuadrupolar depende del origen respecto del que se mida se ha de escoger el mismo punto de referencia en los dos sistemas para que los resultados obtenidos sean comparables. En este caso se ha optado por realizar en ambos sistemas las medidas de momento cuadrupolar respecto del centro de masas del  $\text{CH}^+$ , situado en el eje C-H a 0,16558134 u.a. del átomo de carbono.

En el tercer test se utilizó como sistema principal la molécula de  $\text{C}_2\text{H}_2$  tal y como se describe en el apartado anterior dedicado a los tests de propiedades SR y dentro del grupo de simetría  $D_{2h}$ . El mismo conjunto de base empleado en el sistema principal se utilizó en el sistema auxiliar, compuesto por dos átomos de Ne separados entre sí 100 ao. En el supersistema se dispusieron los sistemas componentes centrados en el mismo punto y de forma que todos sus átomos se encontraran sobre el mismo eje. El espacio activo empleado incluye 4 OM, 4 electrones y 5 determinantes, aquellos con mayor peso en la descripción del estado fundamental y el primer estado excitado  $A_g$  del acetileno. Como en los casos anteriores los sistemas principal y supersistema se calcularon empleando un conjunto de referencias equivalentes mientras que el sistema secundario se trató mediante una SR. El número de orbitales moleculares empleados en los cálculos sobre el supersistema asciende a 66, de los cuales 15 son inactivos, 4 activos y 47 virtuales. Como en el caso anterior todos los electrones fueron correlacionados. El momento cuadrupolar fue la magnitud escogida para la realización de este test, al ser en este caso la primera propiedad eléctrica con valor distinto de 0, siendo calculada tanto para el estado fundamental como para el primer estado excitado de simetría  $A_g$ .

Todos los momentos cuadrupolares indicados en este apartado están en su forma sin traza.

### 4.3.3.2.- Resultados

En la tabla 4.5 se recogen los valores obtenidos para las propiedades calculadas con el método (SC)<sup>2</sup>-MR-SDCI para los tests indicados anteriormente. En esta tabla no se han incluido los resultados MR-SDCI no revestidos, una vez se ha establecido en los ejemplos anteriores que las correcciones no aportan en este caso una corrección a la consistencia con el tamaño. Tan solo se han incluido los valores obtenidos en los cálculos realizados con el revestimiento (SC)<sup>2</sup>. Por otro lado junto a los resultados obtenidos para el estado fundamental (indicado con las siglas E.F.) se muestran los resultados de los tests realizados a los estados excitados. Las tendencias observadas son las mismas que se apreciaron en los apartados anteriores, tanto para el caso del estado fundamental –como era de

	Sistema 1 + Sistema 2	Sistema 3	Error S-C (módulo)
<b>He --- CH<sup>+</sup> --- He, <math>\mu_z</math></b>			
(SC) <sup>2</sup> -MR-SDCI E.F.	0,8045	0,8055	0,0010
(SC) <sup>2</sup> -MR-SDCI 1 <sup>1</sup> A <sub>1</sub>	0,6055	0,6045	0,0011
(SC) <sup>2</sup> -MR-SDCI 2 <sup>1</sup> A <sub>1</sub>	0,7176	0,7162	0,0015
(SC) <sup>2</sup> -MR-SDCI E.F. <i>corregido</i>	0,7986	0,7987	0,0001
(SC) <sup>2</sup> -MR-SDCI 1 <sup>1</sup> A <sub>1</sub> <i>corregido</i>	0,6308	0,6313	0,0005
(SC) <sup>2</sup> -MR-SDCI 2 <sup>1</sup> A <sub>1</sub> <i>corregido</i>	0,7547	0,7553	0,0006
<b>He --- CH<sup>+</sup> --- He, <math>\Theta_{zz}</math></b>			
(SC) <sup>2</sup> -MR-SDCI E.F.	-0,2356	-0,2357	0,0000
(SC) <sup>2</sup> -MR-SDCI 1 <sup>1</sup> A <sub>1</sub>	3,7498	3,7538	0,0041
(SC) <sup>2</sup> -MR-SDCI 2 <sup>1</sup> A <sub>1</sub>	3,8166	3,8195	0,0029
(SC) <sup>2</sup> -MR-SDCI E.F. <i>corregido</i>	-0,2374	-0,2377	0,0003
(SC) <sup>2</sup> -MR-SDCI 1 <sup>1</sup> A <sub>1</sub> <i>corregido</i>	3,6637	3,6627	0,0010
(SC) <sup>2</sup> -MR-SDCI 2 <sup>1</sup> A <sub>1</sub> <i>corregido</i>	4,2673	4,2673	0,0000
<b>Ne --- C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> --- Ne, <math>\Theta_{zz}</math></b>			
(SC) <sup>2</sup> -MR-SDCI E.F.	5,1052	5,1354	0,0302
(SC) <sup>2</sup> -MR-SDCI 1 <sup>1</sup> A <sub>g</sub>	9,0107	8,9992	0,0115
(SC) <sup>2</sup> -MR-SDCI E.F. <i>corregido</i>	5,0370	5,0403	0,0033
(SC) <sup>2</sup> -MR-SDCI 1 <sup>1</sup> A <sub>g</sub> <i>corregido</i>	9,0379	9,0367	0,0013

esperar dado que para este caso no hay ninguna diferencia entre estos cálculos y los realizados en el apartado anterior-, como para los estados excitados. De acuerdo con esto los valores obtenidos con la función revestida sin corregir presentan errores de consistencia con el tamaño que en algunos casos son notablemente importantes, como en el caso del momento cuadrupolar del estado fundamental del test 3.

Como en el apartado anterior, el hecho de que tanto el momento dipolar como la forma sin traza del momento cuadrupolar de los sistemas auxiliares empleados fueran nulos nos evita tener que realizar corrección alguna sobre los valores de estos sistemas auxiliares. Por su parte, las correcciones de los valores de los sistemas principal y supersistema se realizaron empleando las ecuaciones presentadas en el apartado anterior utilizando en cada caso la función de onda correspondiente al estado de interés. El uso de estas correcciones lleva a una disminución muy importante del error de consistencia con el tamaño, hasta el punto de que se puede afirmar que las propiedades corregidas son *size-consistent* hasta el límite de la precisión con la que se han realizado los cálculos. Tan sólo en el test 3, centrado en el momento cuadrupolar del acetileno, el error de consistencia con el tamaño para los cálculos corregidos es reseñable, lo que probablemente se deba una vez más a la elevada deslocalización que presentan los orbitales moleculares en el supersistema debido al grupo de simetría empleado para los cálculos  $-D_{2h}-$  y a la no invarianza del método  $(SC)^2$  a la rotación de los OM ocupados. Como en el caso del test  $Cl_2-Cl_2$ , el método  $(SC)^2$  no es estrictamente *size-consistent* para el cálculo de la energía, dando lugar a un error de consistencia con el tamaño que va desde las 0,00002 u.a. del estado fundamental a las 0,003 u.a. del estado excitado. Teniendo ésto en cuenta los resultados obtenidos para las propiedades una vez aplicada la corrección son consistentes con el tamaño en la misma medida que lo son las energías.

Existe un único caso en el que el valor corregido de la propiedad calculada presenta un mayor error de consistencia con el tamaño que el valor sin corregir: el momento cuadrupolar del estado fundamental del  $CH^+$ . En este caso a pesar de que el valor corregido presenta un error de *size-consistency* de sólo 0.0003 u.a. es menos consistente que el valor sin corregir, que resulta ser

sorprendentemente consistente con el tamaño. Esto es debido probablemente a una fortuita compensación de errores que no se manifiesta de forma tan contundente en los cálculos de los estados excitados. Se ha de pensar por tanto en este valor como fortuito y no debe modificar las conclusiones obtenidas respecto a la conveniencia de realizar las correcciones indicadas a los valores de propiedades calculados con el método (SC)<sup>2</sup>.

#### 4.3.4.- Sumario

Los resultados de los tests realizados a lo largo de esta sección permiten obtener algunas conclusiones respecto a la consistencia con el tamaño de las propiedades calculadas con el método (SC)<sup>2</sup>. En primer lugar ponen de manifiesto que los valores de propiedades calculados como *valores esperados* de los vectores propios obtenidos en el método SDCI revestido, tanto para el caso de usarse funciones de onda SR como MR, no son consistentes con el tamaño ni para el estado fundamental ni para los estados excitados, a pesar de que las energías así calculadas sí que lo son. Más aún, el error de consistencia con el tamaño puede llegar a ser superior que el que se obtiene con cálculos SDCI sin revestir. Para obtener resultados *size-consistent* de las propiedades se deben corregir los valores obtenidos aplicando las ecuaciones presentadas en el apartado anterior para la renormalización de los coeficientes obtenidos al hacer el revestimiento. Los resultados así corregidos han demostrado ser consistentes con el tamaño en el mismo grado en que lo son las energías (SC)<sup>2</sup> correspondientes, tanto para el caso de que se usen funciones de onda SR-SDCI, como para el caso en que se utiliza el revestimiento SR-(SC)<sup>2</sup> sobre funciones de onda MR-SDCI, lo que respalda la opción de utilizar las expresiones deducidas para el revestimiento MR-(SC)<sup>2</sup> en este caso. Los cálculos de propiedades se ven sometidos a las mismas limitaciones respecto a la consistencia con el tamaño que presenta el método para el cálculo de la energía, por ejemplo en lo que se refiere a la no invarianza con la rotación de los orbitales moleculares ocupados.

Por su parte los valores obtenidos como valores esperados de funciones SDCI sin revestir se ven afectados por la corrección de forma dispar, pero como era de esperar en ningún caso esta corrección

permite obtener valores SDCI no revestidos consistentes con el tamaño. Esto indica que las correcciones propuestas están bien fundadas, pues no tienen justificación física si se aplican a funciones SDCI y los resultados ponen de manifiesto esta circunstancia.

En definitiva, a la luz de estos resultados se puede afirmar que la aplicación de las correcciones propuestas permite obtener valores de propiedades eléctricas consistentes con el tamaño con el método (SC)<sup>2</sup>. El uso de este método para calcular propiedades si no se aplica la corrección conduce a resultados que, aunque puedan compararse bien en algunos casos con otros resultados o medidas, están siempre afectados por el error de falta de separabilidad.

#### **4.4.- Cálculos de ejemplo de momentos cuadrupolares *corregidos***

De acuerdo con las conclusiones recién expuestas, los resultados obtenidos en los cálculos de ejemplo de momentos cuadrupolares en la sección 3.3, con los que se comprobaba el funcionamiento del programa PROP y las mejoras en los resultados que se obtienen con vectores revestidos, deben revisarse, pues, al no haber sido corregidos, están sujetos a una falta de consistencia con el tamaño que como hemos visto más arriba podría ser incluso superior a la que presentan los correspondientes cálculos SR-SDCI. Es necesario por tanto realizar las correcciones pertinentes en los valores calculados a fin de confirmar las conclusiones expuestas en ese punto.

En este apartado mostraremos resultados de momentos dipolares y cuadrupolares corregidos para los sistemas ya calculados anteriormente, así como para otros sistemas de pequeño tamaño para los que existen referencias teóricas o experimentales con las que compararlos. En las tablas 4.6 y 4.7 se muestran dichos resultados confrontados respectivamente con valores teóricos y valores experimentales de referencia. En el caso de los resultados experimentales se ha tenido especial cuidado en seleccionar únicamente medidas experimentales en las que la propiedad se encuentre referida al centro de masas del sistema y por lo tanto sean comparables a los resultados procedentes del cálculo teórico.

Los conjuntos de base utilizados en cada cálculo se detallan en la tabla correspondiente. Por su parte, la geometría utilizada ha sido la empleada en el cálculo de referencia para los cálculos de la tabla 4.6 y la geometría experimental para los de la tabla 4.7. Por otro lado, y como en el resto de los cálculos de prueba realizados hasta ahora, no se han tenido en cuenta efectos relativistas ni correcciones rovibracionales o térmicas a los resultados teóricos, lo que hace que la comparación con los valores experimentales sólo pueda ser cualitativa dada la importancia de estos factores en muchos sistemas reales. En particular el amoníaco es un conocido ejemplo de un sistema no rígido para el que las contribuciones vibracionales son notablemente importantes,<sup>41</sup> lo cual se manifiesta en la discrepancia entre el resultado teórico y el experimental observada en la tabla 4.7. En cualquier caso, es de esperar que la magnitud de estas contribuciones sea de similar importancia para los casos

Tabla 4.6.- Momentos dipolares y cuadrupolares de diferentes moléculas comparados con valores teóricos de referencia. Las propiedades (SC)<sup>2</sup> han sido corregidas de acuerdo con las expresiones deducidas en este capítulo Unidades atómicas.

Sistema	Conjunto de Base	$\mu_{SR-SDCI}$	$\mu_{(SC)^2-SR-SDCI}$	$\mu_{referencia}$	Referencia <sup>a</sup>
HF	aug-cc-pVDZ	0,7087	0,6945	0,7025	FCI
BH	d-aug-cc-pVQZ	0,5818	0,5537	0,5456	FCI
H <sub>2</sub> O	d-aug-cc-pVTZ	0,7408	0,7227	0,7231	CCSD(T)
HCl	d-aug-cc-pVTZ	0,4410	0,4255	0,4209	CCSD(T)
SiS	aug-cc-pVTZ	0,7740	0,5665	0,6099	CCSD(T)
SiO	aug-cc-pVTZ	1,3089	1,1131	1,1870	CCSD(T)

Sistema	Conjunto de Base	$\Theta_{SR-SDCI}$	$\Theta_{(SC)^2-SR-SDCI}$	$\Theta_{referencia}$	Referencia <sup>a</sup>
HF	aug-cc-pVDZ	1,7000	1,6967	1,6959	FCI
BH	d-aug-cc-pVQZ	-2,3590	-2,2852	-2,3213	FCI
Be <sub>3</sub>	ANOs 3s2p1d	-2,1620	-2,3412	-2,6461	FCI
N <sub>2</sub>	d-aug-cc-pVQZ	-1,0625	-1,1376	-1,1170	CCSD(T)
CO	d-aug-cc-pVQZ	-1,5075	-1,4690	-1,4625	CCSD(T)
CO <sub>2</sub>	d-aug-cc-pVQZ	-3,4246	-3,0062	-3,1689	CCSD(T)
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	d-aug-cc-pVTZ	5,1019	4,8295	4,8348	CCSD(T)
Cl <sub>2</sub>	d-aug-cc-pVTZ	2,2619	2,2886	2,2813	CCSD(T)

<sup>a</sup> Los valores de referencia FCI han sido tomados de las referencias 112 para las moléculas de HF y BH y 130 para Be<sub>3</sub>. Los valores CCSD(T) provienen de las referencias 131 y 132 para H<sub>2</sub>O y HCl, referencia 126 para SiS y SiO y referencias 117, 65, 119, 118 y 133 para N<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> y Cl<sub>2</sub> respectivamente

revestido y sin revestir, de forma que la comparación de ambos valores con el experimental seguirá resultando de utilidad en muchos casos.

El análisis de los resultados mostrados en las dos tablas nos indica que, como tendencia general, los valores de propiedades (SC)<sup>2</sup>-SR-SDCI se encuentran más cerca de los valores de referencia –tanto teóricos como experimentales- que los valores obtenidos con el método SR-SDCI no revestido, siendo en algunos casos muy importante el efecto favorable del revestimiento –véase por ejemplo el caso del momento cuadrupolar del C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-. Tan sólo en el caso del momento dipolar del HF el valor no revestido parece estar en ligero mejor acuerdo con el valor de referencia teórico que el valor revestido, fenómeno probablemente atribuible al pequeño tamaño de la base empleada.

Cuando se comparan las propiedades calculadas con valores teóricos, introducir el revestimiento supone una reducción del error medio absoluto de 0,061 a 0,023 u.a. para los momentos dipolares y de 0,146 a 0,068 u.a. para los momentos cuadrupolares. Por su parte cuando se compara con valores

Tabla 4.7.- Momentos dipolares y cuadrupolares de diferentes moléculas comparados con valores experimentales de referencia. Unidades atómicas.

Sistema	Conjunto de Base	$\mu_{\text{SR-SDCI}}$	$\mu_{(\text{SC})^2\text{-SR-SDCI}}$	$\mu_{\text{experimental}}^{\text{a}}$
BH	d-aug-cc-pVQZ	0,5818	0,5537	0,5335
HCl	d-aug-cc-pVTZ	0,4410	0,4255	0,4301
H <sub>2</sub> O	d-aug-cc-pVTZ	0,7408	0,7227	0,7268
NH <sub>3</sub>	d-aug-cc-pVTZ	0,6124	0,5976	0,603
Sistema	Conjunto de Base	$\Theta_{\text{SR-SDCI}}$	$\Theta_{(\text{SC})^2\text{-SR-SDCI}}$	$\Theta_{\text{experimental}}^{\text{b}}$
NH <sub>3</sub>	d-aug-cc-pVTZ	-2,1664	-2,1988	-2,45 ± 0,3
PH <sub>3</sub>	d-aug-cc-pVTZ	-1,6335	-1,5764	-1,56 ± 0,7
H <sub>2</sub> O	d-aug-cc-pVTZ	2,1433	2,1612	2,20
HCl	d-aug-cc-pVTZ	2,7022	2,6670	2,62 ± 0,14
SO <sub>2</sub>	aug-cc-pVTZ	-4,3258	-3,7010	-3,84
CS <sub>2</sub>	aug-cc-pVTZ	2,4221	2,5337	2,56 ± 0,11

<sup>a</sup> Los valores de momentos dipolares experimentales se han obtenido de las referencias 127, 132, 134 y 84 para las moléculas de BH, HCl, H<sub>2</sub>O y NH<sub>3</sub> respectivamente.

<sup>b</sup> Los valores de momentos cuadrupolares experimentales provienen de las referencias 48, 135, 51, 45, 136 y 119 para NH<sub>3</sub>, PH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O, HCl, SO<sub>2</sub> y CS<sub>2</sub> respectivamente

experimentales los errores medios descienden de 0,074 a 0,016 y de 0,150 a 0,068 respectivamente para momentos dipolares y momentos cuadrupolares.

Los sistemas estudiados en este apartado y ya estudiados en el apartado 3.3 presentan un comportamiento dispar respecto a la corrección, como puede apreciarse al comparar las tablas 4.6 y 4.7 con las presentes en dicha sección. Mientras que en algunos de dichos sistemas la introducción de la corrección propicia un espectacular acercamiento de los resultados a los valores de referencia teóricos (véanse los casos de las moléculas de HF, CO y C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>), en otros casos se produce un alejamiento con respecto de éstos (BH, N<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>). Este empeoramiento ha de interpretarse como resultado de un valor fortuitamente cercano al de referencia para la propiedad sin corregir y por tanto artefactual. Sin embargo, es importante destacar que, a pesar de este alejamiento observado, el valor de la propiedad (SC)<sup>2</sup>-SR-SDCI tras corregir es en todos los casos más cercano al valor de referencia que el valor de la propiedad calculado con el método SR-SDCI no revestido. Tan sólo en el caso de la molécula de BH la mejora introducida por el revestimiento no es significativa, pues el error con respecto a la referencia es aproximadamente de la misma magnitud que antes de revestir aunque con signo contrario. Aún así en este caso hacer el revestimiento no supone un incremento en el error del valor de la propiedad con respecto a la referencia.

A la luz de estos resultados se pueden confirmar las conclusiones ya emitidas al estudiar estos sistemas por primera vez. Por un lado se pone de manifiesto que en todos los casos al utilizar el revestimiento (SC)<sup>2</sup> se obtienen mejores valores de propiedades electrónicas que cuando se realiza el correspondiente cálculo SR-SDCI no revestido. Por otra parte se vuelve a observar la gran coincidencia para muchos sistemas entre los resultados proporcionados por el método (SC)<sup>2</sup>-SR-SDCI y los obtenidos mediante el método CCSD(T) de la que ya se discutió con anterioridad.

Mención aparte merecen los resultados en el caso del CS<sub>2</sub>, cuya proximidad al valor experimental, ya destacada previamente y que no se da en ningún otro resultado teórico conocido, se ve acentuada

notablemente con la introducción de la corrección, llegando a presentar un error de tan sólo el 1% con respecto a éste.

Una vez comprobado, gracias a los resultados mostrados en este capítulo, que realizar el revestimiento supone una mejora de los valores de las propiedades y determinadas las expresiones a utilizar para obtener propiedades verdaderamente consistentes con el tamaño, en los siguientes apartados se estudiarán otros de los aspectos que influyen en la calidad de los resultados de propiedades. Todos los cálculos  $(SC)^2$  mostrados a partir de aquí se entenderá que son siempre valores *corregidos* salvo que se indique lo contrario explícitamente.



“Lo peor que puede hacerse es cruzar un precipicio de dos saltos.”

G. Lloyd

## CAPÍTULO 5

### Evolución de los resultados (SC)<sup>2</sup> con la base

Cuando se utilizan métodos teóricos para calcular la energía o las propiedades de un sistema el uso de un conjunto de base apropiado es fundamental para la obtención de resultados correctos. El uso de una base demasiado pequeña o que no permita describir correctamente al sistema puede dar lugar a la aparición de resultados con un elevado error. Por otra parte, el conocimiento de la evolución de los resultados teóricos con respecto a la base utilizada resulta de importancia crítica a la hora de realizar extrapolaciones que permitan obtener resultados de base completa, frecuentemente llamados CBS (*complete basis set*). El estudio de la convergencia de los resultados de cálculos teóricos con el conjunto de base ha adquirido gran relevancia en los últimos años, en los que han sido publicados numerosos trabajos centrados en este tema (véanse por ejemplo las referencias 84, 135 y 137 y las referencias allí citadas). Puesto que los cálculos *ab initio* son utilizados fundamentalmente para calcular energías, la mayoría de estos trabajos se han centrado en el estudio de la evolución de la energía, particularmente de la energía de correlación, con el conjunto de base.<sup>138,139</sup> Sin embargo algunos autores han estudiado cómo evolucionan las propiedades electrónicas al cambiar la base

empleada en su cálculo, centrándose tanto en el momento dipolar<sup>84,112,135</sup> como en el momento cuadrupolar.<sup>65,84,112,117,118,119,135,140</sup>

En esta sección se analizará la influencia de la base utilizada en los resultados de propiedades electrónicas procedentes de cálculos (SC)<sup>2</sup>. Se realizará asimismo un estudio de la convergencia de estos resultados según aumenta el tamaño de la base empleada, tratando de obtener una estimación de la calidad de los resultados (SC)<sup>2</sup> mediante su comparación con resultados procedentes de cálculos teóricos de referencia. El objetivo será determinar cuál es el conjunto de base que proporciona un mejor equilibrio entre la calidad del resultado obtenido y el coste computacional del cálculo.

### 5.1.- Selección de las bases a utilizar

Cuando se estudian propiedades electrónicas se debe tener en cuenta la dependencia que presentan los operadores correspondientes en las coordenadas electrónicas, lineal en el caso del momento dipolar y cuadrática en el caso del momento cuadrupolar.<sup>84,137</sup> Esto implica que para obtener resultados precisos de estas propiedades se debe representar correctamente la función de onda en la región de valencia externa, alejada de los núcleos. Esta región, de baja densidad electrónica, es relativamente poco importante para la determinación de la energía en moléculas no perturbadas, por lo que en muchas ocasiones bases empleadas satisfactoriamente en cálculos de energía no la describen correctamente, o al menos no en el grado necesario para el cálculo de las propiedades. Si se desea calcular propiedades electrónicas de forma precisa se deberán utilizar por tanto conjuntos de base que incluyan funciones difusas, y que consecuentemente describan correctamente las regiones exteriores del sistema. Las bases han de permitir a la densidad electrónica alejarse de la región nuclear si se quiere estar seguro de que los efectos de la repulsión interelectrónica no se sobreestiman al forzar a los electrones a permanecer, en promedio, demasiado cerca. Este hecho ha sido observado por diferentes autores, que han apreciado que el empleo de bases con funciones difusas es más relevante para la determinación precisa de propiedades electrónicas que el uso de bases de mayor *zeta*.<sup>118,135,137</sup> Por otra parte, puesto que la dependencia del momento cuadrupolar con las coordenadas electrónicas

es cuadrática en lugar de lineal, este efecto es mucho más acusado en esta propiedad que en el momento dipolar, lo que también ha sido comprobado con anterioridad.<sup>84,112</sup>

Se debe también considerar que en todo estudio en el que se pretenda analizar una evolución de un resultado al cambiar el conjunto de base utilizado para su cálculo es indispensable disponer de una serie de conjuntos de base que se relacionen de forma jerárquica, de forma que se pueda incrementar de forma sistemática la calidad de la base utilizada. Dos grupos principales de conjuntos de base presentan este tipo de relación y por tanto serían susceptibles de ser utilizados en este tipo de estudios. Por un lado se encuentran las bases de ANOs (*Atomic Natural Orbitals*) desarrolladas por Widmark y colaboradores,<sup>125</sup> y por otro las bases de tipo *correlation consistent polarized valence* (cc-pVXZ) y *correlation consistent polarized core-valence* (cc-pCVXZ) y sus versiones aumentadas con funciones difusas x-aug-cc-pVXZ y x-aug-cc-pCVXZ de Dunning y colaboradores.<sup>120</sup> Las primeras tienen la ventaja de proporcionar resultados precisos de propiedades electrónicas a pesar de ser de menor tamaño que las segundas al presentar un número menor de funciones de base contraídas. La explicación de este hecho puede deberse al carácter no contraído de estas bases y a la presencia de funciones difusas en los conjuntos de primitivas de las ANOs que no se encuentran en las bases de Dunning, y que deben ser incluidas en éstas a la hora de hacer este tipo de cálculos mediante la adición de conjuntos de funciones de aumento que hacen crecer el tamaño de la base. Por otro lado, en la determinación de los coeficientes de las bases de ANOs se tienen en cuenta tanto cálculos sobre los átomos neutros como sobre los aniones y cationes. El cálculo sobre los aniones introduce cierto carácter difuso a la base que la hace más adecuada para el cálculo de propiedades que si no se hubieran tenido en cuenta. En cualquier caso el menor tamaño de estas bases permite estudiar sistemas de mayor tamaño con el mismo esfuerzo computacional. Por otra parte, los ANOs tienen el carácter de orbitales atómicos que se adaptan a la estructura en capas de los átomos, de manera que cualquier adición o truncamiento en la base afecta a los únicos OA para cada par  $(n, l)$  en el átomo aislado.

Sin embargo las bases de ANOs presentan el inconveniente de que la convergencia de los resultados obtenidos con ellas hacia los obtenidos con base completa es más lenta que en el caso de las

bases de Dunning. Este hecho es especialmente destacable cuando se utilizan métodos que incluyen correlación electrónica como CCSD, momento en que se puede apreciar una discrepancia apreciable entre los resultados proporcionados por las mejores bases de cada familia.<sup>84</sup>

Otras familias de conjuntos de base como las bases de Pople <sup>141</sup> o las de Ahlrichs <sup>142</sup> son menos adecuadas para el cálculo de propiedades electrónicas debido a su menor tamaño, que les impide describir correctamente el sistema en estudio en las regiones más apartadas de los núcleos.<sup>84</sup>

Por todo esto la familia de bases más utilizada en los estudios de convergencia es la de las bases de Dunning, y por ello la mayoría de los valores de referencia disponibles en la bibliografía han sido obtenidos con estas bases. En consecuencia y puesto que deseamos comparar los resultados de nuestros cálculos con estos valores de referencia, utilizaremos este tipo de bases en esta sección.

## **5.2.- Descripción de los cálculos realizados**

Se han realizado cálculos de propiedades electrónicas variando las bases sobre varios sistemas de pequeño tamaño para los que existen cálculos de referencia teóricos: BH, HF, N<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub> y C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>. Para los dos primeros se ha estudiado tanto la evolución del momento dipolar como la del momento cuadrupolar con el tamaño de la base, mientras que para el resto el estudio se limita al momento cuadrupolar, por no existir momento dipolar, caso del N<sub>2</sub> y del C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, o por no estar disponibles estudios de referencia similares sobre el momento dipolar que pudieran ser utilizados para contrastar nuestros resultados. De acuerdo a lo establecido en puntos anteriores el cálculo de referencia ideal es el de tipo FCI, aunque debido a la dificultad de encontrar resultados de cálculos de este tipo la mayoría de referencias utilizadas en este apartado son del tipo CCSD(T). En cuanto a la geometría de los sistemas a estudiar, en cada caso se ha utilizado la misma geometría utilizada en el cálculo de referencia correspondiente a fin de que la comparación de resultados fuera posible. Del mismo modo, algunos de los cálculos se realizaron manteniendo los electrones de *core* congelados en el tratamiento post-SCF, siempre reproduciendo la forma de trabajar del cálculo de referencia. Los detalles de los cálculos son indicados más adelante, junto con los resultados para cada sistema.

Puesto que todos los sistemas estudiados son lineales sólo existe como máximo una componente distinta de cero del momento dipolar, que es la indicada en las tablas de resultados como  $\mu$ . Del mismo modo, puesto que los resultados de momento cuadrupolar se dan en la forma *traceless* de Buckingham, existe una única coordenada no trivial  $\Theta_{zz}$  que es la mostrada en las tablas. Las componentes xx e yy del momento cuadrupolar pueden obtenerse a partir de la componente zz tal y como se indica en el capítulo 2.

### 5.3.- Propiedades electrónicas del BH

Debido al pequeño tamaño de este sistema y a su reducido número de electrones existen cálculos FCI de las propiedades electrónicas del mismo, tanto del momento dipolar como del cuadrupolar.<sup>112</sup> En estos cálculos la geometría utilizada es la experimental de equilibrio, con una distancia de enlace de 2,32890  $a_0$ . En este estudio se ha utilizado esta geometría y, también de acuerdo con los cálculos de referencia, se han mantenido congelados los electrones de *core*, correspondientes a los electrones del orbital 1s del átomo de B, durante el tratamiento post-SCF en todos los cálculos realizados con los diferentes conjuntos de base.

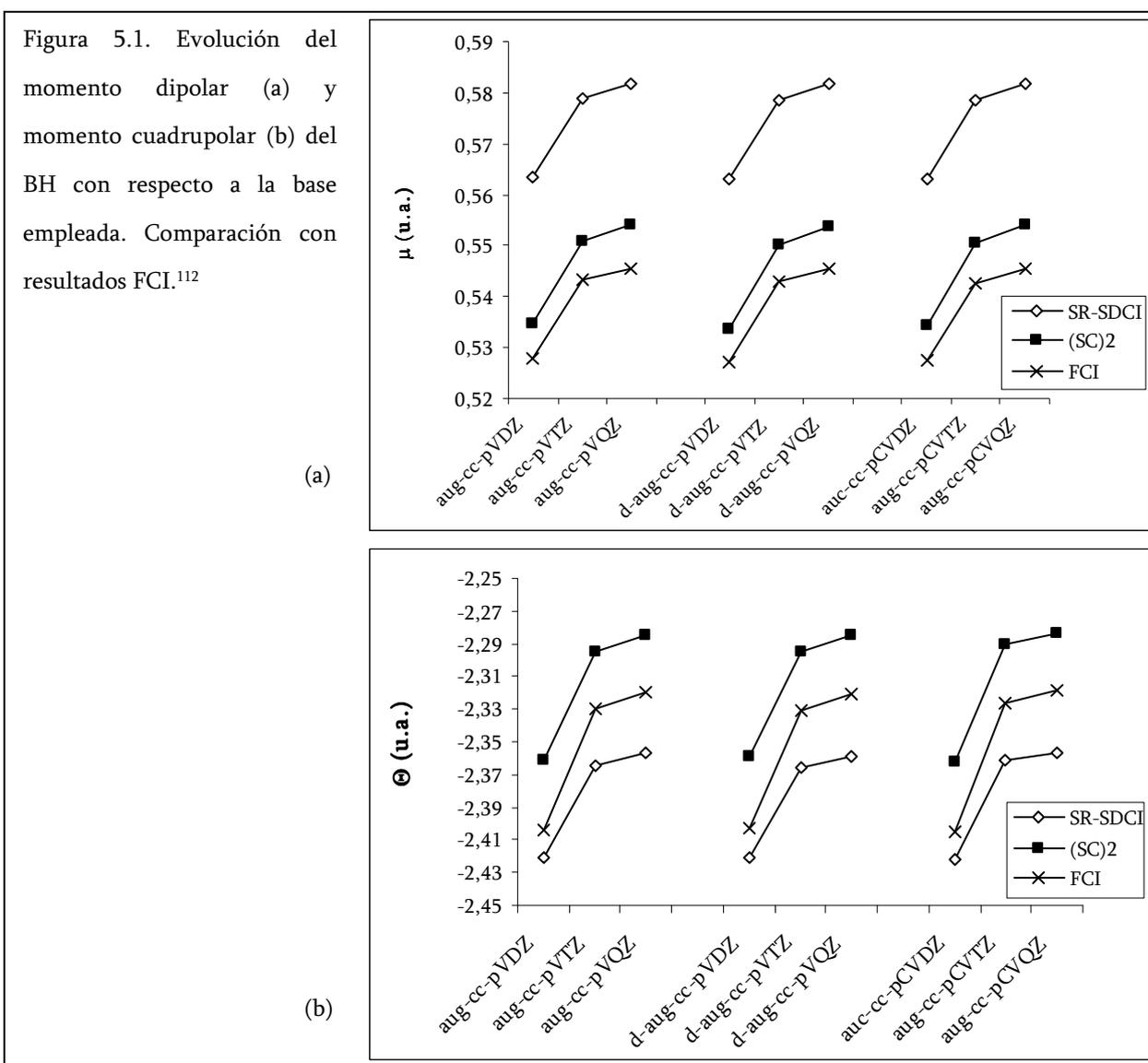
En la tabla 5.1 se muestran los resultados obtenidos para el momento dipolar con los métodos SR-SDCI y (SC)<sup>2</sup>-SR-SDCI junto a los valores de cálculos FCI y otros métodos de referencia.<sup>112</sup> Se puede

Tabla 5.1. Momento dipolar del BH calculado con diferentes bases y métodos. Unidades Atómicas. Los valores CCSD, CCSD(T), CCSDT y FCI proceden de la referencia <sup>112</sup>

Conjunto de base	$\mu_{SCF}$	$\mu_{SR-SDCI}$	$\mu_{(SC)^2-SR-SDCI}$	$\mu_{CCSD}$	$\mu_{CCSD(T)}$	$\mu_{CCSDT}$	$\mu_{FCI}$
aug-cc-pVDZ	0,68796	0,56336	0,534622	0,53522	0,52939	0,52826	0,52782
aug-cc-pVTZ	0,68649	0,57898	0,551032	0,55288	0,54500	0,54393	0,54328
aug-cc-pVQZ	0,68493	0,58177	0,554101	0,55560	0,54724	0,54626	0,54554
d-aug-cc-pVDZ	0,68806	0,56306	0,533615	0,53473	0,52888	0,52774	0,52730
d-aug-cc-pVTZ	0,68603	0,57857	0,550277	0,55242	0,54455	0,54347	0,54283
d-aug-cc-pVQZ	0,68487	0,58179	0,553747	0,55562	0,54725	0,54627	0,54556
auc-cc-pCVDZ	0,68757	0,56318	0,534314	0,53515	0,52924	0,52809	0,52754
aug-cc-pCVTZ	0,68570	0,57841	0,550401	0,55226	0,54437	0,54331	0,54260
aug-cc-pCVQZ	0,68489	0,58179	0,554121	0,55560	0,54722	0,54625	0,54552

apreciar en ésta una clara evolución del valor del momento dipolar hacia los valores FCI según se varía el método de cálculo empleado. El método CCSDT se presenta como el que proporciona resultados más cercanos a FCI, aunque no hay una diferencia muy importante con respecto a los valores CCSD(T). Los resultados  $(SC)^2$  son muy próximos a los valores CCSD, aunque un poco más cercanos a los resultados FCI que éstos. La mejora en el valor de la propiedad al realizarse el revestimiento es evidente con respecto a la propiedad obtenida con el método SDCI sin revestir, pues el error medio con respecto a FCI se reduce desde aproximadamente 0,04 u.a. a tan solo 0,01 u.a. En la figura 5.1(a) se puede apreciar de forma gráfica esta mejora.

En lo que respecta a la evolución del momento dipolar con la base, se puede constatar que los resultados doble-*zeta* (DZ) son poco satisfactorios independientemente del grado de aumento y de la



inclusión o no de funciones de *core* extra, ya que en todos los casos se producen cambios importantes en la propiedad al pasar de usar la base doble-*zeta* a usar una base triple-*zeta* (TZ). El grado en el que cambia el valor al pasar a usar una base cuádruple-*zeta* (QZ) con respecto a la triple-*zeta* es mucho menor, lo que aconseja el uso de, al menos, bases TZ para aproximarse razonablemente a la convergencia de los resultados con la base.

El empleo de conjuntos de base doblemente aumentados no parece tener una gran influencia en las propiedades calculadas en este caso. Esto es razonable dado el pequeño tamaño de la molécula, que permite que las bases simplemente aumentadas sean capaces por sí solas de describir correctamente las regiones externas del sistema. El hecho de que se mantengan congelados los electrones de *core* así como la carencia de átomos pesados hace que el empleo de conjuntos de base con funciones de *core* extra no suponga variaciones importantes en los valores de las propiedades.

En la Tabla 5.2 y en la figura 5.1(b) se muestran los resultados obtenidos para el momento cuadrupolar del BH. Aunque para conjuntos de base DZ el momento cuadrupolar SDCI es más cercano al momento FCI que el obtenido usando el método de revestimiento, cuando la base aumenta

se observa que la distancia entre el valor FCI y el de ambos cálculos CI es prácticamente la misma. El método (SC)<sup>2</sup> se comporta frente a la base de forma paralela a como lo hace FCI, mientras que el cálculo SDCI presenta un comportamiento menos predecible. El buen acuerdo entre el valor SDCI y el FCI con las bases más pequeñas debe ser pues considerado fortuito y está probablemente causado por cancelación de errores. Este comportamiento anómalo del método SDCI en cálculos con conjuntos de base relativamente pequeños ha sido descrito

Tabla 5.2. Momento cuadrupolar del BH calculado con diferentes bases y métodos. Unidades Atómicas. Valores FCI tomados de la referencia 112.

Conjunto de Base	$\Theta_{\text{SR-SDCI}}$	$\Theta_{(\text{SC})^2\text{-SR-SDCI}}$	$\Theta_{\text{FCI}}$
aug-cc-pVDZ	-2,4212	-2,3615	-2,4037
aug-cc-pVTZ	-2,3644	-2,2946	-2,3293
aug-cc-pVQZ	-2,3572	-2,2852	-2,3194
d-aug-cc-pVDZ	-2,4208	-2,3593	-2,4029
d-aug-cc-pVTZ	-2,3663	-2,2951	-2,3313
d-aug-cc-pVQZ	-2,3590	-2,2852	-2,3213
aug-cc-pCVDZ	-2,4217	-2,3624	-2,4046
aug-cc-pCVTZ	-2,3608	-2,2908	-2,3260
aug-cc-pCVQZ	-2,3563	-2,2840	-2,3184

anteriormente para otros casos, especialmente para cálculos de geometrías moleculares. Para una descripción exhaustiva del problema puede consultarse la referencia 143, capítulo 15, páginas 822 y siguientes.

De acuerdo con lo que sucedía para el momento dipolar, el efecto de pasar a utilizar un conjunto de base TZ en lugar de uno DZ para calcular el momento cuadrupolar es mucho más importante que el efecto del paso de una base TZ a otra QZ para todos los tipos de base estudiados. Las bases TZ presentan pues un buen compromiso entre el coste del cálculo y la calidad del valor de la propiedad obtenido. Por otra parte, y también de acuerdo con lo que sucedía para el momento dipolar, el efecto del doble aumento de la base o de la inclusión de funciones de *core* extra es muy poco importante en el valor de la propiedad, siendo la explicación a estos fenómenos la misma que se daba en el caso anterior.

#### **5.4.- Propiedades electrónicas del HF**

Aunque el pequeño tamaño de este sistema ha permitido que varios autores hayan publicado algunos valores de propiedades electrónicas procedentes de cálculos FCI (véanse por ejemplo las referencias 112 y 115), los únicos estudios disponibles acerca de la influencia de la base en los cálculos de propiedades para esta molécula han sido realizados con métodos CCSD(T) o inferiores, tanto para el momento dipolar<sup>137</sup> como para el cuadrupolar.<sup>140</sup> De acuerdo con lo observado para el caso del BH y para los resultados FCI existentes para el HF,<sup>112</sup> es de esperar que los valores CCSD(T) se encuentren cerca de los resultados CCSDT y en buen acuerdo con los valores FCI. Por este motivo en este apartado se usaran los valores CCSD(T) disponibles como valores de referencia con los que comparar los resultados obtenidos.

Todos los cálculos realizados, así como los cálculos de referencia, han sido hechos a la geometría experimental de equilibrio, correspondiente a una distancia de enlace de 1,73288 ao.<sup>140</sup> Los electrones de *core*, correspondientes a los del orbital 1s del átomo de F, se mantuvieron congelados durante el tratamiento post-SCF en todos los casos, excepción hecha de los cálculos en los que se utilizaron

conjuntos de base de tipo *core*-valencia (aug-cc-pCVXZ), en los que se correlacionaron todos los electrones. Esta forma de trabajar reproduce la empleada en los cálculos de referencia.

En la tabla 5.3 se encuentran resumidos los resultados obtenidos para los momentos dipolar y cuadrupolar de ésta molécula calculados con los métodos SDCI y (SC)<sup>2</sup>-SDCI y los valores de referencia CCSD(T). Nótese la ausencia de valores de referencia para el momento dipolar calculados con los conjuntos de base doblemente aumentados.

El comportamiento de los momentos dipolares CI es similar al registrado en el caso del BH, observándose que los resultados obtenidos con la función revestida son más cercanos a los valores de referencia que los valores obtenidos con la función sin revestir y alcanzándose un muy buen acuerdo entre los valores (SC)<sup>2</sup> y los valores de referencia con los conjuntos de base más grandes. Sin embargo, como se puede apreciar en la figura 5.2(a), el comportamiento de los cálculos CI no es paralelo al del cálculo de referencia, divergiendo notablemente en el caso de las bases DZ, lo que hace que cuando se

Tabla 5.3. Momento dipolar y cuadrupolar del HF calculado con diferentes bases y métodos. Unidades Atómicas. Los valores CCSD(T) de referencia provienen de la referencia 137 para los momentos dipolares y de la 140 para los cuadrupolares

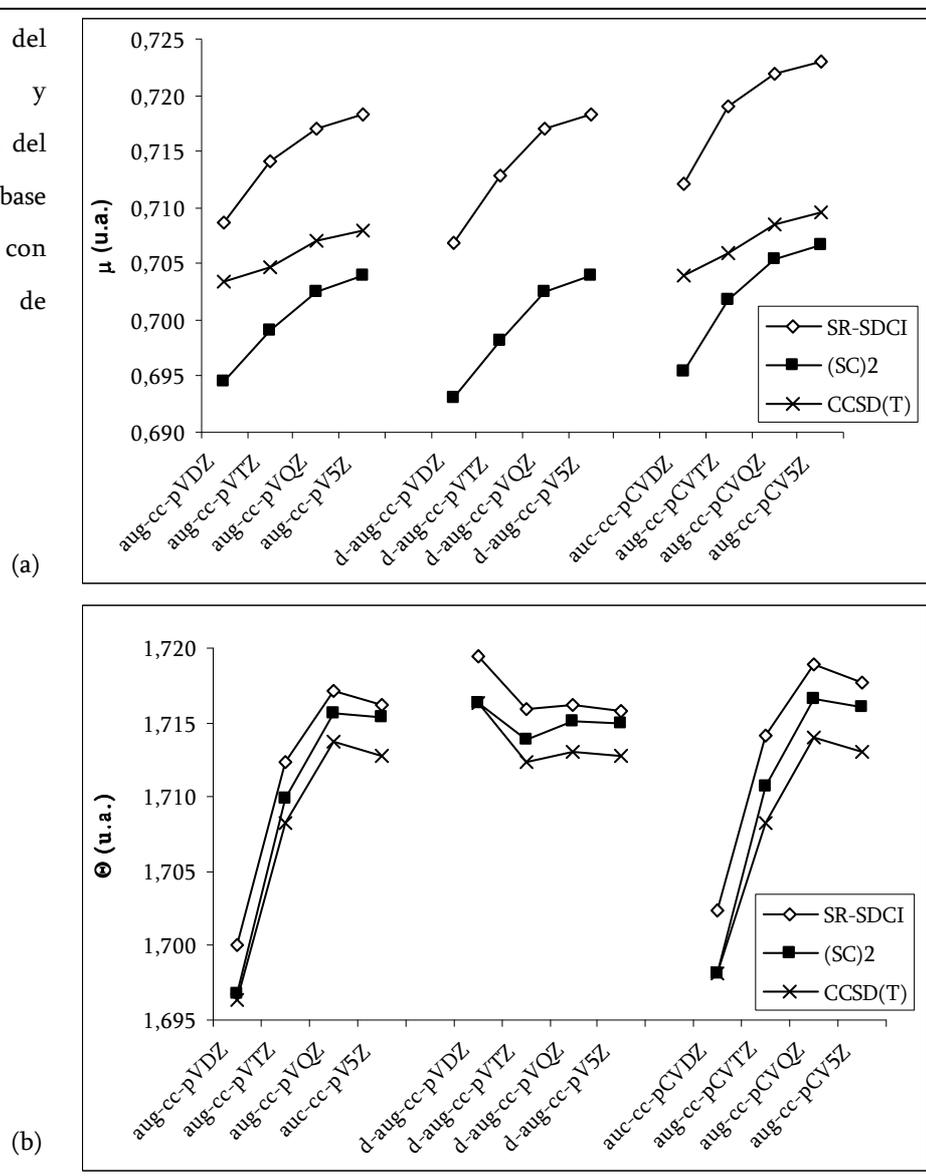
Conjunto de Base	$\mu_{\text{SR-SDCI}}$	$\mu_{(\text{SC})^2\text{-SR-SDCI}}$	$\mu_{\text{CCSD(T)}}$	$\Theta_{\text{SR-SDCI}}$	$\Theta_{(\text{SC})^2\text{-SR-SDCI}}$	$\Theta_{\text{CCSD(T)}}$
aug-cc-pVDZ	0,70865	0,69448	0,70342	1,7000	1,6967	1,6964
aug-cc-pVTZ	0,71404	0,69903	0,70465	1,7124	1,7099	1,7083
aug-cc-pVQZ	0,71708	0,70254	0,70707	1,7172	1,7156	1,7137
aug-cc-pV5Z	0,71821	0,70396	0,70794	1,7161	1,7153	1,7128
d-aug-cc-pVDZ	0,70691	0,69312		1,7194	1,7162	1,7163
d-aug-cc-pVTZ	0,71291	0,69807		1,7160	1,7139	1,7124
d-aug-cc-pVQZ	0,71708	0,70250		1,7162	1,7151	1,7130
d-aug-cc-pV5Z	0,71823	0,70394		1,7158	1,7149	1,7127
aug-cc-pCVDZ	0,71213	0,69549	0,70399	1,7024	1,6982	1,6981
aug-cc-pCVTZ	0,71894	0,70172	0,70592	1,7142	1,7107	1,7083
aug-cc-pCVQZ	0,72190	0,70533	0,70852	1,7189	1,7167	1,714
aug-cc-pCV5Z	0,72298	0,70672	0,70950	1,7177	1,7161	1,7131

utiliza esta base el valor SDCI llegue a estar más próximo al valor de referencia que el (SC)<sup>2</sup>. El valor FCI para la base aug-cc-pVDZ es de 0,70248,<sup>112</sup> algo más cerca del valor (SC)<sup>2</sup> que del valor SDCI.

Al contrario que en el BH, el cambio en la propiedad al pasar desde una base TZ a una QZ es de similar magnitud al que se produce al pasar de una base DZ a otra TZ. Ambos cambios son mucho mayores que el que se experimenta al dar el paso de bases QZ a bases 5Z, lo que indica que en este sistema no se alcanzan signos de convergencia en el valor de la propiedad hasta que se emplean bases QZ.

El uso de bases doblemente aumentadas no supone cambios muy importantes en el valor del momento dipolar, especialmente cuando las bases son QZ o 5Z, aunque parece dificultar muy

Figura 2. Evolución del momento dipolar (a) y momento cuadrupolar (b) del HF con respecto a la base empleada. Comparación con resultados CCSD(T) de referencia.<sup>137,140</sup>



levemente el proceso de convergencia al disminuir ligeramente el valor de los momentos DZ y TZ con respecto a los calculados con la base simplemente aumentada. Por el contrario, la adición de funciones de *core* extra tiene un papel mucho más importante en este caso que en el BH, incrementando el valor de los momentos calculados en todos los casos aunque sin alterar la convergencia. Esta pequeña variación en los valores de la propiedad era esperada debido a que todos los electrones fueron correlacionados en los cálculos con las bases *core*-valencia. Debemos señalar que la inclusión de estos electrones en el cálculo de correlación permite al método (SC)<sup>2</sup> proporcionar un resultado más cercano al valor de referencia que en los casos en que se mantuvieron congelados, introduciendo una mejora más evidente con respecto al cálculo SDCI. Esto se debe a que, al aumentar el número de orbitales doblemente ocupados incluidos en el cálculo, el número de dobles excitaciones entre orbitales ocupados y virtuales que pueden ser consideradas en el cálculo aumenta, de forma que el efecto del método (SC)<sup>2</sup> se hace más importante.

El comportamiento de los momentos cuadrupolares presenta en común con el de los momentos dipolares el hecho de que el valor obtenido con la función revestida es en todos los casos mejor –más cercano al valor de referencia- que el obtenido con la función SDCI sin revestir. Paradójicamente el valor que presenta un mejor acuerdo con la referencia es el obtenido con la base más pequeña (DZ), aumentando la diferencia con la referencia ligeramente según aumenta la base empleada. Los momentos dipolares CCSD(T)/DZ presentaban un valor más alto que el esperado si su comportamiento fuera paralelo a SDCI. Si este fenómeno se reproduce también en el caso del momento cuadrupolar esto podría explicar la coincidencia de los resultados con la base DZ, que sería entonces puramente accidental. El valor FCI/DZ es de 1,69586 u.a., algo inferior al CCSD(T).<sup>112</sup>

Al igual que en el caso del momento dipolar, el paso de usar una base TZ a usar una de tipo QZ produce una importante variación en los resultados, de menor magnitud que la producida por el paso DZ a TZ pero superior a la del paso QZ a 5Z. Sin embargo no podemos afirmar que la convergencia del valor del momento cuadrupolar con respecto a la base se alcance con bases QZ, pues el comportamiento de los resultados no parece converger hacia un valor final (figura 5.2(b)). El

comportamiento de los valores calculados con las bases doblemente aumentadas es diferente en este caso, pues sí parecen converger, presentando poca variación en el valor de la propiedad a partir de la base TZ. Nos encontramos por tanto en un caso en que el empleo de conjuntos de base doblemente aumentados parece ser inexcusable para obtener una descripción adecuada del momento cuadrupolar del sistema, especialmente cuando se utilizan bases menos voluminosas (TZ en lugar de 5Z).

El empleo de bases de tipo *core*-valencia tiene los mismos efectos que se apreciaron anteriormente para el momento dipolar: induce un ligero aumento en los valores de la propiedad y pone de manifiesto de forma más explícita la mejora que introduce el revestimiento sobre los valores SDCI.

### 5.5.- Momento cuadrupolar del N<sub>2</sub>

El N<sub>2</sub> es una molécula de gran importancia química que ha sido estudiada en profundidad. El momento cuadrupolar, como primer momento eléctrico con valor distinto de cero ha sido estudiado en repetidas ocasiones al ser un parámetro capaz de dar información acerca de la estructura electrónica del sistema. En la referencia 82 se puede encontrar un resumen de los cálculos y medidas experimentales de esta propiedad del N<sub>2</sub> existentes en la bibliografía hasta el año 1997. Existe una medida experimental más reciente llevada a cabo por Graham y colaboradores en 1998<sup>144</sup> y revisada mediante el empleo de parámetros teóricos mejorados por Halkier et al.<sup>117</sup> Por su parte, el mejor valor experimental disponible hasta la fecha es el de Ritchie y colaboradores de 2003,<sup>145</sup> obtenido mediante espectroscopia de birrefringencia inducida por gradiente de campo eléctrico

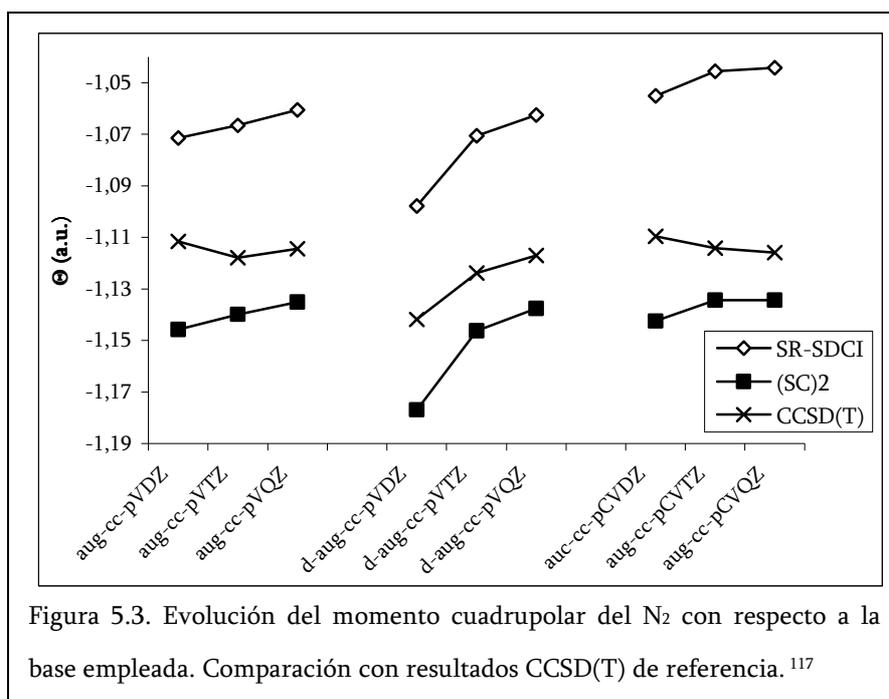
Tabla 5.4. Momento cuadrupolar del N<sub>2</sub> calculado con diferentes bases y métodos. Unidades Atómicas. Los valores CCSD(T) fueron tomados de la referencia 117

Conjunto de Base	$\Theta_{\text{SR-SDCI}}$	$\Theta_{(\text{SC})2\text{-SR-SDCI}}$	$\Theta_{\text{CCSD(T)}}$
aug-cc-pVDZ	-1,0714	-1,1457	-1,1116
aug-cc-pVTZ	-1,0666	-1,1399	-1,1179
aug-cc-pVQZ	-1,0605	-1,1350	-1,1145
d-aug-cc-pVDZ	-1,0978	-1,1770	-1,1418
d-aug-cc-pVTZ	-1,0706	-1,1462	-1,1238
d-aug-cc-pVQZ	-1,0625	-1,1376	-1,1170
aug-cc-pCVDZ	-1,0551	-1,1425	-1,1096
aug-cc-pCVTZ	-1,0456	-1,1343	-1,1142
aug-cc-pCVQZ	-1,0442	-1,1343	-1,1159

a diferentes temperaturas. Tanto en la referencia 82 como en la 117 se estudia la influencia del conjunto de base en el valor de esta propiedad, utilizándose en este trabajo como valores de referencia para nuestros propios cálculos los valores CCSD(T) de la segunda de estas referencias por ser los de mayor nivel teórico disponibles. De acuerdo con ésta se utilizó la geometría experimental de equilibrio ( $R_e = 2,07431 \text{ a}_0$ ). Como en el caso del HF, sólo los electrones de valencia han sido incluidos en los cálculos de correlación, salvo en los cálculos en los que las bases utilizadas fueron del tipo *core-valencia*, en cuyo caso todos los electrones fueron correlacionados.

En la tabla 5.4 se muestran resumidos los resultados obtenidos para este sistema. Podemos apreciar como una vez más el uso del método de revestimiento (SC)<sup>2</sup> da lugar a valores del momento cuadrupolar más cercanos a los valores de referencia que los obtenidos con el método SDCI sin revestir. Al igual que en el momento cuadrupolar del BH el método (SC)<sup>2</sup> da lugar a una mejora mayor con respecto a los resultados SDCI cuando el tamaño de la base aumenta, siendo el valor revestido sólo ligeramente mejor que el no revestido cuando el conjunto de base es DZ. Como se puede ver en la figura 5.3, el paso del uso de bases TZ a QZ supone un cambio de menor magnitud en el valor de la propiedad que el paso de DZ a TZ. Esto es especialmente evidente cuando se utilizan bases doblemente aumentadas, mientras que para los conjuntos de base de tipo aug-cc-pVXZ sólo se cumple

para el cálculo CCSD(T), siendo ambos pasos similares y de pequeña magnitud para los métodos CI. Podemos concluir pues que en este sistema la convergencia del valor de la propiedad con la base se alcanza con bases TZ, y que el uso de



bases más grandes no producirá grandes cambios en su valor. Este comportamiento ha sido observado con anterioridad para cálculos MC-SCF y MRCI con los mismos conjuntos de base.<sup>82</sup>

El empleo de bases de tipo aug-cc-pCVXZ, al hacerse correlacionando todos los electrones, tiene efectos similares a los apreciados en el HF, variando levemente el valor de las propiedades calculadas y haciendo más evidente la mejora que proporciona el método de revestimiento (SC)<sup>2</sup> sobre los valores SDCI.

### **5.6.- Momento cuadrupolar del CO**

Como se ha expuesto con anterioridad, los sistemas cuyo momento dipolar es distinto de cero presentan serios inconvenientes para el estudio del momento cuadrupolar al ser éste dependiente del origen con respecto del cual se mida. En los casos en que las medidas experimentales se realizan mediante espectroscopia de birrefringencia inducida por gradiente de campo eléctrico, la técnica más extendida en la actualidad, se obtiene esta propiedad respecto del centro cuadrupolar efectivo,<sup>59</sup> y es necesario un proceso costoso y complicado para trasladar el origen de cualquier valor teórico que queramos comparar con ellos desde el centro de masas hasta este punto. Esto hace que no existan muchos cálculos de momentos cuadrupolares de moléculas polares disponibles en la bibliografía.

El CO es la excepción a lo dicho, pues no sólo es uno de los primeros sistemas polares para los que se calculó teóricamente el momento cuadrupolar (véase 123, 135 y las referencias allí citadas), sino que algunos autores han tomado este sistema como modelo para estudiar cómo se relacionan las propiedades calculadas y los valores experimentales, para comprobar la validez de las aproximaciones utilizadas para la obtención de las coordenadas de los centros efectivos cuadrupolares y para estudiar la forma de obtener los valores del momento cuadrupolar en este punto a partir de los valores teóricos calculados en el centro de masas.<sup>65,146</sup>

Esto hace que en la bibliografía se encuentren disponibles cálculos del momento cuadrupolar del CO realizados con diferentes métodos teóricos y bases. Entre estos podemos encontrar un completo

estudio de la influencia de las bases en el valor de la propiedad calculada a nivel CCSD(T) que ha proporcionado los valores de referencia que se han utilizado en este estudio.<sup>65</sup>

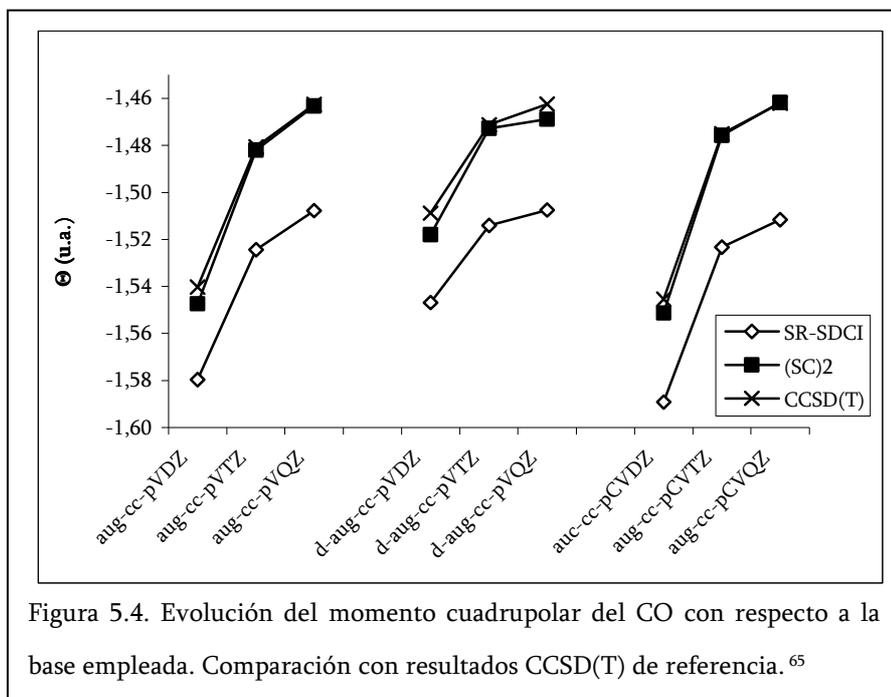
De acuerdo con estos cálculos de referencia, la geometría utilizada en este estudio es la experimental de equilibrio, con una distancia de enlace de 2,1322 a<sub>0</sub>. Al igual que en los casos del HF y el N<sub>2</sub>, los electrones de *core* se mantuvieron congelados durante todo el tratamiento post-SCF cuando se emplearon conjuntos de base de valencia, mientras que todos los electrones se correlacionaron en los casos en que se emplearon bases de *core*-valencia.

Los resultados obtenidos con el método SDCI, tanto revestido con (SC)<sup>2</sup> como sin revestir, así como los valores teóricos de referencia se muestran en la tabla 5.5. El efecto de mejora introducido por el revestimiento apreciado en las moléculas estudiadas con anterioridad es mucho más evidente en este sistema, en el que los valores obtenidos con el método (SC)<sup>2</sup>-SDCI son muy próximos a los de referencia. De igual modo al aumentar el tamaño de la base los valores (SC)<sup>2</sup> se acercan más a los valores CCSD(T), mientras que el valor SDCI sin revestir más cercano a los valores de referencia vuelve a ser el obtenido con la base DZ.

La inclusión del segundo conjunto de funciones de aumento a la base tiene importantes efectos en los valores de la propiedad obtenidos con bases DZ, al aumentar su valor acercándolo al valor de convergencia. El valor (SC)<sup>2</sup> obtenido con la base d-aug-cc-pVQZ se aparta ligeramente del valor de referencia, rompiendo la tendencia observada para los otros conjuntos de base (ver figura 5.4).

Tabla 5.5. Momento cuadrupolar del CO calculado con diferentes bases y métodos. Unidades Atómicas. Referencia CCSD(T) obtenida de la referencia<sup>65</sup>.

Conjunto de Base	$\Theta_{\text{SR-SDCI}}$	$\Theta_{(\text{SC})^2\text{-SR-SDCI}}$	$\Theta_{\text{CCSD(T)}}$
aug-cc-pVDZ	-1,5796	-1,5473	-1,5402
aug-cc-pVTZ	-1,5244	-1,4821	-1,4807
aug-cc-pVQZ	-1,5077	-1,4633	-1,4626
aug-cc-pV5Z			-1,4608
d-aug-cc-pVDZ	-1,5468	-1,5180	-1,5088
d-aug-cc-pVTZ	-1,5141	-1,4728	-1,4712
d-aug-cc-pVQZ	-1,5075	-1,4690	-1,4625
d-aug-cc-pV5Z			-1,4605
aug-cc-pCVDZ	-1,5891	-1,5513	-1,5454
aug-cc-pCVTZ	-1,5234	-1,4758	-1,4752
aug-cc-pCVQZ	-1,5117	-1,4618	-1,4620
aug-cc-pCV5Z			-1,4514



En los cálculos en los que se utilizaron funciones de *core* extra se puede apreciar nuevamente que el efecto de mejora del revestimiento aumenta debido a los factores expuestos con anterioridad. No obstante, el valor numérico de la propiedad

no experimenta un cambio importante puesto que los valores SDCI se alejan de los valores de referencia, tendiéndose a un valor de convergencia prácticamente idéntico al de los cálculos realizados con bases de valencia.

Para todos los conjuntos de base comprobamos nuevamente que el paso de usar bases TZ a QZ supone cambios en la propiedad mucho menores que el paso de DZ a TZ. Sin embargo este cambio producido por el paso de TZ a QZ no es despreciable, por lo que no podemos afirmar tajantemente que la convergencia de la propiedad con la base haya sido alcanzada con bases TZ. La diferencia entre los resultados CCSD(T) QZ y 5Z es mucho menor, por lo que se puede afirmar que con bases QZ sí que se ha alcanzado un grado de convergencia razonable. En cualquier caso los valores proporcionados por los cálculos con bases TZ son razonablemente cercanos a los de convergencia y los cálculos son mucho menos costosos que los QZ, lo que hace que estas bases presenten la mejor relación entre calidad del resultado y costo computacional.

### 5.7.- Momento cuadrupolar del CO<sub>2</sub>

El momento cuadrupolar del CO<sub>2</sub> es un parámetro de gran importancia y bien conocido, pues se utiliza con frecuencia para calibrar el instrumental con el que se realizan los experimentos de EFGB

en los que se miden momentos cuadrupolares de otros sistemas (véase por ejemplo la referencia 144). Es por esto por lo que hay disponibles en la bibliografía un cierto número de estudios teóricos y experimentales en los que se obtiene su valor.<sup>119,135,144,147</sup> Por otro lado, se ha estudiado también esta propiedad como una forma de obtener una mejor comprensión de la distribución de carga de este sistema, muy importante para explicar su reactividad.<sup>85</sup> En varios de los estudios mencionados se ha investigado el efecto de las bases en el valor final de la propiedad,<sup>85,119,135</sup> siendo el más completo de ellos el presente en la referencia 119, tanto por el tipo de métodos empleados (CC hasta CCSD(T)) como por el número y tipo de bases utilizadas. Por este motivo los valores de referencia indicados en este apartado se corresponden con los valores CCSD(T) calculados en ese estudio.

De acuerdo con el procedimiento seguido en el estudio de referencia, la geometría a la que se han realizado los cálculos teóricos es la geometría experimental de equilibrio, con una longitud de enlace C-O de 2,19169  $\text{a}_0$ . Del mismo modo, se congelaron los electrones de *core* durante el proceso de correlación en todos los cálculos, salvo en aquellos en que se usaron bases de tipo aug-cc-pCVXZ.

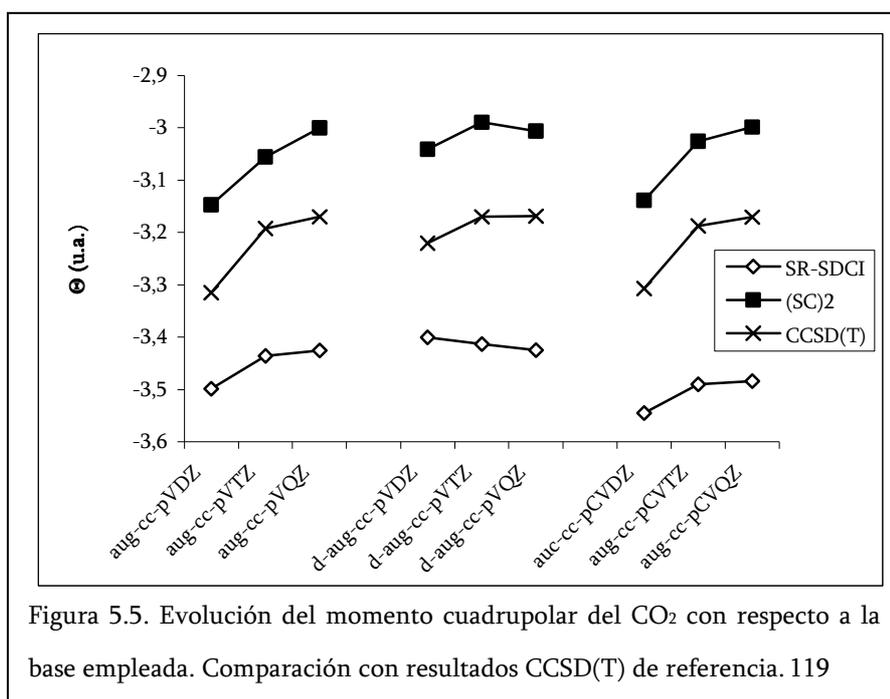
Los valores de momento cuadrupolar calculados con los métodos SDCI y (SC)<sup>2</sup>-SDCI, junto con los valores de referencia CCSD(T) se muestran en la tabla 5.6. A pesar del mayor número de átomos del sistema los resultados presentan un comportamiento general bastante similar al observado en los casos anteriores. Una vez más los valores (SC)<sup>2</sup> se encuentran más próximos a los valores de referencia que los valores obtenidos mediante el cálculo no revestido, aunque en este caso la mejora no es tan importante como en el caso del CO. Los valores SDCI más próximos a la referencia son de nuevo los obtenidos con bases DZ, alejándose

Tabla 5.6. Momento cuadrupolar del CO<sub>2</sub> calculado con diferentes bases y métodos. Unidades Atómicas. Los valores CCSD(T) provienen de la referencia 119.

Conjunto de Base	$\Theta_{\text{SR-SDCI}}$	$\Theta_{(\text{SC})^2\text{-SR-SDCI}}$	$\Theta_{\text{CCSD(T)}}$
aug-cc-pVDZ	-3,4986	-3,1471	-3,3149
aug-cc-pVTZ	-3,4357	-3,0556	-3,1923
aug-cc-pVQZ	-3,4255	-3,0006	-3,1702
d-aug-cc-pVDZ	-3,4006	-3,0411	-3,2204
d-aug-cc-pVTZ	-3,4131	-2,9894	-3,1702
d-aug-cc-pVQZ	-3,4246	-3,0062	-3,1689
aug-cc-pCVDZ	-3,5451	-3,1385	-3,3071
aug-cc-pCVTZ	-3,4898	-3,0258	-3,1878
aug-cc-pCVQZ	-3,4835	-2,9986	-3,1704

de estos según la base crece. Siguiendo con el comportamiento general, el paso de usar bases DZ a TZ supone cambios en el valor de la propiedad calculada mucho mayores que el paso de bases TZ a QZ. La diferencia entre los resultados TZ y los QZ es suficientemente pequeña como para afirmar que la convergencia en el valor de la propiedad con la base se alcanza con bases TZ. Esto es especialmente evidente cuando se utilizan bases doblemente aumentadas, que modifican los valores de la propiedad levemente acelerando el proceso de convergencia, como se puede ver en la figura 5.5.

El uso de conjuntos de base de tipo *core*-valencia tiene muy poco efecto en el valor de las



propiedades calculadas, particularmente en las obtenidas con los métodos CCSD(T) y (SC)<sup>2</sup>-SDCI. Sin embargo, al modificar los valores SDCI hace que resulte más evidente la mejora que introduce el revestimiento.

Figura 5.5. Evolución del momento cuadrupolar del CO<sub>2</sub> con respecto a la base empleada. Comparación con resultados CCSD(T) de referencia. 119

### 5.8.- Momento cuadrupolar del C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>

El momento cuadrupolar del C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> ha sido estudiado teórica<sup>63,118</sup> y experimentalmente<sup>79</sup> junto con el de otros hidrocarburos derivados de esta molécula y representa un interesante ejemplo de molécula orgánica en el que el cálculo de propiedades eléctricas se simplifica debido a su geometría lineal. En la referencia 118 se presenta un estudio de la influencia en el valor del momento cuadrupolar calculado teóricamente de las bases utilizadas para el cálculo comparable a los utilizados como fuente de valores de referencia en los estudios de los diferentes sistemas presentados hasta ahora. En consecuencia en

este apartado utilizaremos como valores de referencia los valores calculados a nivel CCSD(T) en el estudio citado.

La geometría utilizada en todos los cálculos es la experimental de equilibrio, lineal y con longitudes de enlace de 2,27351  $a_0$  para el enlace C-C y de 2,00719  $a_0$  para el enlace C-H.

Por otro lado, y de acuerdo con los cálculos de referencia, todos los electrones fueron correlacionados en todos los cálculos independientemente del conjunto de base utilizado.

Los resultados obtenidos para los diferentes métodos teóricos y conjuntos de base utilizados se muestran en la tabla 5.7. En la figura 5.6 se muestra gráficamente la evolución de la propiedad con el conjunto de base para cada uno de los tipos de éstas utilizado.

El comportamiento general observado presenta gran similitud con lo observado con anterioridad para otros sistemas, particularmente con el CO. El revestimiento (SC)<sup>2</sup> tiene un papel muy importante de mejora de los valores SDCI, y proporciona momentos cuadrupolares prácticamente iguales a los obtenidos con el método CCSD(T). Como hemos visto con anterioridad, cuando se emplean bases DZ el valor SDCI se encuentra más cerca de los valores de referencia que al emplearse bases de mayor tamaño.

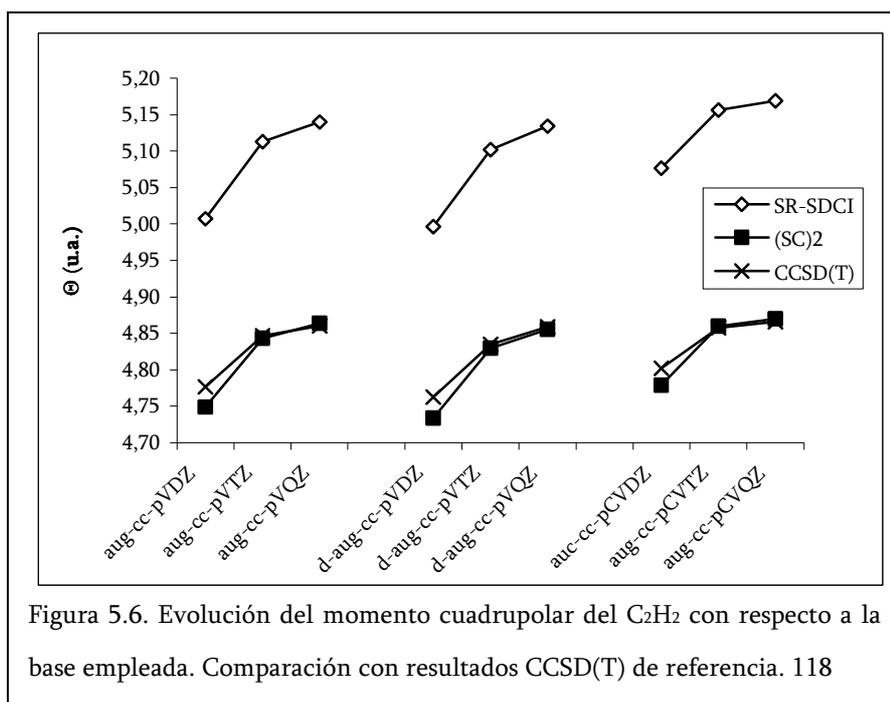
Por otro lado, el empleo de bases doblemente aumentadas hace disminuir levemente todos los valores de momento cuadrupolar, particularmente los obtenidos con bases más pequeñas, alterando en pequeña medida el proceso de convergencia. El uso de conjuntos de base de *core*-valencia tiene un efecto relativamente importante, acercando los valores DZ a los TZ en todos los métodos y acelerando levemente la convergencia. Se

Tabla 5.7. Momento cuadrupolar del C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> calculado con diferentes bases y métodos. Unidades Atómicas. Valores CCSD(T) obtenidos de la referencia 118

Conjunto de Base	$\Theta_{SR-SDCI}$	$\Theta_{(SC)2-SR-SDCI}$	$\Theta_{CCSD(T)}$
aug-cc-pVDZ	5,0072	4,7488	4,7768
aug-cc-pVTZ	5,1127	4,8431	4,8464
aug-cc-pVQZ	5,1396	4,8637	4,8600
d-aug-cc-pVDZ	4,9962	4,7336	4,7629
d-aug-cc-pVTZ	5,1019	4,8295	4,8348
d-aug-cc-pVQZ	5,1339	4,8552	4,8589
aug-cc-pCVDZ	5,0764	4,7789	4,8023
aug-cc-pCVTZ	5,1562	4,8599	4,8574
aug-cc-pCVQZ	5,1688	4,8698	4,8659

puede ver este efecto desde la perspectiva contraria, es decir, en los casos en que los electrones de *core* son correlacionados pero se han utilizado bases de valencia sin funciones de *core* extra el sistema no está bien descrito, especialmente cuando el tamaño de la base es más pequeño. Cuando el tamaño de la base aumenta las funciones normales de ésta suplen la ausencia de funciones de *core* específicas, mejorando la descripción del sistema. De ahí que la diferencia entre los valores de la propiedad calculados con bases aug-cc-pVXZ y aug-cc-pVCXZ pase de 0,04 u.a. para bases DZ a 0,005 u.a. para bases QZ. Para una descripción correcta del sistema válida para todos los tamaños de base (DZ, TZ, QZ...) será necesario utilizar bases de *core*-valencia o bien mantener los electrones de *core* sin correlacionar.

Puesto que una vez más la diferencia entre el valor del momento cuadrupolar calculado con bases DZ y el calculado con bases TZ es muy superior a la diferencia entre los valores calculados con bases



TZ y QZ, podemos afirmar que al usar bases TZ nos encontramos razonablemente cerca de los valores de convergencia de la propiedad con la base.

## 5.9.- Conclusiones

El análisis de los resultados de los estudios de la influencia de las bases realizados sobre este conjunto de sistemas modelo nos lleva a destacar las siguientes conclusiones:

En primer lugar se aprecia como el método de revestimiento (SC)<sup>2</sup> aporta una mejora de los valores de las propiedades sobre las calculadas con el método SR-SDCI en todos los casos y para todos los conjuntos de base utilizados. Tan sólo en el caso del BH calculado con bases DZ parece que la inclusión del revestimiento provoca un leve empeoramiento del valor de la propiedad, pero, como ya hemos mencionado con anterioridad, este aparente empeoramiento podría justificarse en base al conocido buen comportamiento accidental del método SDCI en cálculos de propiedades electrónicas realizados utilizando bases DZ.<sup>143</sup> El grado en el que el revestimiento mejora los resultados de propiedad obtenidos depende del sistema analizado, variando desde el caso del momento cuadrupolar del BH, en el que la mejora es mínima, hasta los de los momentos cuadrupolares de CO y C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, donde los resultados de los cálculos (SC)<sup>2</sup> coinciden prácticamente con los del método CCSD(T) utilizado como referencia.

Por otra parte, la tendencia general indica que los valores obtenidos con el método (SC)<sup>2</sup> se van acercando los valores de referencia según se avanza en la serie de bases DZ, TZ, QZ..., justo al contrario que lo observado para los valores SR-SDCI sin revestir. Tan sólo en el momento cuadrupolar del HF los valores (SC)<sup>2</sup> evolucionan de manera diferente, alejándose de la referencia al avanzar en la serie. Sin embargo en este sistema parece que las bases simplemente aumentadas son claramente insuficientes, y probablemente serían necesarias bases triplemente aumentadas (o superiores) para disponer de la flexibilidad suficiente.

En lo que se refiere al tamaño de la base, se ha comprobado que en todos los sistemas y para todas las propiedades estudiadas, tanto con los métodos CI como con los métodos CC de referencia, el cambio de utilizar bases de tipo DZ a utilizar bases de tipo TZ supone una alteración en el valor calculado de las propiedades de mucha mayor magnitud que el que supone pasar de utilizar una base TZ a otra QZ. Este hecho nos lleva a afirmar que es necesario contar con conjuntos de base al menos TZ de cara a la obtención de valores de propiedades electrónicas satisfactorios, pues los valores obtenidos con bases de menor tamaño (DZ) por lo general se encontrarán alejados del valor de convergencia de la propiedad. El empleo de bases QZ es recomendable, dado que en ciertos sistemas

el valor obtenido con bases TZ puede no estar suficientemente cerca del valor de convergencia. Sin embargo el gran incremento en coste computacional que supone el empleo de estas bases con respecto a las bases TZ hace que no siempre sea factible su empleo, especialmente cuando el tamaño del sistema en estudio sea superior al de los sistemas aquí analizados. Esto nos lleva a recomendar las bases TZ para el cálculo de propiedades electrónicas, pues presentan un buen equilibrio entre la calidad de los valores teóricos que permiten obtener y el coste computacional de los cálculos a realizar.

Se ha estudiado también el efecto de la inclusión de un segundo juego de funciones de aumento en las bases. Éste se ha revelado de importancia en varios de los sistemas analizados, modificando significativamente los valores de propiedades obtenidos. Por término general la magnitud de la modificación ha sido mayor en los conjuntos de base más pequeños, disminuyendo según se avanza en la serie DZ, TZ, QZ. De esta forma parece que la inclusión de funciones de aumento extra compensa en cierta medida las deficiencias de las bases más pequeñas. La consecuencia más importante es que el proceso de convergencia se acelera levemente, es decir, que en algunos de los sistemas estudiados la convergencia parece alcanzarse antes (con una base de menor tamaño) al emplearse bases doblemente aumentadas.

El estudio de la influencia de los conjuntos de base *core*-valencia en las propiedades electrónicas se ha visto dificultado por el hecho de que los cálculos de referencia no presentaban una metodología uniforme en el tratamiento de los electrones de *core*, de forma que en algunos de ellos no se correlacionaron en ningún caso mientras que en otros todos ellos fueron siempre correlacionados. El caso más habitual sin embargo implicaba correlacionar todos los electrones en los cálculos con bases *core*-valencia y correlacionar sólo los electrones de valencia al usarse bases de valencia.

El efecto de la adición de funciones de *core* extra se ha revelado poco importante en todos los casos, variando muy levemente los valores calculados de las propiedades respecto de los obtenidos con bases de valencia. Los valores obtenidos con bases DZ son los más afectados por la inclusión de estas funciones. En los casos en que sólo se correlacionaron los electrones de *core* al utilizarse conjuntos de

base *core*-valencia se ha apreciado un aumento del grado de mejora introducido por el método de revestimiento (SC)<sup>2</sup> respecto del observado al usarse las bases equivalentes de valencia. Este comportamiento puede deberse al hecho de que el método de revestimiento dispone de más electrones que movilizar al no estar congelado el *core* y por tanto es capaz de mejorar en mayor medida el resultado SDCI más que al hecho de utilizar bases con funciones de *core* extra en sí. El único caso en el que los valores de la propiedad son afectados significativamente por el uso de estas bases de *core*-valencia es el de la molécula de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, único sistema en el que todos los electrones fueron correlacionados en todos los cálculos realizados. Por su parte el uso de estas bases no tiene ningún efecto en el caso del BH, en el que los electrones de *core* fueron congelados en todos los cálculos de correlación. La conclusión que estos resultados parecen arrojar es que es necesario utilizar conjuntos de base de *core*-valencia sólo en el caso de que se correlacionen los electrones de *core* del sistema, siendo innecesario su uso cuando solo se correlacionan los electrones de valencia. Así pues, es de esperar que se obtuviesen resultados muy similares calculando un mismo sistema con los electrones de *core* congelados y bases de valencia o bien con todos los electrones correlacionados y bases de *core*-valencia.

En conclusión, podemos afirmar que para el cálculo de propiedades electrónicas de alta calidad será necesario utilizar bases aug-cc-pVTZ o superiores, preferiblemente doblemente aumentadas, pero que no se requiere la inclusión de funciones de *core* extra salvo en el caso de que se correlacionen todos los electrones, incluyendo los de *core*. Estas conclusiones se encuentran de acuerdo con las mostradas por otros autores en estudios similares sobre la influencia de las bases en el valor de las propiedades calculadas utilizando otros métodos, fundamentalmente CC (véanse por ejemplo las referencias 63, 84 y 137)

Ha de considerarse no obstante, que en este apartado sólo se han estudiado ejemplos con átomos del primer y del segundo periodo. Para átomos del tercer y sucesivos periodos, los efectos de

polarización de *core*, interacción *core*-valencia, etc, hacen que la necesidad de bases de tipo QZ con un grado de aumento superior no pueda ser descartada con los tests realizados aquí.

Leyes de Lucas adaptadas al cálculo teórico:

1. Su cálculo más importante necesitará más memoria de la que hay
2. Si tiene bastante memoria, no tendrá suficiente espacio en el disco
3. Si el cálculo cabe en la memoria y tiene suficiente espacio en el disco se producirá un corte de corriente
4. Si el cálculo evoluciona perfectamente lo que está esperando es el momento crítico para pararse

## CAPÍTULO 6

### Obtención de propiedades moleculares de referencia:

#### cálculos FCI sobre el Be<sub>3</sub>

Como se menciona en apartados anteriores, el enorme coste computacional del método FCI hace que, a pesar de ser el método teórico que proporciona valores de referencia de mayor calidad con los que comparar los valores obtenidos con otros métodos teóricos, el número de resultados disponibles sea muy escaso, especialmente en lo que se refiere a propiedades eléctricas moleculares. A fin de aumentar el número de tests de calidad con los que comparar las propiedades calculadas con el programa PROP se decidió obtener valores de referencia FCI propios sobre un nuevo sistema aún no estudiado con este método con los que comparar los valores calculados con los métodos SDCI y (SC)<sup>2</sup>-SDCI.

#### 6.1.- El programa VEGA

Para realizar los cálculos FCI se utilizó el programa VEGA,<sup>148,149</sup> desarrollado por los doctores Bendazzoli y Evangelisti en la Universidad de Bologna. El programa VEGA dispone de dos módulos

ejecutables independientes y paralelos llamados CASTORE y POLLUCE, cuya finalidad es realizar el cálculo FCI en sistemas con más de 4 electrones o con 4 o menos electrones respectivamente. VEGA permite también realizar cálculos CI limitados, aunque en el marco de este trabajo no se han realizado cálculos de este tipo con este programa, por lo que esta característica no será tratada en mayor profundidad.

Al contrario que otros códigos FCI, el programa VEGA no está limitado al cálculo de energías FCI sino que permite calcular propiedades eléctricas como los momentos dipolares y cuadrupolares o como los momentos dipolares y cuadrupolares de transición a estados excitados. Esta característica lo convierte en especialmente indicado para obtener valores de referencia para los cálculos realizados con PROP. Igualmente, el programa permite calcular polarizabilidades FCI.

En lo que se refiere a la obtención de momentos dipolares y cuadrupolares, el cálculo se realiza como un producto escalar en el espacio FCI entre el vector representativo del estado final  $|\Psi_f\rangle$  y el vector  $\hat{\mu}|\Psi_0\rangle$ , donde  $\hat{\mu}$  es la componente de interés del operador monoeléctrico de dipolo o cuadrupolo y  $|\Psi_0\rangle$  el vector propio del estado fundamental. Para el momento dipolar, por ejemplo, se tiene que  $\hat{\mu} = -e \sum_{kl} r_{kl} a_k^+ a_l$ , siendo  $r_{kl} = \langle \psi_k(i) | r_i | \psi_l(i) \rangle$ , donde la  $i$  etiqueta al electrón "i". Nótese que al integrar  $r_{kl}$  no depende de las coordenadas del electrón, pero es diferente para cada par de SOM (k,l). Una vez se ha generado el vector  $\hat{\mu}|\Psi_0\rangle$ , el producto escalar con  $\langle \Psi_f |$  se realiza por comparación de *strings* de SOM  $\alpha$  y  $\beta$  de forma particularmente eficiente, pues el programa FCI está especialmente optimizado para esta operación. Cuando el vector  $|\Psi_f\rangle$  es el del estado fundamental la propiedad calculada es el momento dipolar (o cuadrupolar en su caso), y cuando se trata del vector propio de un estado excitado se obtiene el momento de transición asociado a la excitación a ese estado. El programa permite también calcular el momento dipolar o cuadrupolar de un estado excitado dado  $f$  sustituyendo  $\hat{\mu}|\Psi_0\rangle$  por  $\hat{\mu}|\Psi_f\rangle$  en el producto escalar.

Las versiones originales del programa VEGA utilizan la cadena MOLPRO<sup>150</sup> para obtener los OM y las integrales necesarias para los cálculos FCI. Al no disponerse de esta cadena en funcionamiento en

las máquinas de cálculo empleadas y carecerse de experiencia en su empleo, se adaptó el código de VEGA para que pudiera leer la información necesaria a partir de los ficheros de salida de la cadena MOLCAS<sup>99</sup> y a través de la interfaz MOLCOST,<sup>100</sup> programas utilizados junto con PROP en los cálculos de propiedades mostrados hasta ahora. Este trabajo fue realizado por G. L. Bendazzoli y J. M. Junquera en Toulouse y Valencia con la asistencia de D. Maynau. Dentro de esta adaptación se hizo necesario escribir un programa intermedio capaz de traducir las integrales monoeléctricas a un formato reconocible por VEGA, pues las versiones disponibles de MOLCOST no cubrían esta adaptación. Dicho programa ha recibido el nombre de CAS2PRO.<sup>151</sup>

El código adaptado ha sido instalado en estaciones de trabajo IBM power3 y power4, aunque la mayor parte de los cálculos realizados con él, así como el grueso de las pruebas de funcionamiento, se han realizado en plataformas PC de 32 bits equipadas con sistemas operativos Linux.

## **6.2.- Elección del sistema molecular**

El sistema elegido para realizar sobre él cálculos FCI fue el trímero de berilio ( $\text{Be}_3$ ), pues a pesar de su pequeño tamaño es un sistema complejo cuyo estudio resulta atractivo en sí mismo. El estudio teórico de pequeños clusters metálicos como el  $\text{Be}_3$  puede parecer sencillo *a priori* dado que tienen un número de átomos pequeño, presentan estructuras electrónicas de capa cerrada y los enlaces presentes no implican electrones d. Sin embargo algunos estudios sobre el dímero de berilio así como sobre otros clusters de metales como Mg y Ca existentes en la bibliografía demuestran que el estudio de este tipo de sistemas presenta numerosas dificultades.<sup>152,153,154</sup>

Por otro lado, a pesar de la ausencia de orbitales de tipo d en la capa de valencia, los clusters de berilio son particularmente difíciles de estudiar teóricamente debido al conocido carácter multiconfiguracional de estos sistemas causado por la diferencia de energías relativamente pequeña entre los orbitales 2s y 2p y por la planaridad de su superficie de energía potencial.<sup>155</sup>

En su estado fundamental el átomo de berilio presenta una configuración  $1s^2 2s^2$  con una capa cerrada 2s y ningún electrón desapareado. De acuerdo con esta estructura la formación de enlaces

entre átomos de berilio no debería estar favorecida. Sin embargo, la disponibilidad de orbitales 2p a medio camino entre la capa cerrada 2s y los orbitales de número cuántico  $n = 3$  favorece la formación de los enlaces entre átomos de berilio al permitir una gran hibridación de los orbitales s y p.<sup>156</sup> Es interesante notar que los estados  $^3P$  y  $^1P$  ( $2p^1$ ) del átomo de Be se encuentran a 2,72 y 5,26 eV del estado  $^1S(2s^2)$  fundamental mientras que los estados  $^3S$  y  $^1S$  ( $3s^1$ ) se encuentran a 6,44 y 6,76 eV respectivamente. Cerca de estos valores se puede apreciar la presencia del estado  $^1D$  (6,98 eV), que puede describirse como diexcitado  $2s^{-2}-2p^2$ .<sup>157</sup> Como consecuencia la correlación electrónica juega un papel decisivo en el origen del enlace. Por otra parte estos valores indican la probable existencia de estados doblemente excitados en los clusters de Be a energías significativamente inferiores a los 7 eV. La correlación no dinámica es por tanto una característica fundamental en la estructura electrónica de los clusters de Be y en consecuencia los métodos de correlación simple-referencia no serán apropiados para el estudio de estos sistemas. Por otro lado, dado que se espera un enlace débil, la superficie de energía será muy plana (poca curvatura). Este dato se obtiene de los cálculos realizados hasta la fecha y hace que su estudio sea también sensible a los efectos de correlación dinámica. En conclusión, la superficie de energía potencial en clusters de berilio es muy sensible al método de correlación empleado para describirla.

Otra de las razones que hacen que exista un número significativo de trabajos teóricos<sup>158,159,160,161,162,163</sup> sobre este tipo de sistemas a pesar de las dificultades que presenta su estudio, es la gran diferencia existente entre, de un lado las propiedades medidas experimentalmente para el  $Be_2$  y las predichas para otros clusters de Be de pequeño tamaño y del otro las propiedades observadas en el berilio metal.<sup>127,158</sup>

En particular el dímero  $Be_2$  ha sido estudiado en numerosas ocasiones (véanse por ejemplo las referencias 160, 164, 165, 166, 167, 168 y 169) y ha sido aislado experimentalmente,<sup>166, 170</sup> por lo que se ha constituido en un sistema de referencia bien establecido para estudios con métodos teóricos. Esta molécula puede ser útil para ilustrar las dificultades para el estudio teórico de este tipo de sistemas antes mencionadas: mientras que la energía de disociación  $D_e$  experimental es de aproximadamente

2,4 kcal/mol y la distancia de enlace de equilibrio de 2,45 Å, los cálculos SCF dan potenciales repulsivos. Por su parte los métodos Moller-Plesset y CI limitados muestran sólo un mínimo poco profundo alrededor de 4,0 Å mientras que los métodos CI multi-referencia, coupled cluster y FCI indican la presencia de un pozo (de aproximadamente 2,3 kcal/mol) a una distancia internuclear de alrededor de 2,2 Å.<sup>163</sup> Por último el método DFT B3LYP sobrestima substancialmente el valor de  $D_e$  (4,4 eV) pero da valores razonables de  $R_e$  (2,48 Å).<sup>158</sup>

Por su parte el  $Be_3$  no ha sido aislado experimentalmente, por lo que se carece de valores de distancias de equilibrio o energías de disociación experimentales con las que comparar los valores obtenidos en los cálculos teóricos disponibles en la bibliografía. Sin embargo estos valores parecen presentar un comportamiento similar al observado en el dímero. Del mismo modo que en aquel, los cálculos SCF indican que el  $Be_3$  no está enlazado en absoluto.<sup>154,156,160</sup> Asimismo los métodos CCSD y CI limitados indican la presencia de un mínimo poco pronunciado mientras que los cálculos MRCI muestran un mínimo más profundo y a distancias más cortas.<sup>154,155,156,161</sup> Como en el caso anterior la energía de enlace DFT B3LYP prácticamente dobla el valor MRCI.<sup>158</sup>

Todo esto pone de evidencia la necesidad de resultados de referencia con los que comparar los resultados obtenidos para estos sistemas con los diferentes métodos teóricos disponibles y da una mayor relevancia a los cálculos FCI a realizar en este apartado más allá de su utilidad como referencia para el cálculo de valores de propiedades eléctricas. Teniendo esto en consideración los cálculos FCI realizados sobre el  $Be_3$  en este trabajo no se han limitado al estudio de las propiedades eléctricas y de transición, sino que se han calculado otras propiedades que pudieren ser utilizadas como referencia para cálculos teóricos. De esta forma se ha estudiado en detalle el estado fundamental de la molécula a fin de obtener las estructuras de equilibrio y las energías de disociación tanto de la forma triangular como de la forma lineal del trímero. Se han caracterizado los puntos singulares presentes a lo largo de las curvas de disociación simétrica de ambas formas, curvas que son de utilidad para estudiar la consistencia con el tamaño de otros métodos teóricos, y se han calculado las frecuencias de vibración armónicas y anarmónicas para los dos modos normales de vibración de la forma triangular, la más

estable de las dos. Esta propiedad está determinada por la forma de la curva de potencial a lo largo de cada coordenada normal de vibración en un intervalo alrededor del mínimo, por lo que la obtención de un valor de referencia proporciona un test muy sensible para estudiar la forma en que diferentes métodos teóricos describen la superficie de potencial alrededor del mínimo. Se debe destacar en este punto que el número de valores FCI de frecuencias de vibración disponibles en la bibliografía es muy escaso. Hasta el momento tan sólo se pueden encontrar valores de frecuencias de vibración anarmónicas FCI para un pequeño número de sistemas diatómicos (como  $\text{CH}^+$ ,<sup>171</sup>  $\text{BH}^{171, 172}$  o  $\text{HF}^{172}$ ) mientras que en los pocos casos en los que se ha calculado esta propiedad para sistemas de 3 o más átomos sólo se han obtenido frecuencias armónicas ( $\text{CH}_2$ ,<sup>173, 174</sup>  $\text{NH}_2^+$ ,  $\text{NH}_2$ <sup>175</sup> y  $\text{BH}_3$ <sup>176</sup>). Este hecho da mayor relevancia a los valores obtenidos para este sistema.

En lo que se refiere a los estados excitados, se han obtenido las energías de los primeros 19 estados singulete. Todos ellos están situados por debajo del primer potencial de ionización de la molécula – que también ha sido determinado a nivel FCI en este trabajo–, y se ha analizado con detenimiento su naturaleza, prestando especial atención a aquellos estados claramente multi-configuracionales o descritos principalmente por excitaciones múltiples. Los momentos de transición FCI tanto dipolares (en la aproximación de longitud de dipolo) como cuadrupolares han sido también calculados, así como el momento cuadrupolar del estado fundamental.

De forma paralela a los cálculos FCI se han realizado cálculos CAS-SDCI y CAS-SDCI revestidos con el método (SC)<sup>2</sup>, utilizando la cadena CASDET-CASDI y el programa PROP a modo de nuevos tests encaminados a establecer la bondad de los resultados proporcionados por estos métodos así como el efecto del revestimiento sobre las diferentes propiedades calculadas en comparación con estos nuevos valores de referencia.

### **6.3.- Detalles de los cálculos**

El gran coste computacional del método FCI ha limitado el tamaño del conjunto de base a usar en estos cálculos, habiéndose empleado el conjunto de base de ANOs optimizado por Widmark y

colaboradores,<sup>125</sup> utilizando una contracción [3s2p1d] a partir de un conjunto de primitivas 14s9p4d. El pequeño tamaño de esta base así como la carencia de funciones difusas hace que los resultados obtenidos en estos cálculos no sean comparables cuantitativamente a los valores que pudieran obtenerse experimentalmente, particularmente en el caso de las propiedades eléctricas, para las que, como hemos visto en puntos anteriores, es muy importante la inclusión de funciones difusas en la base. No obstante, como se ha expuesto con anterioridad, los valores calculados con el método FCI son exactos para un conjunto de base dado, y por tanto su papel como referencia para otras metodologías teóricas es independiente del tamaño de la base utilizada.

Se han utilizado los OM SCF canónicos, y los tres orbitales moleculares de menor energía, que corresponden fundamentalmente a la combinación de los orbitales 1s de los tres átomos de berilio, se mantuvieron congelados en el proceso de correlación en todos los cálculos. En consecuencia en los cálculos FCI realizados, así como en los CAS-SDCI, participaron 39 OM y 6 electrones.

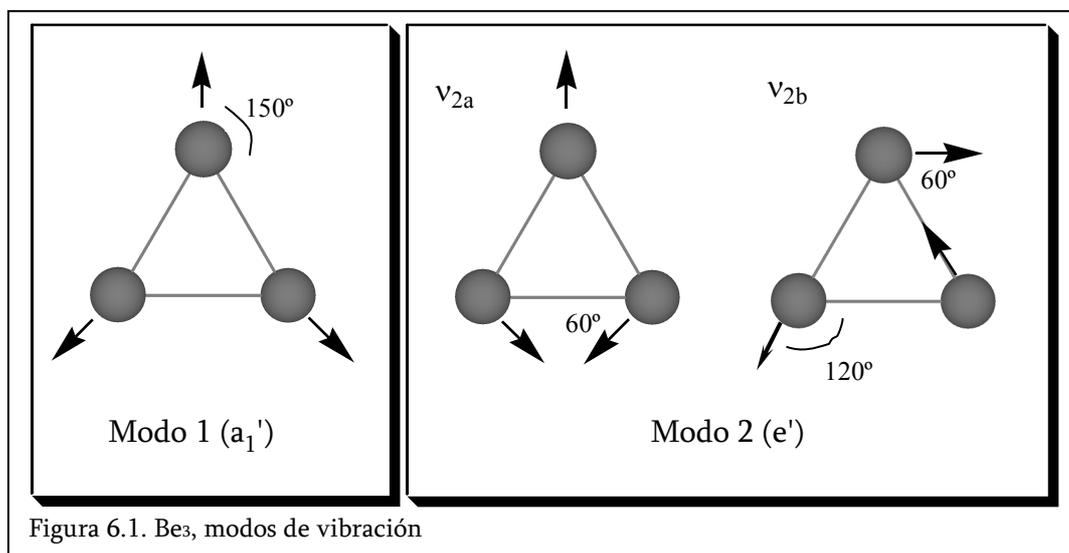
Todos los cálculos realizados sobre el trímero en su forma triangular ( $D_{3h}$ ) han sido realizados dentro del grupo de simetría  $C_{2v}$ , manteniéndose la molécula sobre el plano xy. Las simetrías de los 39 orbitales participantes en el cálculo FCI dentro de este grupo son 15a<sub>1</sub>, 7b<sub>1</sub>, 12b<sub>2</sub> y 5a<sub>2</sub>. El espacio ocupado es 2a<sub>1</sub> y 1b<sub>2</sub>. Estos orbitales ocupados se corresponden con los orbitales 2a<sub>1</sub>' y 2e' del sistema en el grupo de simetría  $D_{3h}$  dado que las especies de simetría  $D_{3h}$  se resuelven en este caso en las especies de simetría  $C_{2v}$  tal y como se indica a continuación: A<sub>1</sub>' → A<sub>1</sub>, A<sub>1</sub>'' → A<sub>2</sub>, A<sub>2</sub>' → B<sub>2</sub>, A<sub>2</sub>'' → B<sub>1</sub>, E' → A<sub>1</sub> + B<sub>2</sub> y E'' → A<sub>2</sub> + B<sub>1</sub>. En la molécula lineal  $D_{\infty h}$ , los cálculos se han realizado dentro del grupo de simetría  $D_{2h}$ , utilizando el eje molecular como eje principal del sistema. Las simetrías de los orbitales en este caso son 10a<sub>g</sub>, 5b<sub>3u</sub>, 5b<sub>2u</sub>, 2b<sub>1g</sub>, 8b<sub>1u</sub>, 4b<sub>2g</sub>, 4b<sub>3g</sub> y 1a<sub>u</sub>, y la ocupación 2a<sub>g</sub>, 1b<sub>1u</sub>.

### ***6.3.1.- Estudio del estado Fundamental***

Para estudiar la hipersuperficie de energía potencial del estado fundamental se han realizado tres trayectorias o cortes sobre la misma, y se han calculado las energías a lo largo de las tres secciones obtenidas. El primer corte corresponde a la atomización por disociación simétrica del triángulo

equilátero. En la zona cercana al mínimo las propiedades de esta curva se corresponden con las del modo de vibración normal  $\nu_1$ . La segunda curva se corresponde con una distorsión de la estructura del mínimo –obtenida a partir de la primera curva– siguiendo una de las componentes degeneradas del modo normal  $\nu_2$ . En concreto se escogió la indicada como  $\nu_{2a}$  en la figura 6.1<sup>177</sup> a fin de poder seguir realizando los cálculos dentro de grupo de simetría  $C_{2v}$ . Por su parte la tercera curva se corresponde con la atomización simétrica del trímero lineal, siguiendo el modo de vibración de *stretching* simétrico. Esta última curva no se corresponde con ningún proceso que pueda ocurrir en un hipotético  $Be_3$  aislado experimentalmente, pues, como se verá a continuación, el mínimo global en la superficie de energía potencial corresponde al trímero triangular. Así pues, no se puede asociar ningún modo normal de vibración a este movimiento. Si la molécula en equilibrio fuera lineal, la vibración alrededor del mínimo de esta curva correspondería al modo de vibración de *stretching* simétrico, como se ha indicado más arriba.

El cálculo de las frecuencias de vibración asociadas a las curvas de potencial se ha realizado de la siguiente manera: en primer lugar se ha determinado cuidadosamente la geometría del mínimo del trímero triangular mediante un proceso compuesto de dos etapas en las que se han realizado sendos análisis de regresión. En la primera etapa se ha ajustado un polinomio de cuarto orden a una serie de puntos distribuidos uniformemente alrededor del mínimo. Se ha calculado la energía FCI a la geometría del mínimo predicho en este primer ajuste, y se ha añadido su valor como un nuevo punto en un segundo ajuste polinomial a partir del cual se ha obtenido la geometría final del mínimo FCI, en



la cual se ha calculado la energía de éste. Los puntos de la primera curva, correspondientes al modo 1 (a<sub>1</sub>'), se han descrito en función del desplazamiento de su geometría respecto al mínimo calculado. Para el modo 2 (e') se ha calculado la segunda curva descrita anteriormente. En ésta, las geometrías de los puntos incluidos en el análisis de regresión se corresponden con distorsiones del mínimo calculado en el paso anterior a lo largo del modo normal  $\nu_{2a}$ .

Una vez se ha dispuesto de ambas curvas se han calculado las coordenadas normales de vibración correspondientes ( $Q_1$  y  $Q_{2a}$ ) como:

$$Q_i = \sqrt{3m} \delta$$

donde  $m$  es la masa del  $^9\text{Be}$  (9,0121822 u.m.a) y  $\delta$  es el desplazamiento (con respecto a la posición de equilibrio) de un átomo a lo largo del eje que une dicho átomo con el centro de la molécula y cruza por su punto medio el enlace Be-Be opuesto. Los pares ( $Q/E$ ) obtenidos se han ajustado nuevamente para cada modo de vibración mediante regresión a un polinomio de cuarto orden, utilizándose 20 puntos bien distribuidos en torno al punto con  $\delta=0$  en ambos casos. Al realizar los ajustes se ha impuesto como condición adicional que el término lineal en los polinomios ajustados sea cero, puesto que ambos polinomios deben tener un mínimo en  $Q=0$  que corresponde a la geometría de equilibrio.

Los ajustes así obtenidos se han igualado miembro a miembro con la expresión del desarrollo en serie de Taylor-McLaurin del potencial alrededor del punto con  $\delta=0$ :

$$V = V_0 + \frac{1}{2} V_0'' Q^2 + \frac{1}{6} V_0''' Q^3 + \frac{1}{24} V_0'''' Q^4$$

utilizándose la cantidad  $V_0''$  así obtenida como la constante de fuerza correspondiente al modo normal de vibración  $Q$  en el cálculo de la frecuencia de vibración consiguiente:

$$\omega_i = \frac{\sqrt{V_0''}}{2\pi c} f, \text{ donde } f \text{ es un factor de conversión de unidades y } \omega \text{ se da en } \text{cm}^{-1}.$$

Para el cálculo de las frecuencias armónicas se ha procedido de forma análoga, con la única salvedad de que la serie de Taylor-McLaurin se ha truncado en el segundo término y que sólo los puntos más cercanos al mínimo –aquellos con un comportamiento claramente armónico– han sido

incluidos en el ajuste. Obsérvese que es esencial que el ajuste se realice en torno del mínimo de la curva, lo cual asegura que el término de primer orden sea nulo al serlo  $V_0'$ .

En el caso de la disociación a lo largo de la estructura lineal, formalmente se podría haber tomado una aproximación similar a la expuesta para el sistema triangular con  $Q_i = \sqrt{2m}\delta$ , donde  $\delta$  indica la desviación con respecto a la geometría de equilibrio de la forma lineal. Este tipo de aproximación sin embargo no tiene sentido físico, pues, como se ha mencionado más arriba, la geometría del mínimo lineal no se corresponde con un mínimo en la hipersuperficie de energía potencial y por tanto no existe un modo de vibración normal  $Q$  como el descrito. Sin embargo, y dada su utilidad como parámetros de referencia de la curva estudiada, se ha optado por calcular de forma similar los coeficientes del potencial desarrollado hasta cuarto orden alrededor de la posición del mínimo de la curva –calculado esta vez mediante un único ajuste a un polinomio de cuarto grado de los puntos disponibles–, utilizando la misma expresión que en el caso del trímero triangular pero ajustando directamente valores de energía frente a desplazamiento.

Todos los ajustes indicados, así como los cálculos de error asociados a los mismos e indicados en las tablas posteriores se han realizado con el auxilio del programa MATHEMATICA 4.2.<sup>178</sup>

El mismo procedimiento descrito hasta aquí ha sido utilizado para obtener las curvas de energía potencial, frecuencias de vibración y propiedades anarmónicas a nivel CAS-SDCI y (SC)<sup>2</sup>-CAS-SDCI. Las únicas diferencias a reseñar son relativas al cálculo de las frecuencias de vibración, pues para el ajuste de la expansión de Taylor del modo  $a_1'$  se han añadido en estos dos casos los puntos correspondientes a la geometría de los tres mínimos (FCI y ambos mínimos CAS-SDCI revestido y no revestido), con lo que el número de puntos en la zona del mínimo es algo más elevado que en el caso FCI. Por su parte, para el modo  $e'$  la expansión de Taylor ha sido truncada en el tercer miembro. El espacio activo empleado difiere en función de la geometría del sistema, siendo el empleado para el sistema triangular un espacio 6x11, con 6 electrones en 11 OM, y el del sistema lineal 6x12, ya que, debido a la alteración de las posiciones relativas de los orbitales y su degeneración al cambiar la geometría molecular, se hace necesario incluir un orbital más al espacio activo para describir

correctamente el sistema. El espacio activo del sistema triangular, en adelante llamado g-CAS, está compuesto por los orbitales ocupados  $2a_1'$  y  $2e'$  y los orbitales virtuales  $3a_1'$ ,  $3e'$ ,  $1a_2''$ ,  $4e'$  y  $1e''$  según la nomenclatura del grupo de simetría  $D_{3h}$ . Por su parte el espacio activo del sistema lineal (l-CAS) está formado por los tres orbitales ocupados no pertenecientes al *core*: 2 de simetría  $a_g$  y uno de simetría  $b_{1u}$ , y por 9 orbitales virtuales: uno de simetría  $a_g$ , 2 de tipo  $b_{3u}$ , 2  $b_{2u}$ , 2  $b_{1u}$ , 1  $b_{2g}$  y 1  $b_{3g}$ , en todos los casos los de menor energía de cada simetría. La nomenclatura se refiere al grupo de simetría  $D_{2h}$ .

### **6.3.2.- Estudio de los Estados Excitados**

El estudio de los estados excitados del  $Be_3$  se ha realizado sobre su forma triangular y a la geometría del mínimo obtenida en el estudio del estado fundamental. Sin embargo, puesto que ambos estudios se llevaron a cabo en paralelo la geometría del mínimo es aquella obtenida tras el primer paso del proceso de optimización descrito anteriormente, por lo que difiere ligeramente de la mostrada en los resultados correspondientes al punto anterior. De esta forma los átomos de Be se encuentran situados en los puntos (0,0; 1,312998; 0,0), (1,137090; -0,656499; 0,0), y (-1,137090; -0,656499; 0,0), donde todas las distancias se indican en Angstroms. La energía SCF del sistema con esta geometría es de -43,7149158834 u.a.

Como se indicaba con anterioridad, los cálculos sobre el sistema triangular,  $D_{3h}$ , se han realizado en su totalidad dentro del grupo de simetría  $C_{2v}$ . En el primero de estos grupos existen especies de simetría degeneradas que se resuelven en dos especies de simetría del grupo  $C_{2v}$ . Esto hace que los estados de tipo E' en el grupo  $D_{3h}$  aparezcan desdoblados como un estado  $A_1$  y un estado  $B_2$  al realizar los cálculos en el grupo  $C_{2v}$ , mientras que los E'' se desdoblarán por su parte en dos estados  $A_2$  y  $B_1$ . En este trabajo se han calculado los estados de menor energía de las cuatro simetrías posibles del grupo  $C_{2v}$ , por lo que algunos de los estados degenerados de menor energía se han obtenido en dos cálculos diferentes. Esto ha sido útil en la asignación de la simetría de los estados, la cual no siempre ha sido fácil dada la falta de correspondencia biunívoca entre las especies de simetría de ambos grupos. Por ejemplo, un estado observado de tipo  $A_1$  puede corresponder a priori tanto a un estado  $A_1'$

como a uno E' en el grupo  $D_{3h}$ , pero si se obtiene un estado  $B_2$  degenerado con él inmediatamente queda claro que se está ante un estado E'.

El tamaño de las matrices FCI para las representaciones  $a_1$ ,  $b_1$ ,  $b_2$  y  $a_2$  ha sido de 20900733, 20862740, 20897740 y 20860108 determinantes de Slater respectivamente. En los cálculos se han obtenido hasta 8 raíces simultáneas de las matrices correspondientes.

De manera paralela a los cálculos FCI se realizaron dos conjuntos de cálculos CAS-SDCI y (SC)<sup>2</sup>-CAS-SDCI utilizando la misma base y geometría así como dos espacios activos diferentes. El primero de estos espacios activos (p-CAS) está formado por 4 electrones en 6 orbitales moleculares, incluyendo los orbitales ocupados  $2e'$  y los orbitales virtuales  $3a_1'$ ,  $3e'$  y  $1a_2''$ . El segundo (g-CAS) coincide con el espacio activo utilizado para los cálculos CAS-SDCI del estado fundamental de la molécula triangular, consta de 6 electrones y 11 OMs y añade a los incluidos en el primer CAS los orbitales  $2a_1'$  (ocupado) y  $4e'$  y  $1e''$  (virtuales).

El cálculo de las energías y las propiedades de los estados CAS-SDCI ha resultado de ayuda para la asignación de estados FCI en algunos casos, especialmente en estados de alta energía, en los que problemas en el proceso de convergencia han hecho difícil esta asignación (por ejemplo estados degenerados que no lo eran estrictamente debido a problemas en el proceso de convergencia de alguno de ellos)

Por último se han realizado también cálculos SR-SDCI revestidos y sin revestir así como cálculos de respuesta lineal LR-CCSD y CC(3) a fin de comprobar la importancia de la correlación estática en el cálculo de estados excitados en este sistema.

## **6.4.- Resultados**

### ***6.4.1.- Estado Fundamental, Forma Triangular***

En la tabla 6.1 se muestran los valores de energía potencial obtenidos para el estado fundamental en la geometría triangular a lo largo de la coordenada de desplazamiento correspondiente al modo de vibración  $\nu_1(a_1')$ . Los valores de  $h$  indican la distancia entre el centro de masas del sistema (el

Tabla 6.1. Be<sub>3</sub> Triangular. Energía del estado fundamental en función de la distancia de los átomos de Be al centro de masas del sistema. Las energías se muestran en u.a. Base ANO 3s2p1d. Los electrones 1s se mantuvieron congelados durante el proceso de correlación.

Las geometrías de equilibrio se determinaron en un proceso de dos pasos. En la tabla se incluyen las geometrías de equilibrio obtenidas en el primer paso, pero no las geometrías de equilibrio finales obtenidas a partir de estas. Consúltese el texto para más detalles.

h (Å)	E (g-CAS)-SDCI	E (SC) <sup>2</sup> -(g-CAS)-SDCI	E FCI
1,154701*	-43,8644840	-43,8659105	-43,8673622
1,183568*	-43,8702423	-43,8716286	-43,8730596
1,212436*	-43,8744067	-43,8757558	-43,8771458
1,241303*	-43,8772055	-43,8785165	-43,8798894
1,270171*	-43,8789017	-43,8801791	-43,8815234
1,285759*	-43,8794271	-43,8806875	-43,8820205
1,288646*	-43,8794976	-43,8807550	-43,8820816
1,299038*	-43,8796869	-43,8809336	-43,8822505
1,312998*	-43,8798050	-43,8810402	-43,8823300
1,327541* <sup>a</sup>	-43,8797522	-43,8809741	
1,327906*	-43,8797483	-43,8809689	-43,8822468
1,328744* <sup>b</sup>	-43,8797410	-43,8809618	
1,356773*	-43,8792038	-43,8803995	-43,8816660
1,385641*	-43,8782219	-43,8793977	-43,8806417
1,414508*	-43,8769071	-43,8780666	-43,8792898
1,443376*	-43,8753727	-43,8765208	-43,8777106
1,472243*	-43,8736659	-43,8748033	-43,8759900
1,501111*	-43,8718988	-43,8730299	-43,8742002
1,529978*	-43,8701120	-43,8712388	-43,8724015
1,558846*	-43,8683687	-43,8694944	-43,8706421
1,587713*	-43,8666996	-43,8678263	-43,8689596
1,616581*	-43,8651498	-43,8662811	-43,8673816
1,789786	-43,8584547	-43,8596255	-43,8606640
1,962991	-43,8558728	-43,8569986	-43,8578646
2,136196	-43,8548679	-43,8560474	-43,8569124
2,309401	-43,8543986	-43,8556446	-43,8565410
2,482606			-43,8562901
2,655811			-43,8560503
2,829016			-43,8558194
3,002221			-43,8556131
3,175426			-43,8554408
3,348632			-43,8553038
3,464102			-43,8552303

\*Puntos utilizados en la obtención del mínimo y en el cálculo de las frecuencias de vibración

<sup>a</sup> Punto mínimo primer paso del ajuste (SC)<sup>2</sup>-CAS-SDCI

<sup>b</sup> Punto mínimo primer paso del ajuste CAS-SDCI

baricentro del triángulo) y uno de los átomos de berilio. Por su parte en la tabla 6.2 se muestran los

valores correspondientes al modo de vibración  $\nu_{2a}(e')$ , indicándose la energía potencial para cada valor de desplazamiento  $\delta$  calculado como se ha indicado en el apartado anterior.

Como se ha mencionado más arriba, el primer paso realizado consistió en el cálculo del mínimo, utilizándose para ello el procedimiento antes descrito y los veinte valores de energía frente a desplazamiento indicados con un asterisco en la tabla 6.1. La diferencia en la zona del mínimo entre los valores de energía calculados y los obtenidos con el polinomio de la curva ajustada fue de 0,00002 u.a., tanto para el cálculo FCI como para los cálculos CAS-SDCI. La distancia entre dos átomos contiguos del triángulo en la geometría FCI de equilibrio obtenida es de 2,27417 Å (4,29760 u.a.), y la energía FCI correspondiente -43,8823300 u.a. Por su parte las distancias interatómicas de equilibrio para los métodos CAS-SDCI y (SC)<sup>2</sup>-CAS-SDCI son 2,28092 y 2,27894 Å respectivamente, a los que

Tabla 6.2. Be<sub>3</sub> Triangular. Energía del estado fundamental en función de la distancia y según el movimiento indicado por el modo de vibración  $\nu_{2a}$ .  $\delta$  es el desplazamiento respecto del equilibrio del átomo emplazado en el eje de simetría  $C_2$  a lo largo de este eje. Las energías se muestran en u.a. Base ANO 3s2p1d. Los electrones 1s se mantuvieron congelados durante el proceso de correlación.

(g-CAS)-SDCI		(SC) <sup>2</sup> -(g-CAS)-SDCI		FCI	
$\delta$ (Å)	E	$\delta$ (Å)	E	$\delta$ (Å)	E
-0,2318154	-43,8649579	-0,2187836	-43,8662842	-0,216028	-43,8676120
-0,2029474	-43,8687872	-0,1899156	-43,8699712	-0,187160	-43,8714212
-0,1740794	-43,8720194	-0,1610476	-43,8731019	-0,158292	-43,8746348
-0,1452124	-43,8746643	-0,1321806	-43,8756841	-0,129425	-43,8772563
-0,1163444	-43,8767377	-0,1033126	-43,8777314	-0,100557	-43,8793195
-0,0874774	-43,8782592	-0,0744456	-43,8792616	-0,071690	-43,8808253
-0,0586094	-43,8792521	-0,0455776	-43,8802958	-0,042822	-43,8818022
-0,0430214	-43,8795772	-0,0299896	-43,8806563	-0,027234	-43,8821185
-0,0401344	-43,8796216	-0,0271026	-43,8807083	-0,024347	-43,8821612
-0,0297424	-43,8797414	-0,0167106	-43,8808577	-0,013955	-43,8822748
0,0000000	-43,8798050	0,0000000	-43,8809740	0,000000	-43,8823300
0,0008744	-43,8797529	0,0121574	-43,8809728	0,014913	-43,8822684
0,0279926	-43,8793127	0,0410244	-43,8806693	0,043780	-43,8818082
0,0568606	-43,8784480	0,0698924	-43,8799720	0,072648	-43,8809184
0,0857276	-43,8771816	0,0987594	-43,8789005	0,101515	-43,8796220
0,1145956	-43,8755313	0,1276274	-43,8774734	0,130383	-43,8779393
0,1434626	-43,8735135	0,1564944	-43,8757083	0,159250	-43,8758881
0,1723306	-43,8711415	0,1853624	-43,8736200	0,188118	-43,8734827
0,2011976	-43,8684260	0,2142294	-43,8712204	0,216985	-43,8707339
0,2300656	-43,8653730	0,2430974	-43,8685173	0,245853	-43,8676481

corresponden energías de  $-43,8798050$  y  $-43,8809740$  u.a.

Con los valores del mínimo de cada método se han calculado para cada modo de vibración los valores de la coordenada normal  $Q$  para cada punto y se han ajustado los 20 pares ( $Q$ , energía) alrededor del mínimo de cada modo a una expansión de tipo Taylor tal y como se indica en el apartado anterior (22 pares para los métodos CAS-SDCI en el modo 1). Como en el ajuste del mínimo, los residuales en el ajuste en el entorno de los mínimos de las curvas fueron de alrededor de  $0,00002$  u.a.

En la tabla 6.3 se muestran los coeficientes de las dos expansiones de Taylor y las frecuencias de vibración obtenidas, junto con los errores correspondientes, indicados como desviaciones estándar de la muestra ( $\sigma_n$ ) y derivados del ajuste. Los errores indicados para los valores de frecuencia se han calculado a partir de la desviación estándar de la constante de fuerza  $V_0''$ , asumiendo aquella como error total. Para el cálculo de las frecuencias armónicas FCI se utilizaron los 7 y los 9 valores más cercanos al mínimo para los modos de vibración 1 y 2 respectivamente.

Junto a las frecuencias de vibración calculadas se muestran en la tabla también algunos valores teóricos de esta propiedad calculados con otros métodos y obtenidos de la bibliografía. Las frecuencias HF (Hartree-Fock) mostradas en la tabla corresponden a un mínimo local de la curva SCF, de naturaleza no enlazante.<sup>160,163</sup> Las frecuencias FCI son del orden esperado de acuerdo con los valores teóricos disponibles, siendo los valores CCSD(T) obtenidos por Rendell y colaboradores con la base  $5s3p2d1f^{55}$  los más cercanos a los valores FCI [ $3s2p1d$ ] calculados en este trabajo. Esta cercanía está en cierta medida favorecida por la similitud en las condiciones de ambos cálculos: bases de tipo ANO y electrones de *core* congelados, aunque el tamaño de la base empleada en el cálculo CCSD(T) es notablemente superior al de la empleada en el cálculo FCI. Es digna de destacar la proximidad de los valores obtenidos mediante los métodos CAS-SDCI a los valores FCI, debido fundamentalmente al gran tamaño del espacio activo seleccionado que hace que estos métodos incluyan gran parte de la información aportada por el cálculo FCI. En cualquier caso se puede ver que, al igual que ocurre con la energía del punto de equilibrio, la frecuencia vibracional del modo  $a'$  y los coeficientes de la

Tabla 6.3. Cluster de Bez. Coeficientes de la expansión de Taylor alrededor del mínimo del estado fundamental y frecuencias vibracionales calculadas mediante FCI, CAS-SDCI y (SC)<sup>2</sup>-CAS-SDCI y comparadas a otros valores teóricos disponibles en la bibliografía.

(g-CAS)-SDCI				
	$V_0$ (u,a,)	$V_0''$ (u,a,)	$V_0'''$ (u,a,)	$V_0''''$ (u.a.)
Modo ai'	-43,8798212	0,00812393	-0,00643842	0,00218874
Error Estándar	(1,08 10 <sup>-5</sup> )	(3,02 10 <sup>-5</sup> )	(3,75 10 <sup>-5</sup> )	(6,89 10 <sup>-5</sup> )
Modo e'	-43,8797583	0,00541451	-0,00142022	
Error Estándar	(6,11 10 <sup>-5</sup> )	(1,06 10 <sup>-4</sup> )	(5,61 10 <sup>-5</sup> )	
(SC) <sup>2</sup> -(g-CAS)-SDCI				
	$V_0$ (u,a,)	$V_0''$ (u,a,)	$V_0'''$ (u,a,)	$V_0''''$ (u.a.)
Modo ai'	-43,8810526	0,00815666	-0,00646129	0,00218728
Error Estándar	(1,69 10 <sup>-6</sup> )	(3,08 10 <sup>-5</sup> )	(3,91 10 <sup>-5</sup> )	(6,99 10 <sup>-5</sup> )
Modo e'	-43,8809855	0,00541165	-0,00141797	
Error Estándar	(5,6 10 <sup>-5</sup> )	(4,87 10 <sup>-5</sup> )	(5,12 10 <sup>-5</sup> )	
FCI				
	$V_0$ (u,a,)	$V_0''$ (u,a,)	$V_0'''$ (u,a,)	$V_0''''$ (u.a.)
Modo ai'	-43,8823503	0,00826441	-0,00687663	0,00262201
Error Estándar	(8,8 10 <sup>-6</sup> )	(1,505 10 <sup>-5</sup> )	(1,92 10 <sup>-5</sup> )	(3,24 10 <sup>-5</sup> )
Modo e'	-43,8823260	0,00577850	-0,00101691	0,000128430
Error Estándar	(6,9 10 <sup>-6</sup> )	(1,668 10 <sup>-5</sup> )	(6,9 10 <sup>-6</sup> )	(4,08 10 <sup>-5</sup> )
Frecuencias Vibracionales $\omega_e$ (cm <sup>-1</sup> )				
Modo ai'	Modo e'	Método <sup>a</sup>	Observaciones	
467,33 ± 0,43	390,77 ± 0,56	FCI / ANO[3s2p1d] / c.c.		
462	391	FCI / ANO[3s2p1d] / c.c.	Fr. armónicas	
463,33 ± 0,86	378,26 ± 1,83	(g-CAS)-SDCI/ANO[3s2p1d] / c.c.		
464,26 ± 0,88	378,16 ± 1,70	(SC) <sup>2</sup> -(g-CAS)-SDCI/ANO[3s2p1d] / c.c.		
534	466	B3LYP / 6-311++G(3df) / t.e.	Ref. 158	
543	447	HF / 6-31G* / t.e.	Ref. 163	
480	417	CCSD(T) / ANO[5s3p2d1f] / c.c.	Refs. 155, 156	
490	427	MRCI / ANO[5s3p2d1f] / c.c.	Refs. 155, 156	

<sup>a</sup> c.c. : *core* congelado (6 electrones correlacionados). t.e.: todos los electrones correlacionados.

expansión obtenidos en el cálculo en el que se emplea el método de revestimiento se encuentran más cerca de los valores FCI que los valores obtenidos con el método no revestido. Los valores de frecuencia del modo e' son muy similares, apareciendo incluso ligeramente más cercanos a los valores

FCI de referencia los obtenidos mediante el método CAS-SDCI sin revestir. Sin embargo parece claro que los métodos CAS-SDCI describen este segundo modo de vibración de forma menos satisfactoria que el primero, lo que se manifiesta en un valor de frecuencia más alejado del valor de referencia y en un error muy superior. La magnitud de éste nos impide establecer conclusiones respecto a la posible mejora o empeoramiento del resultado introducidos por el revestimiento en este modo de vibración.

A partir de los datos de la tabla 6.1 se calcularon también las energías de disociación del sistema  $D_e$  para cada método. Para ello se calculó la energía a una distancia internuclear de 15 Å y se le restó la energía del mínimo de cada método. Para el caso FCI la energía para una distancia entre átomos de 15,0 Å fue  $-43,8548770$  u.a., y a partir de ella se obtuvo una energía de disociación de 17,18 kcal/mol. Por su parte las energías de disociación CAS-SDCI y  $(SC)^2$ -CAS-SDCI son de 17,39 y 17,15 kcal/mol respectivamente, ambas muy cercanas al valor FCI debido al gran tamaño del CAS empleado pero en las que se puede apreciar la mejora que supone el empleo del revestimiento, que acerca el valor final de esta propiedad al valor FCI hasta el punto de que la diferencia queda reducida a 0,03 kcal/mol.

La energía de disociación FCI y la distancia de equilibrio antes calculada de 4,29760 u.a. son comparables a los valores teóricos disponibles en la bibliografía: Watts y colaboradores<sup>161</sup> utilizando el método MRCI con una base [4s2p1d] obtuvieron un valor de 13,9 kcal/mol para una distancia de equilibrio de 4,387 u.a. En un cálculo MRCI similar realizado por Harrison y Handy<sup>160</sup> con una base ligeramente más grande [7s4p2d] se obtuvieron valores para  $D_e$  de 19 kcal/mol y para  $R_e$  de 4,22 u.a, mientras que en los cálculos de Rendell *et al.*<sup>155</sup> con el método MRCI y la base [5s3p2d1f] se obtuvo una energía de disociación de 22,5 kcal/mol y una distancia de equilibrio de 4,200 a.u. Estos últimos autores han realizado también cálculos CCSD(T) con ésta misma base, obteniendo valores de 20,4 kcal/mol y 4,217 u.a. Todos estos valores se encuentran dentro del orden de los obtenidos en el cálculo FCI a pesar de las diferencias en el método y, sobretodo, el conjunto de base empleado.

### 6.4.2.- Estado Fundamental, Forma Lineal

En la tabla 6.4 se han recogido los valores de energía obtenidos para el Be<sub>3</sub> lineal a lo largo del proceso de disociación simétrico obtenidos con los diferentes métodos. El espacio activo empleado en

Tabla 6.4. Be<sub>3</sub> Lineal. Energía del estado fundamental en función de la distancia R entre el átomo central y los átomos laterales de Be. Base ANO 3s2p1d. Los electrones 1s se mantuvieron fuera del proceso de correlación. Todas las magnitudes en unidades atómicas.

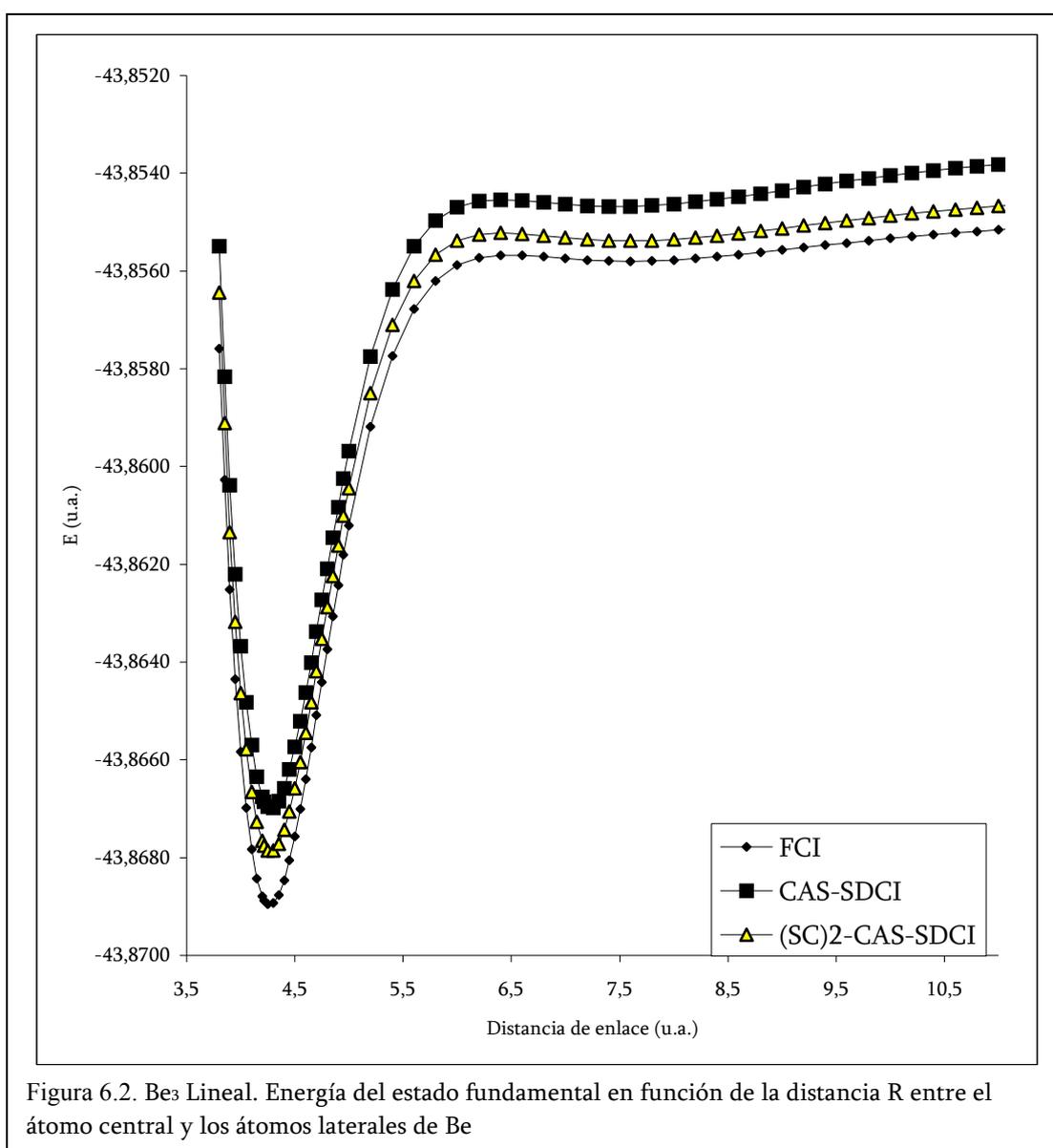
R	E CAS-SDCI	E (SC) <sup>2</sup> -CAS-SDCI	E FCI	R	E CAS-SDCI	E (SC) <sup>2</sup> -CAS-SDCI	E FCI
3,80*	-43,855496	-43,856445	-43,8575911	7,00**	-43,854637	-43,855322	-43,8557447
3,85*	-43,858158	-43,859114	-43,8602722	7,20**	-43,854666	-43,855357	-43,8557753
3,90*	-43,860381	-43,861342	-43,8625125	7,40**	-43,854680	-43,855379	-43,8557950
3,95*	-43,862206	-43,863171	-43,8643522	7,60**	-43,854679	-43,855386	-43,8558014
4,00*	-43,863675	-43,864640	-43,8658292	7,80**	-43,854662	-43,855378	-43,8557946
4,05*	-43,864826	-43,865787	-43,8669790	8,00**	-43,854631	-43,855356	-43,8557757
4,10*	-43,865703	-43,866651	-43,8678353	8,20**	-43,854588	-43,855323	-43,8557467
4,15*	-43,866340	-43,867267	-43,8684299	8,40**	-43,854537	-43,855282	-43,8557098
4,20*	-43,866755	-43,867661	-43,8687926	8,60**	-43,854479	-43,855235	-43,8556670
4,25*	-43,866851	-43,867751	-43,8689516	8,80**	-43,854417	-43,855183	-43,8556203
4,30*	-43,866960	-43,867850	-43,8689335	9,00**	-43,854353	-43,855129	-43,8555715
4,35*	-43,866980	-43,867858	-43,8687632	9,20**	-43,854288	-43,855074	-43,8555220
4,40*	-43,866844	-43,867711	-43,8684643	9,40**	-43,854225	-43,855019	-43,8554730
4,45*	-43,866576	-43,867435	-43,8680584	9,60**	-43,854163	-43,854966	-43,8554252
4,50*	-43,866201	-43,867051	-43,8675661	9,80**	-43,854104	-43,854916	-43,8553794
4,55*	-43,865739	-43,866580	-43,8670059	10,00**	-43,854048	-43,854867	-43,8553360
4,60*	-43,865210	-43,866042	-43,8663951	10,20	-43,853995	-43,854822	-43,8552952
4,65*	-43,864629	-43,865453	-43,8657492	10,40	-43,853947	-43,854780	-43,8552572
4,70*	-43,864014	-43,864829	-43,8650821	10,60	-43,853902	-43,854741	-43,8552221
4,75*	-43,863377	-43,864184	-43,8644061	10,80	-43,853861	-43,854705	-43,8551898
4,80*	-43,862731	-43,863530	-43,8637319	11,00	-43,853823	-43,854672	-43,8551602
4,85*	-43,862087	-43,862878	-43,8630685	11,20	-43,853789	-43,854643	-43,8551332
4,90*	-43,861452	-43,862236	-43,8624234	11,40	-43,853759	-43,854616	-43,8551087
4,95*	-43,860836	-43,861612	-43,8618026	11,60	-43,853731	-43,854591	-43,8550864
5,00*	-43,860243	-43,861012	-43,8612110	11,80	-43,853706	-43,854569	-43,8550663
5,20*	-43,859678	-43,860441	-43,8591874	12,00	-43,853684	-43,854550	-43,8550482
5,40*	-43,857753	-43,858493	-43,8577355	12,20	-43,853664	-43,854532	-43,8550318
5,60	-43,856384	-43,857105	-43,8567804	12,40	-43,853647	-43,854516	-43,8550171
5,80**	-43,855497	-43,856203	-43,8562003	12,60	-43,853631	-43,854502	-43,8550038
6,00**	-43,854971	-43,855666	-43,8558796	12,80	-43,853617	-43,854490	-43,8549919
6,20**	-43,854692	-43,855379	-43,8557268	13,00	-43,853605	-43,854478	-43,8549812
6,40**	-43,854571	-43,855252	-43,8556754	16,00			-43,8549040
6,60**	-43,854542	-43,855220	-43,8556796	20,00			-43,8548828
6,80**	-43,854560	-43,855239	-43,8557090	25,00	-43,853496	-43,854378	-43,8548776

\* Valores usados en la determinación del mínimo más profundo

\*\* Valores usados en la determinación del máximo y el mínimo de van der Waals.

los cálculos CAS-SDCI es el 1-CAS descrito en un epígrafe anterior. Los mismos resultados se exponen de forma gráfica en la figura 6.2.

El análisis de los resultados obtenidos muestra la existencia de un mínimo pronunciado alrededor de 4,2 u.a. para los tres métodos utilizados. La posición de este mínimo ha sido determinada mediante un ajuste único a un polinomio de cuarto orden de los puntos indicados en la tabla 6.4, obteniéndose los resultados de distancia internuclear y energía para los mínimos de cada método mostrados en la tabla 6.5 como *Mínimo Lineal*. La comparación de estos resultados con los obtenidos en el apartado anterior indica que el mínimo absoluto del sistema es la forma triangular, pues la energía de



estabilización del mínimo lineal tan solo alcanza las 8,84 kcal/mol (valor FCI) frente a las más de 17 kcal/mol de la forma triangular. Nótese que la energía FCI al final de la curva de disociación lineal coincide rigurosamente con la energía FCI calculada al final de la curva de disociación del triángulo a pesar de la diferencia de geometría, lo que indica que la atomización ha sido alcanzada en ambos casos dentro de la precisión de los cálculos.

Junto con el mínimo principal de la curva se ha observado también la aparición de un máximo local y un mínimo de van der Waals a mayores distancias, cuyas posiciones y energías, resumidas en la tabla 6.5, han sido determinadas asimismo mediante un ajuste a un polinomio de cuarto orden de los puntos cercanos a ellos, señalados en la tabla 6.4. Los residuales obtenidos en estos ajustes han sido del orden de  $10^{-6}$  en el entorno de los mínimos y máximos.

Es difícil determinar si la naturaleza del mínimo de van der Waals observado tiene significado físico o si por el contrario es un *artefacto* provocado por el pequeño tamaño de la base empleada en los cálculos. Sin embargo, existen cálculos sobre el dímero  $\text{Be}_2$  realizados con bases de mayor tamaño en los que se puede apreciar la aparición de este tipo de mínimos de tipo dispersivo o de *van der Waals*,<sup>167</sup> lo que podría indicar que los fenómenos observados no se deben a deficiencias en la base empleada. En cualquier caso, puesto que aparecen en la curva FCI, cualquier método teórico que intente reproducir la misma sección de la hipersuperficie utilizando el mismo conjunto de base debe reproducir el mínimo y el máximo locales, como en efecto ocurre en los cálculos CAS-SDCI revestidos y sin revestir aquí mostrados. El gran tamaño del espacio activo empleado en estos cálculos nos permite obtener curvas de disociación con un comportamiento muy similar al de la curva FCI,

Tabla 6.5.  $\text{Be}_3$  lineal, geometría y energía de los puntos singulares observados en la curva de disociación simétrica

Método	FCI		CAS-SDCI		$(\text{SC})^2$ -CAS-SDCI	
	R	E	R	E	R	E
Mínimo Lineal*	4,26968	-43,8689690	4,28056	-43,8669736	4,27659	-43,8678680
Mínimo Local	7,88700	-43,8557981	7,73178	-43,8546648	7,85218	-43,8553802
Máximo Local	6,70089	-43,8556830	6,61706	-43,8545669	6,60512	-43,8552460

\*Mínimo absoluto del sistema lineal

aunque se puede constatar que una vez más la curva  $(SC)^2$  se encuentra más cerca de la curva de referencia que la obtenida en el cálculo sin revestir. Esta mejora en la función SDCI introducida por el revestimiento se aprecia también en los valores de distancia y energía de los puntos singulares recogidos en la tabla 6.5, pues el revestimiento acerca todos los valores de energía a los valores FCI y tiene un efecto similar en las distancias, llegando a igualar prácticamente las distancias FCI para los mínimos. El revestimiento sin embargo empeora ligeramente la posición del máximo SDCI respecto a la obtenida en el cálculo FCI.

Como se mencionó en los detalles del cálculo, y a fin de obtener más valores de referencia para este sistema, se han ajustado los puntos empleados para la localización del mínimo más profundo a una expansión de Taylor de cuarto orden sin término lineal similar a la utilizada en el caso del trímero triangular. La geometría del mínimo ha sido empleada para calcular las posiciones relativas al mínimo,  $\delta$ , en cada punto. Los coeficientes de estos ajustes se resumen en la tabla 6.6, tanto los obtenidos con el método FCI como los procedentes de los cálculos CAS-SDCI. De nuevo los valores obtenidos con la función revestida son más cercanos a los valores FCI de referencia para todos los coeficientes, lo que nos indica que el revestimiento mejora la forma en que el método SDCI describe el mínimo de la curva de disociación.

Tabla 6.6. Bez lineal, coeficientes de la expansión de Taylor alrededor del mínimo				
(1-CAS)-SDCI				
	$V_0$ (u.a.)	$V_0''$ (u.a.)	$V_0'''$ (u.a.)	$V_0''''$ (u.a.)
Disociación lineal	-43,8669736	0,01796852	-0,02838689	0,01818561
Error Estándar	(3,81 $10^{-6}$ )	(1,59 $10^{-5}$ )	(3,70 $10^{-5}$ )	(6,76 $10^{-5}$ )
(SC) <sup>2</sup> -(1-CAS)-SDCI				
	$V_0$ (u.a.)	$V_0''$ (u.a.)	$V_0'''$ (u.a.)	$V_0''''$ (u.a.)
Disociación lineal	-43,8678680	0,01820127	-0,02885346	0,01862805
Error Estándar	(2,76 $10^{-6}$ )	(1,16 $10^{-5}$ )	(2,83 $10^{-5}$ )	(4,88 $10^{-5}$ )
FCI				
	$V_0$ (u.a.)	$V_0''$ (u.a.)	$V_0'''$ (u.a.)	$V_0''''$ (u.a.)
Disociación lineal	-43,8689690	0,01877070	-0,02976572	0,019337416
Error Estándar	(3,00 $10^{-6}$ )	(1,26 $10^{-5}$ )	(3,14 $10^{-5}$ )	(5,19 $10^{-5}$ )

### 6.4.3.- Estados Excitados, Energías de Excitación Verticales.

En la tabla 6.7 se han recogido las energías FCI de los primeros 19 estados excitados singulete del  $\text{Be}_3$  triangular calculados a la geometría del primer mínimo FCI (vide supra). Junto a estas se muestran también las energías de excitación vertical en eV y las excitaciones dominantes en la función de onda para cada estado. Estas excitaciones han sido seleccionadas a partir de los cuadrados de los coeficientes correspondientes a una excitación n-electrónica dada, incluyendo todos los equivalentes de spin y en forma de contribuciones porcentuales. Sólo se incluyen en la tabla las excitaciones con un peso mayor del 1%. En la figura 6.3 se muestra un diagrama esquemático de OM que describe la nomenclatura utilizada en la tabla 6.7.

Todos los estados excitados incluidos en la tabla 6.7 tienen energías de excitación FCI inferiores a 4,8 eV. El potencial de ionización de este sistema, calculado a nivel FCI mediante la determinación de

la energía FCI del estado  $^2E'$  del  $\text{Be}_3^+$  a la misma geometría y con la misma base empleada para el sistema neutro (-43,601961630 u.a.) asciende a 7,6293 eV, muy por encima de las energías de excitación obtenidas, de modo que todos los estados calculados están por debajo del primer continuo de ionización.

La totalidad de los estados mostrados en la tabla se pueden describir en una primera aproximación como transiciones con origen en el HOMO  $2e'$ , pero tan solo 7 de ellos ( $1^1E''$ ,  $(1,5,6)^1E'$ ,  $1^1A_2'$ ,  $2^1A_1'$  y  $3^1A_1''$ ) pueden ser descritos como estados monoexcitados, es decir, como estados en los que una monoexcitación tiene el porcentaje más importante en la descripción del estado. Todos los demás estados tienen carácter diexcitado. Es destacable en particular el estado  $1^1A_1''$ , ya que a pesar de ser sólo el segundo estado excitado y aparecer a una energía muy baja (1,78 eV, sólo 0,11 eV por encima del primer estado excitado) su función de onda está descrita fundamentalmente por la diexcitación capa abierta  $(2e')^{-2} \rightarrow (1a_2'')^+ (3a_1')^+$ .

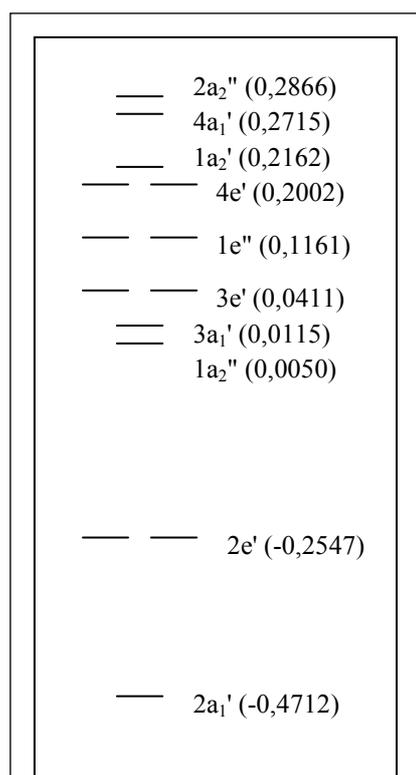
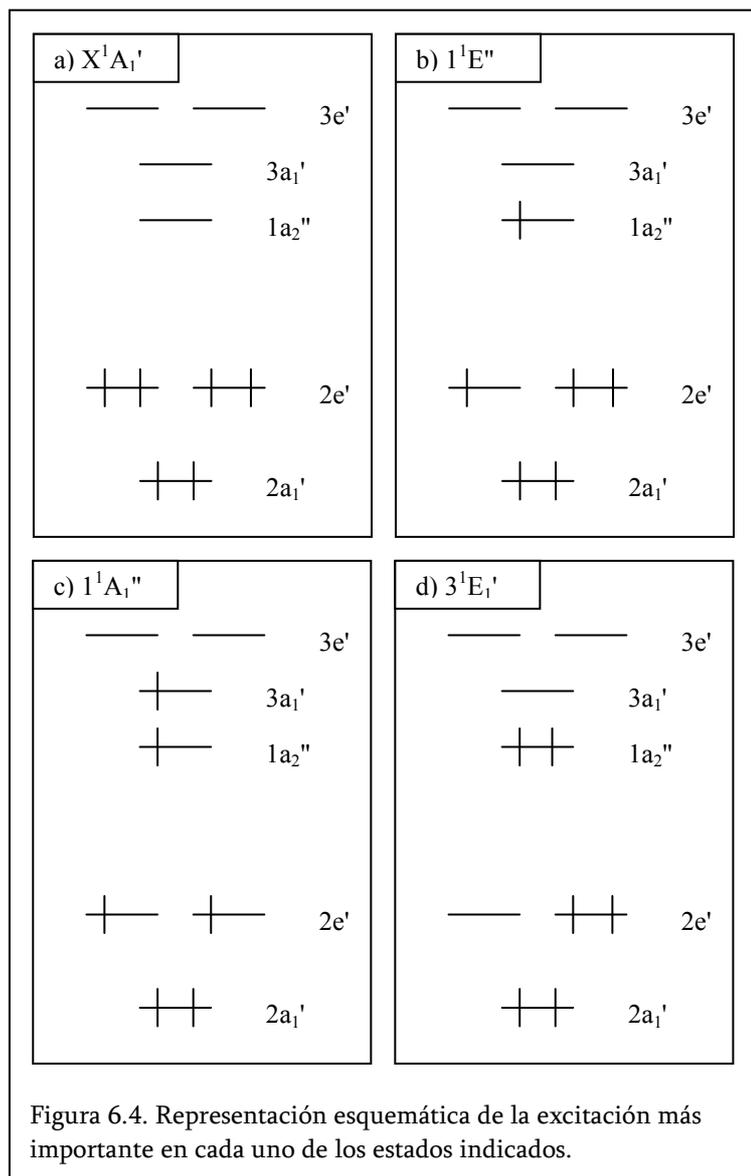


Figura 6,3, Diagrama de Orbitales moleculares del  $\text{Be}_3$  (forma triangular), Entre paréntesis las energías HF en u.a, Se han omitido los OM de *core*

Tabla 6.7. Bes triangular. Energías FCI de los primeros estados excitados singlete. Ver el texto para detalles

State	Energía FCI (a.u.)	$\Delta E$ (eV) <sup>a</sup>	%	Contribución
X <sup>1</sup> A <sub>1</sub> '	-43,882329984		69,6	0>
			2,4	(2e') <sup>-2</sup> → (3a <sub>1</sub> ') <sup>+2</sup>
1 <sup>1</sup> E''	-43,8209248	1,67	65,7	(2e') <sup>-1</sup> → (1a <sub>2</sub> '') <sup>+1</sup>
1 <sup>1</sup> A <sub>1</sub> ''	-43,816867	1,78	74,1	(2e') <sup>-2</sup> → (3a <sub>1</sub> ') <sup>+1</sup> (1a <sub>2</sub> '') <sup>+1</sup>
1 <sup>1</sup> E'	-43,8075238	2,04	51,4	(2e') <sup>-1</sup> → (3a <sub>1</sub> ') <sup>+1</sup>
			7,2	(2e') <sup>-2</sup> → (3a <sub>1</sub> ') <sup>+2</sup>
			5,2	(2e') <sup>-1</sup> → (3e') <sup>+1</sup>
			1,5	(2e') <sup>-2</sup> → (3e') <sup>+2</sup>
1 <sup>1</sup> E''	-43,786445	2,61	75,6	(2e') <sup>-2</sup> → (3e') <sup>+1</sup> (1a <sub>2</sub> '') <sup>+1</sup>
2 <sup>1</sup> E'	-43,78374	2,68	78,0	(2e') <sup>-2</sup> → (3a <sub>1</sub> ') <sup>-1</sup> (3e') <sup>+1</sup>
1 <sup>1</sup> A <sub>2</sub> '	-43,7759716	2,89	64,1	(2e') <sup>-1</sup> → (3e') <sup>+1</sup>
			9,6	(2e') <sup>-2</sup> → (3a <sub>1</sub> ') <sup>+1</sup> (3e') <sup>+1</sup>
2 <sup>1</sup> A <sub>1</sub> '	-43,7752561	2,91	48,7	(2e') <sup>-1</sup> → (3e') <sup>+1</sup>
			9,5	(2e') <sup>-2</sup> → (3a <sub>1</sub> ') <sup>+2</sup>
			5,3	0>
			4,1	(2a <sub>1</sub> ') <sup>-1</sup> → (3a <sub>1</sub> ') <sup>+1</sup>
3 <sup>1</sup> E''	-43,77045346	3,04	52,9	(2e') <sup>-2</sup> → (3a <sub>1</sub> ') <sup>+1</sup> (1a <sub>2</sub> '') <sup>+1</sup>
			4,6	(2e') <sup>-1</sup> → (1e'') <sup>+1</sup>
			4,2	(2e') <sup>-1</sup> → (1a <sub>2</sub> '') <sup>+1</sup>
			2,5	(2e') <sup>-2</sup> → (3e') <sup>+1</sup> (1a <sub>2</sub> '') <sup>+1</sup>
3 <sup>1</sup> E'	-43,769046	3,08	63,6	(2e') <sup>-2</sup> → (1a <sub>2</sub> '') <sup>+2</sup>
1 <sup>1</sup> A <sub>2</sub> ''	-43,7663430	3,16	24,4	(2e') <sup>-2</sup> → (3a <sub>1</sub> ') <sup>+1</sup> (1a <sub>2</sub> '') <sup>+1</sup>
			23,9	(2e') <sup>-2</sup> → (3e') <sup>+1</sup> (1a <sub>2</sub> '') <sup>+1</sup>
			12,3	(2e') <sup>-1</sup> → (1e'') <sup>+1</sup>
			9,3	(2a <sub>1</sub> ') <sup>-1</sup> → (1a <sub>2</sub> '') <sup>+1</sup>
2 <sup>1</sup> A <sub>1</sub> ''	-43,760696	3,31	38,0	(2e') <sup>-2</sup> → (3a <sub>1</sub> ') <sup>+1</sup> (1a <sub>2</sub> '') <sup>+1</sup>
			24,2	(2e') <sup>-2</sup> → (3e') <sup>+1</sup> (1a <sub>2</sub> '') <sup>+1</sup>
			4,2	(2e') <sup>-1</sup> → (1e'') <sup>+1</sup>
4 <sup>1</sup> E'	-43,7545687	3,48	37,7	(2e') <sup>-2</sup> → (3a <sub>1</sub> ') <sup>+2</sup>
			10,4	(2e') <sup>-2</sup> → (3a <sub>1</sub> ') <sup>+1</sup> (3e') <sup>+1</sup>
			9,1	(2e') <sup>-2</sup> → (3e') <sup>+2</sup>
			8,7	(2e') <sup>-1</sup> → (3a <sub>1</sub> ') <sup>+1</sup>
3 <sup>1</sup> A <sub>1</sub> '	-43,74868	3,64	57,5	(2e') <sup>-2</sup> → (1a <sub>2</sub> '') <sup>+2</sup>
			3,7	(2e') <sup>-4</sup> → (3e') <sup>+2</sup> (1a <sub>2</sub> '') <sup>+2</sup>
			2,4	(2a <sub>1</sub> ') <sup>-2</sup> → (1a <sub>2</sub> '') <sup>+2</sup>
			1,9	(2e') <sup>-4</sup> → (3a <sub>1</sub> ') <sup>+2</sup> (1a <sub>2</sub> '') <sup>+2</sup>
4 <sup>1</sup> E''	-43,738828	3,90	59,8	(2e') <sup>-2</sup> → (3e') <sup>+1</sup> (1a <sub>2</sub> '') <sup>+1</sup>
			3,7	(2e') <sup>-3</sup> → (3a <sub>1</sub> ') <sup>+2</sup> (1a <sub>2</sub> '') <sup>+1</sup>
3 <sup>1</sup> A <sub>1</sub> ''	-43,73587	3,99	41,6	(2e') <sup>-1</sup> → (1e'') <sup>+1</sup>
			17,9	(2e') <sup>-2</sup> → (3a <sub>1</sub> ') <sup>+1</sup> (1a <sub>2</sub> '') <sup>+1</sup>
2 <sup>1</sup> A <sub>2</sub> ''	-43,7309843	4,12	31,4	(2e') <sup>-2</sup> → (3a <sub>1</sub> ') <sup>+1</sup> (1a <sub>2</sub> '') <sup>+1</sup>
			23,6	(2e') <sup>-2</sup> → (3e') <sup>+1</sup> (1a <sub>2</sub> '') <sup>+1</sup>
			4,6	(2e') <sup>-3</sup> → (3a <sub>1</sub> ') <sup>+1</sup> (1a <sub>2</sub> '') <sup>+1</sup> (3e') <sup>+1</sup>
5 <sup>1</sup> E''	-43,72572	4,26	35,8	(2e') <sup>-1</sup> → (1e'') <sup>+1</sup>
			22,5	(2e') <sup>-2</sup> → (3e') <sup>+1</sup> (1a <sub>2</sub> '') <sup>+1</sup>
			4,4	(2e') <sup>-3</sup> → (3a <sub>1</sub> ') <sup>+2</sup> (1a <sub>2</sub> '') <sup>+1</sup>
5 <sup>1</sup> E'	-43,71511	4,55	14,4	(2e') <sup>-2</sup> → (3a <sub>1</sub> ') <sup>+1</sup> (3e') <sup>+1</sup>
			11,7	(2e') <sup>-2</sup> → (3e') <sup>+2</sup>
			9,8	(2e') <sup>-1</sup> → (3e') <sup>+1</sup>
			6,7	(2e') <sup>-1</sup> → (1a <sub>2</sub> ') <sup>+1</sup>
			5,7	(2a <sub>1</sub> ') <sup>-1</sup> → (3e') <sup>+1</sup>
			3,5	(2e') <sup>-1</sup> → (3a <sub>1</sub> ') <sup>+1</sup>
6 <sup>1</sup> E'	-43,70661	4,78	29,3	(2e') <sup>-1</sup> → (3e') <sup>+1</sup>
			15,3	(2e') <sup>-2</sup> → (3a <sub>1</sub> ') <sup>+1</sup> (3e') <sup>+1</sup>
			6,7	(2e') <sup>-2</sup> → (3e') <sup>+2</sup>
			3,5	(2e') <sup>-1</sup> → (3a <sub>1</sub> ') <sup>+1</sup>
			3,0	(2e') <sup>-1</sup> → (1a <sub>2</sub> ') <sup>+1</sup>
			2,7	(2a <sub>1</sub> ') <sup>-1</sup> → (3e') <sup>+1</sup>

<sup>a</sup>) El potencial de ionización vertical FCI es 7,629 eV. Véase el texto para más detalles.



Como consecuencia directa de la naturaleza doblemente degenerada del HOMO, se han encontrado entre los estados diexcitados de la tabla 6.7 estados tanto capa abierta como capa cerrada. Los estados en capa cerrada se originan cuando los electrones que se *mueven* en la diexcitación que domina el estado pertenecen a la misma componente del OM degenerado 2e', o, en otras palabras, cuando los *huecos* generados por la diexcitación se originan en la misma componente del HOMO. Por supuesto, en caso de que el OM de destino de la excitación esté a su vez degenerado será necesario que se generen las dos *partículas* de la diexcitación en el mismo componente de este OM para seguir obteniendo un

estado en capa cerrada. El primer estado diexcitado capa cerrada es el 3<sup>1</sup>E', a tan solo 3,08 eV. Los estados 4<sup>1</sup>E' y 3<sup>1</sup>A<sub>1</sub>' están también dominados por una diexcitación capa cerrada. En el resto de los estados diexcitados mostrados se genera un hueco en cada uno de los componentes del HOMO, de forma que se necesitan al menos dos electrones desapareados para describir su excitación dominante. En algunos casos incluso pueden requerirse cuatro electrones desapareados, como por ejemplo en el estado 1<sup>1</sup>A<sub>1</sub>''. En la figura 6.4 se muestran representaciones esquemáticas de las contribuciones más importantes a algunos de estos estados: el estado fundamental, un estado monoexcitado, un diexcitado en capa abierta y un diexcitado en capa cerrada.

Los resultados de la tabla 6.7 ponen de manifiesto también la naturaleza multiconfiguracional de la mayoría de los estados singlete del Be<sub>3</sub>. De todos ellos tan sólo 5 tienen una única contribución de más del 1% en su función de onda, de los que sólo uno es un estado monoexcitado, el singlete de menor energía  $1^1E''$ . En otros 9 estados la contribución dominante es de menos del 50%, y por último hay 4 en los que se encuentra entre el 50 y 60%. En algunos casos aparecen incluso triples excitaciones, como en el del estado  $2^1A_2''$  observado a 4,12 eV y que está dominado por dos diexcitaciones y una triexcitación que incluye tres capas abiertas y que tiene un peso del 4,6%. En los estados  $4^1E''$  y  $5^1E''$  las triples excitaciones tienen también un peso significativo, mientras que en el estado  $3^1A_1'$  se aprecia la presencia de una cuádruple excitación con un peso de más del 1%.

En la tabla 6.8 se muestran las desviaciones a las energías de excitación vertical (en eV) obtenidas con los métodos CCSD, CC(3), CAS-SDCI y (SC)<sup>2</sup>-CAS-SDCI y los espacios activos p-CAS y g-CAS descritos anteriormente respecto a los valores FCI ( $E_{\text{Método}} - E_{\text{FCI}}$ ). Se ha prescindido de indicar el detalle de las contribuciones a la función de onda obtenidas con los métodos CI pues son muy similares a las observadas para el caso FCI con sólo pequeñas variaciones en los valores de los coeficientes.

Los métodos CC simple referencia se muestran incapaces de localizar numerosos estados, en concreto aquellos cuya principal contribución es de tipo multiexcitado, de forma que sólo resultan de utilidad para el análisis de los pocos estados dirigidos por una sola monoexcitación presentes. Por otro lado los resultados de energía obtenidos a nivel CCSD presentan gran error para algunos estados. Al pasar al método CC(3) estos errores parecen disminuir por término general, pero en varios estados se producen aumentos inesperados del error si se tiene en cuenta la mayor calidad del método.

En lo que a los cálculos CAS-SDCI se refiere, se puede apreciar la ausencia de los estados  $3^1A_1''$  y  $5^1E''$  entre los estados localizados en el cálculo p-CAS-SDCI. Estos estados no están correctamente descritos por el espacio activo p-CAS, y por tanto no aparecen al realizar el cálculo con éste. El empleo del revestimiento (SC)<sup>2</sup> sobre el cálculo CI permite observar dichos estados sin aumentar el espacio activo, a la vez que produce una disminución generalizada de los errores en las energías. Por

supuesto, el uso de un espacio activo de mayor tamaño, incluyendo los OM 2a1', permite observar con claridad dichos estados con un simple cálculo CAS-SDCI, como se puede apreciar analizando los resultados obtenidos con el espacio activo g-CAS.

Por otro lado, aunque las diferencias entre las energías de excitación CAS-SDCI y FCI no son muy importantes, mostrando un máximo de 7 mHartree, se puede apreciar la tendencia inequívoca a la mejora que tiene tanto el aumento del espacio activo como el uso del revestimiento (SC)<sup>2</sup>, de forma que los estados obtenidos con el método (SC)<sup>2</sup>-(g-CAS)-SDCI presentan una coincidencia muy

Tabla 6.8. Be<sub>3</sub> Triangular. Energías de excitación FCI (eV), y desviaciones frente a FCI en las energías de excitación obtenidas con otros métodos.

Estado <sup>b</sup>	$\Delta E$ FCI	$\Delta E$ vs FCI ( $E_{\text{modelo}} - E_{\text{FCI}}$ )					
		CCSD	CC(3)	p-CAS-SDCI	(SC) <sup>2</sup> -(p-CAS)-SDCI	g-CAS-SDCI	(SC) <sup>2</sup> -(g-CAS)-SDCI
X <sup>1</sup> A <sub>1</sub> '	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
1 <sup>1</sup> E''	1,67	0,05	0,01	0,06	0,05	0,02	0,01
1 <sup>1</sup> A <sub>1</sub> ''	1,78			0,02	0,04	0,02	0,02
1 <sup>1</sup> E'	2,04	0,09	-0,03	0,02	0,02	0,03	0,02
2 <sup>1</sup> E''	2,61			0,03	0,04	0,02	0,02
2 <sup>1</sup> E'	2,68			-0,01	0,01	0,02	0,02
1 <sup>1</sup> A <sub>2</sub> '	2,89	0,04	0,00	0,03	0,03	0,04	0,02
2 <sup>1</sup> A <sub>1</sub> '	2,91	0,12	0,04	0,04	0,04	0,04	0,03
3 <sup>1</sup> E''	3,04			0,11	0,07	0,03	0,03
3 <sup>1</sup> E'	3,08	1,74	1,32	0,17	0,14	0,03	0,03
1 <sup>1</sup> A <sub>2</sub> ''	3,16			0,17	0,08	0,02	0,02
2 <sup>1</sup> A <sub>1</sub> ''	3,31			0,10	0,08	0,04	0,03
4 <sup>1</sup> E'	3,48			0,04	0,04	0,04	0,03
3 <sup>1</sup> A <sub>1</sub> '	3,64			0,20	0,16	0,04	0,03
4 <sup>1</sup> E''	3,90			0,11	0,09	0,05	0,04
3 <sup>1</sup> A <sub>1</sub> ''	3,99	0,26	0,03		0,03	0,03	0,02
2 <sup>1</sup> A <sub>2</sub> ''	4,12			0,15	0,11	0,05	0,04
5 <sup>1</sup> E''	4,26	-0,03	-0,44		0,02	0,04	0,03
5 <sup>1</sup> E'	4,55	0,48	0,09	0,11	0,05	0,08	0,04
6 <sup>1</sup> E'	4,78	-0,21	-0,81	0,10	0,05	0,06	0,03

importante con los resultados FCI. La mejora introducida por el revestimiento es forzosamente pequeña dada la coincidencia entre los valores de energía obtenidos con los métodos CAS-SDCI no revestido y FCI. Como veremos a continuación las diferencias en las propiedades electrónicas son mucho más importantes y el papel del método de revestimiento se hará más evidente.

#### 6.4.4.- Estados Excitados, Momentos Dipolares y Cuadrupolares de Transición.

En la tabla 6.9 se muestran los valores de momentos dipolares y cuadrupolares de transición entre el estado fundamental y los estados excitados singlete FCI que han sido descritos en el apartado anterior. Los resultados se muestran con tres cifras decimales significativas, dado que en la mayoría de los estados excitados se ha convergido la energía hasta la sexta cifra decimal.

De todos los estados excitados a los cuales las transiciones electrónicas están permitidas, tan sólo los estados 2<sup>1</sup>E'' y 2<sup>1</sup>E' tienen valores de momento de transición cercanos a cero. El resto de los estados

Tabla 6.9. Be <sub>3</sub> Triangular. Momentos dipolares y cuadrupolares de transición FCI (u.a.), y fuerzas de oscilador <sup>a</sup> .							
Estado <sup>b</sup>	\mu	f	Q <sub>zz</sub>	Q <sub>xx</sub>	Q <sub>yy</sub>	Q <sub>yz</sub> = Q <sub>zy</sub>	Q <sub>xy</sub>
1 <sup>1</sup> E''	-	-	-	-	-	3,140	-
1 <sup>1</sup> E'	0,721 (x,y)	0,052	-	1,077	-1,077	-	1,077
2 <sup>1</sup> E''	-	-	-	-	-	<0,001	-
2 <sup>1</sup> E'	<0,001 (x,y)	<0,001	-	<0,001	<0,001	-	<0,001
2 <sup>1</sup> A <sub>1</sub> '	-	-	0,171	-2,114	-2,114	-	-
3 <sup>1</sup> E''	-	-	-	-	-	-1,546	-
3 <sup>1</sup> E'	0,202 (x,y)	0,006	-	1,067	-1,067	-	1,067
1 <sup>1</sup> A <sub>2</sub> ''	0,615 (z)	0,029	-	-	-	-	-
4 <sup>1</sup> E'	0,761 (x,y)	0,097	-	-1,611	1,611	-	-1,611
3 <sup>1</sup> A <sub>1</sub> '	-	-	1,072	-0,862	-0,861	-	-
4 <sup>1</sup> E''	-	-	-	-	-	0,337	-
2 <sup>1</sup> A <sub>2</sub> ''	0,066 (z)	0,000	-	-	-	-	-
5 <sup>1</sup> E''	-	-	-	-	-	1,662	-
5 <sup>1</sup> E'	1,734 (x,y)	0,671	-	0,570 <sup>c</sup>	-0,570 <sup>c</sup>	-	0,570
6 <sup>1</sup> E'	2,063 (x,y)	0,997	-	3,229 <sup>c</sup>	-3,229 <sup>c</sup>	-	3,229

<sup>a</sup> “-” indica prohibido por simetría. Los signos de los momentos se mantienen para poner de manifiesto las relaciones de simetría entre diferentes componentes.

<sup>b</sup> Las transiciones desde el estado fundamental a los estados A<sub>1</sub>'' y A<sub>2</sub>' están prohibidas para  $\mu$  y Q

<sup>c</sup> Componentes no obtenidas en cálculos separados: Estos estados no fueron alcanzados en los cálculos A<sub>1</sub> en la simetría C<sub>2v</sub>.

de tipo  ${}^1E'$  tienen momentos de transición tanto dipolar como cuadrupolar grandes, correspondiendo los mayores momentos dipolares de transición a los estados  $5^1E'$  y  $6^1E'$ , que son muy multiconfiguracionales y que tienen naturaleza diexcitada y monoexcitada respectivamente. Dada la alta energía de estos estados (son los estados de más alta energía calculados) sus fuerzas de oscilador son de gran magnitud, y por tanto las transiciones a estos estados se presentan como las más permitidas de entre todas las estudiadas.

En la tabla 6.9 se han incluido todas las componentes de los momentos cuadrupolares de transición aunque en ocasiones la simetría del sistema hace que algunas de estas componentes deban tener el mismo valor absoluto. Como se menciona en los detalles del cálculo se han estudiado las cuatro posibles simetrías del grupo  $C_{2v}$  de forma independiente, de forma que en la mayoría de los casos las diferentes componentes han sido obtenidas en cálculos independientes. Las únicas excepciones a esto son los estados  $5^1E'$  y  $6^1E'$ , para los que en el cálculo FCI sólo se obtuvo una de las componentes, dado que su alta energía los coloca por encima del número de estados convergidos en alguna de sus simetrías. La equivalencia entre los valores de las componentes de esta propiedad ha sido de ayuda para el establecimiento de la precisión con la que estos valores han sido calculados. De esta forma, podemos decir que en el estado  $3^1A_1'$  el momento cuadrupolar de transición se ha obtenido con menos precisión que en otros estados dado que la tercera cifra decimal no ha podido reproducirse en los dos cálculos independientes que dan lugar a las diferentes componentes mostradas.

Los momentos de transición calculados a nivel CAS-SDCI utilizando el espacio activo p-CAS se muestran en la tabla 6.10. Como se puede apreciar al comparar esta tabla con la anterior, las diferencias entre las propiedades p-CAS-SDCI y FCI son significativamente más importantes que las diferencias observadas en las energías en el apartado anterior. Entre los momentos cuadrupolares de transición son destacables las diferencias observadas en los estados  $3^1E'$ ,  $5^1E'$  y  $6^1E'$ , que se encuentran entre 0,4 y 0,7 u.a. Por su parte los estados con mayores diferencias en los momentos dipolares de transición son el  $1^1A_2''$  y de nuevo los estados  $5^1E'$  y  $6^1E'$ , aunque su valor es del orden de 0,2 u.a. La contribución de algunas excitaciones en las que participan OM no incluidos en el p-CAS puede

Tabla 6.10. Be<sub>3</sub> Triangular. Momentos dipolares y cuadrupolares de transición p-CAS-SDCI (u.a.), y fuerzas de oscilador<sup>a</sup>.

Estado <sup>b</sup>	$ \mu $	f	$Q_{zz}$	$Q_{xx}$	$Q_{yy}$	$Q_{xz} = Q_{yz}$	$Q_{xy}$
1 <sup>1</sup> E''	-	-	-	-	-	3,223	-
1 <sup>1</sup> E'	0,719 (x,y)	0,052	-	1,096	-1,096	-	1,096
2 <sup>1</sup> E''	-	-	-	-	-	<0,001	-
2 <sup>1</sup> E'	<0,001 (x,y)	<0,001	-	<0,001	<0,001	-	<0,001
2 <sup>1</sup> A <sub>1</sub> '	-	-	0,155	-2,263	-2,263	-	-
3 <sup>1</sup> E''	-	-	-	-	-	-1,430	-
3 <sup>1</sup> E'	0,271 (x,y)	0,012	-	1,747	-1,747	-	1,747
1 <sup>1</sup> A <sub>2</sub> ''	0,460 (z)	0,017	-	-	-	-	-
4 <sup>1</sup> E'	0,774 (x,y)	0,103	-	-1,549	1,549	-	-1,549
3 <sup>1</sup> A <sub>1</sub> '	-	-	1,095	-0,700	-0,700	-	-
4 <sup>1</sup> E''	-	-	-	-	-	0,342	-
2 <sup>1</sup> A <sub>2</sub> ''	0,099 (z)	0,001	-	-	-	-	-
5 <sup>1</sup> E''	no observado (fuera del CAS)						
5 <sup>1</sup> E'	1,951 (x,y)	0,869	-	1,154	-1,154	-	1,154
6 <sup>1</sup> E'	1,918 (x,y)	0,880	-	2,851	-2,851	-	2,851

<sup>a</sup> “-” indica prohibido por simetría. Los signos de los momentos se mantienen para poner de manifiesto las relaciones de simetría entre diferentes componentes.

<sup>b</sup> Las transiciones desde el estado fundamental a los estados A<sub>1</sub>' y A<sub>2</sub>' están prohibidas para  $\mu$  y Q

justificar en parte estas importantes diferencias en los estados 5 y 6<sup>1</sup>E'. En cualquier caso y a diferencia de lo que ocurría en el cálculo de la energía antes realizado, las diferencias observadas en las propiedades son grandes y dejan un amplio margen de mejora al resto de los métodos teóricos empleados en este estudio.

Para evaluar éste, en la tabla 6.11 se muestran las diferencias en valor absoluto entre los valores de momento dipolar de transición FCI y los obtenidos con los métodos CAS-SDCI revestidos y sin revestir y con los dos espacios activos antes presentados. El comportamiento de los momentos cuadrupolares es similar aunque menos cómodo de analizar debido a las diferentes componentes a estudiar, por lo que nos centraremos en los momentos dipolares de transición.

La simple aplicación del revestimiento (SC)<sup>2</sup> a la función de onda p-CAS-SDCI introduce una mejora significativa en el error promedio frente a los resultados FCI, que pasa de 0,035 a 0,012 u.a. El revestimiento afecta principalmente a los estados en los que la diferencia es más importante, y tiene

un efecto menos espectacular en los estados que ya presentaban valores similares a los FCI. En algunos de estos estados el revestimiento induce aparentemente un pequeño aumento en el error. Probablemente en estos casos la gran similitud entre los valores p-CAS-SDCI y los FCI sea fortuita, lo cual justificaría este comportamiento del revestimiento. Este hecho parece verse respaldado por los resultados obtenidos al utilizar el espacio activo g-CAS en el estado  $1^1E'$ , en el que se aprecia este efecto: a pesar del incremento del espacio activo el resultado p-CAS-SDCI es anormalmente más cercano al valor FCI que el g-CAS-SDCI, lo que introduce dudas en la exactitud del primero. Salvo en estos casos anómalos el efecto del aumento del espacio activo es el esperado, reduciendo el error promedio de 0,035 a 0,022 u.a. El efecto del revestimiento sobre el CAS pequeño es en promedio más importante que el del aumento de espacio activo, aunque establecer cuál de los dos efectos introduce una mayor mejora es muy dependiente del estado. Como era de esperar, la suma de ambos efectos en el cálculo  $(SC)^2$ -(g-CAS)-SDCI da lugar a los resultados más cercanos a FCI, con un error promedio de 0,002 u.a. El estado  $4^1E'$  es el único que muestra un error de importancia (0,016 u.a.), superior incluso al que se observa con el cálculo  $(SC)^2$  sobre el p-CAS. Este hecho, de difícil explicación, ocurre también, aunque en menor medida, en el momento cuadrupolar de transición.

Con la ayuda de los resultados obtenidos en este apartado se puede hacer una estimación teórica

Tabla 6.11.  $Be_3$  Triangular. Momentos dipolares de transición FCI (u.a.) y desviaciones con respecto a ellos (valor absoluto).

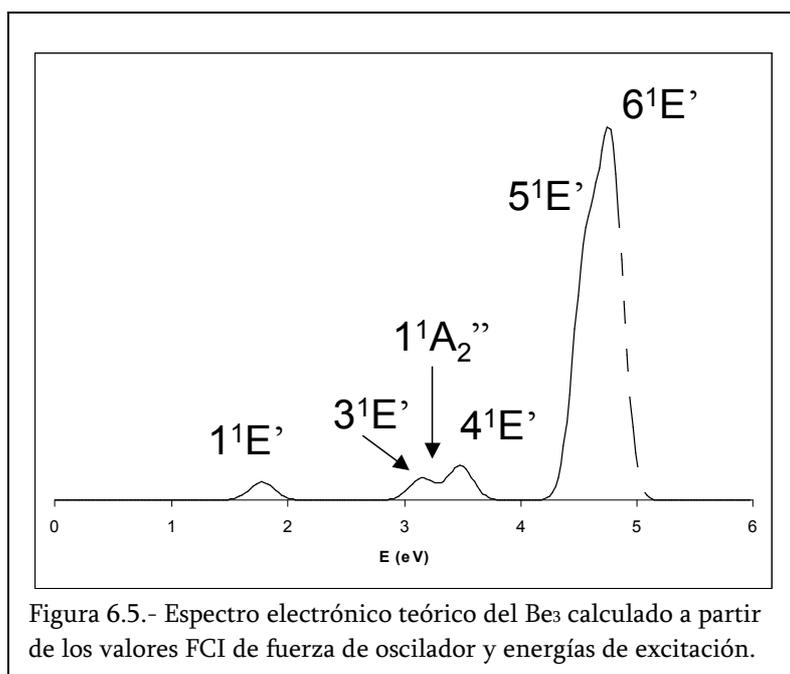
Estado <sup>a</sup>	$ \mu_{0i} $		$\Delta \mu_{0i} $		
	FCI	$(SC)^2$ -(g-CAS)-CISD	(g-CAS)-SDCI	$(SC)^2$ -(p-CAS)-SDCI	(p-CAS)-SDCI
$1^1E'$	0,721 (x,y)	0,004	0,011	0,008	0,002
$2^1E'$	<0,001 (x,y)	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
$3^1E'$	0,202 (x,y)	0,000	0,001	0,047	0,070
$1^1A_2''$	0,615 (z)	0,003	0,008	0,029	0,154
$4^1E'$	0,761 (x,y)	0,016	0,025	0,007	0,013
$2^1A_2''$	0,066 (z)	0,004	0,004	0,001	0,033
$5^1E'$	1,734 (x,y)	0,001	0,214	0,075	0,217
$6^1E'$	2,063 (x,y)	0,006	0,186	0,063	0,144

<sup>a</sup> Se muestran únicamente los estados para los que las transiciones dipolares están permitidas.

del espectro electrónico del sistema que podrá compararse con el espectro experimental cuando se aíse la molécula, aunque siempre teniendo en cuenta su carácter cualitativo dado el tamaño de la base empleada. En la figura 6.5 se muestra gráficamente este espectro. Para realizar dicha figura se han utilizado los valores de fuerza de oscilador y de energías de excitación procedentes del cálculo FCI, dibujados en forma de bandas electrónicas con el auxilio del programa de diseño de espectros CONVOL 1.41,<sup>179</sup> escrito por el autor.

Por debajo de los 5 e.V. se puede observar una ancha banda en la zona de los 4,5 a 4,8 e.V. originada por las transiciones a los estados  $5^1E'$  y  $6^1E'$ , que son los que muestran el mayor momento dipolar de transición. Por debajo de ésta se puede apreciar la presencia de otras bandas de menor intensidad en la zona de 3,1-3,5 e.V. y cerca de los 2,0 e.V. debido de una parte a las transiciones a los estados  $3^1E'$ ,  $1^1A_2''$  y  $4^1E'$  y de otra a la transición al estado  $1^1E'$ . La posible observación de otras bandas en el hipotético espectro experimental podría ser causada por la presencia de transiciones permitidas por cuadrupolo. Por ejemplo, la transición al estado  $1^1E''$ , aun prohibida por dipolo, tal vez pueda observarse en la región de los 1,75 e.V. debido a su elevado momento cuadrupolar de transición, probablemente como un hombro en la banda correspondiente al estado  $1^1E'$ .

El abrupto fin del espectro por encima de 5eV se debe a que no se han calculado transiciones por encima de esta energía. Por ese motivo se muestra segmentada la parte final de la última banda, pues previsiblemente su forma será diferente si se tienen en cuenta las transiciones producidas a mayor energía.



#### ***6.4.5.- Momento Cuadrupolar del Estado Fundamental***

En la tabla 6.12 se muestran los resultados de momento cuadrupolar obtenidos en el cálculo FCI junto con los obtenidos con los diferentes cálculos CAS-SDCI y CAS-SDCI revestidos. En la tabla también se han incluido los resultados obtenidos con los métodos SR-SDCI y (SC)<sup>2</sup>-SR-SDCI a fin de poder evaluar la importancia de la correlación introducida por el uso del CAS (que incluye la correlación no dinámica y efectos adicionales de correlación dinámica). En todos los casos la energía del estado fundamental se ha convergido al menos hasta  $1 \times 10^{-8}$  u.a., por lo que las propiedades se muestran con cuatro cifras significativas. Por otro lado, se muestran tanto las componentes electrónicas con traza como las componentes electrónicas sin traza, y, finalmente, el valor total de cada componente espacial suponiendo que los núcleos se comportan como cargas puntuales. Los momentos ha sido determinados respecto del centro de masas del sistema y a la geometría de equilibrio FCI.

La evolución en los resultados es muy similar a la observada para las propiedades de transición. Los resultados obtenidos con los métodos SR son los más alejados a los resultados de referencia, aunque están dentro de su orden de magnitud. En concreto los resultados (SC)<sup>2</sup>-SR-SDCI, más cercanos a los FCI que los obtenidos sin revestir, presentan un error de entre 0,2 y 0,3 u.a. en el momento cuadrupolar total, lo que confirma que estos métodos pueden resultar de utilidad cuando se desea obtener un valor aproximado de la propiedad sin realizar un gran esfuerzo computacional. La evolución de los momentos cuadrupolares totales con el aumento del espacio activo es la esperada, acercándose el resultado al valor FCI según aumenta el tamaño del CAS empleado. El revestimiento tiene un efecto positivo en las dos componentes y cuando se usa cualquiera de los espacios activos, acercando el resultado al valor FCI. El error obtenido revistiendo la función de onda obtenida con el mayor de los espacios activos es de entre 0,03 y 0,05 u.a. –según la componente-. Este efecto positivo persiste incluso en el caso de los valores con traza, en los que la evolución con el tamaño del CAS no es la esperada debido a un valor (p-CAS)-SDCI mejor de lo esperado.

Tabla 6.12. Be<sub>3</sub> triangular, Momento Cuadrupolar del estado fundamental. Unidades atómicas.

Método	$Q_{zz}$	$Q_{xx} = Q_{yy}$
Con Traza (electrónico)		
SR-SDCI	14,2843	53,3847
(SC) <sup>2</sup> -SR-SDCI	14,2483	53,4744
(p-CAS)-SDCI	14,2005	53,9745
(SC) <sup>2</sup> -(p-CAS)-SDCI	14,1843	53,8890
(g-CAS)-SDCI	14,2445	53,8996
(SC) <sup>2</sup> -(g-CAS)-SDCI	13,7515	53,3926
FCI	13,7015	53,2859
Sin Traza (electrónico)		
SR-SDCI	-39,1003	19,5502
(SC) <sup>2</sup> -SR-SDCI	-39,2261	19,6130
(p-CAS)-SDCI	-39,7740	19,8870
(SC) <sup>2</sup> -(p-CAS)-SDCI	-39,7046	19,8524
(g-CAS)-SDCI	-39,6551	19,8275
(SC) <sup>2</sup> -(g-CAS)-SDCI	-39,6411	19,8205
FCI	-39,5844	19,7922
Sin Traza (total)		
SR-SDCI	-2,1620	1,0810
(SC) <sup>2</sup> -SR-SDCI	-2,2878	1,1439
(p-CAS)-SDCI	-2,8357	1,4178
(SC) <sup>2</sup> -(p-CAS)-SDCI	-2,7664	1,3832
(g-CAS)-SDCI	-2,7168	1,3584
(SC) <sup>2</sup> -(g-CAS)-SDCI	-2,7028	1,3514
FCI	-2,6461	1,3231

Sin embargo y como se ha dicho con anterioridad, ha de tenerse en cuenta que el pequeño tamaño de la base utilizada y la ausencia de funciones difusas hace que los valores de momento cuadrupolar calculados no sean comparables cuantitativamente con los valores que se podrían medir en un hipotético cluster Be<sub>3</sub> aislado experimentalmente. No obstante el carácter de resultado de referencia del cálculo FCI permite determinar qué métodos teóricos serán los más adecuados para la determinación de esta propiedad con bases más voluminosas: si se busca un valor aproximado que sirva de estimación de la magnitud de la propiedad los cálculos SR serán suficientes. Por otro lado el empleo del menor de los espacios activos proporciona resultados con un error de menos de 0,1 u.a. en

la propiedad total, aproximadamente un 4%, siendo necesario el uso del espacio activo más voluminoso sólo si se desea un grado de exactitud muy elevado. En todos los casos el revestimiento (SC)<sup>2</sup> proporciona unos mejores valores de la propiedad por un pequeño coste computacional.

Es digno de mención el hecho de que, dado que el centro de masas coincide con el origen de coordenadas utilizado, la suma de los valores absolutos en unidades atómicas de las componentes diagonales del tensor de momento cuadrupolar (con traza) proporciona el valor esperado de  $r^2$  respecto de ese punto, de forma que  $\langle r^2 \rangle$  tiene un valor de 120,2733 u.a. para el caso FCI, valor que puede ser utilizado como otro nuevo parámetro de referencia con el que comprobar la calidad de otros métodos teóricos.

### 6.5.- Resumen

El estudio FCI del Be<sub>3</sub> ha proporcionado abundantes resultados de referencia con los que analizar el efecto del revestimiento (SC)<sup>2</sup> en la energía y en diferentes propiedades del sistema. En lo referente a las energías se ha podido confirmar que la forma más estable del trímero es la triangular, para la que el mínimo de energía es de aproximadamente el doble que para la forma lineal. Se debe hacer notar aquí que, en base a trabajos teóricos previos sobre esta molécula, no se han considerado otras geometrías diferentes a las dos indicadas, por lo que el mínimo triangular es considerado el mínimo total del sistema. En la curva de disociación obtenida al mantener el sistema lineal se ha observado la aparición de un pequeño mínimo de van der Waals -0,58 kcal/mol por debajo del límite de disociación en el cálculo FCI- siguiendo a un pequeño máximo que impone una barrera de energía de tan solo 0,07 kcal/mol. Estas particularidades de la curva han sido reproducidas correctamente por los cálculos CAS-SDCI, proporcionando los cálculos revestidos con el método (SC)<sup>2</sup> resultados más cercanos a los FCI que los obtenidos con la función sin revestir. La misma tendencia se ha observado al analizar las zonas de las curvas más próximas a los mínimos mediante el ajuste de una función matemática y el cálculo de las frecuencias de vibración, donde una vez más el método de revestimiento se ha mostrado eficaz para reducir el error respecto a los resultados FCI.

El carácter multiconfiguracional de los primeros estados excitados singulete del trímero en su geometría de equilibrio, muchos de los cuales están descritos por varias excitaciones múltiples, hace muy importante el empleo de funciones de onda multirreferenciales y limita la aplicabilidad de métodos SR como CC al estudio de estos estados excitados. De forma análoga a lo observado para el estado fundamental, cuando se emplea un mismo espacio activo las energías de los estados excitados obtenidas con la función revestida (SC)<sup>2</sup> son más cercanos a los valores de referencia FCI que los obtenidos con la función no revestida, aunque las diferencias entre los tres juegos de valores no son muy importantes. Estas diferencias aumentan de magnitud cuando se estudian las propiedades de transición. De nuevo el revestimiento disminuye la diferencia promedio con respecto a las propiedades FCI, aunque en algún caso puntual parece haber un ligero empeoramiento con respecto a los valores CAS-SDCI, particularmente cuando el espacio activo empleado es de pequeño tamaño.

Por último, el estudio del momento cuadrupolar ha dado resultados muy similares a los observados para otros sistemas. Incluso los valores obtenidos con métodos SR-SDCI se encuentran relativamente cerca de los valores FCI de referencia, y pueden servir para dar una estimación de esta propiedad con un coste computacional muy reducido. El empleo de funciones de onda MR tiene el efecto esperado y permite obtener resultados CAS-SDCI mucho más cercanos a los del FCI, proporcionando errores de pequeño tamaño incluso con el menor de los espacios activos empleados. El empleo del revestimiento es una vez más positivo, acercando el valor de la propiedad al valor de referencia en todos los casos, tanto SR como MR. El empleo del método (SC)<sup>2</sup>-CAS-SDCI con el mayor CAS utilizado proporciona valores de momento cuadrupolar que difieren en menos de 0,05 u.a. de los valores FCI.



"Cuanto más lejos esté un experimento de la teoría, tanto más cerca está el Premio Nobel"

Irene Curie

"Cuanto más lejos estén los resultados teóricos de los experimentales, tanto más lejos está que los publiquen"

Anónimo

"No hay que culpar a las buenas teorías de las malas prácticas"

Concepción Arenal

## CAPÍTULO 7

### Otros cálculos de momentos cuadrupolares: Aplicaciones del método (SC)<sup>2</sup>

#### I. La Molécula de Cl<sub>2</sub>

Una vez constatada la aplicabilidad de los resultados (SC)<sup>2</sup>-SR-SDCI para el cálculo de propiedades electrónicas moleculares y establecidas las condiciones más adecuadas para la realización de estos cálculos en la aproximación del valor esperado, se puede comenzar a aplicar el método para resolver problemas de interés químico. Como primer ejemplo se estudiará el momento cuadrupolar de la molécula de cloro.

El momento cuadrupolar de este sistema (Cl<sub>2</sub>) ha sido objeto de medidas experimentales en tres ocasiones mediante el empleo de la espectroscopia de birrefringencia EFGB. El valor más reciente fue obtenido por Graham y colaboradores en 1998<sup>144</sup>. Estos autores obtuvieron para esta propiedad un valor de  $(2,24 \pm 0,04)$  unidades atómicas. En un trabajo previo publicado en 1980 por Emrich y Steele<sup>180</sup> se había propuesto un valor de  $(3,68 \pm 0,38)$  u.a.. Por último, un tercer valor de  $(2.405 \pm$

0,120) u.a. había sido obtenido por Buckingham y colaboradores<sup>181</sup> en 1983. Como se puede ver, las discrepancias entre los diferentes valores experimentales son muy importantes, hasta el punto en que los intervalos de error de los tres valores disponibles no llegan a solaparse entre sí. Se puede comprender que existan estas discrepancias en tanto que, como se discutió en el capítulo 2, la técnica empleada para obtener el valor de la propiedad presenta numerosas dificultades de aplicación. En cualquier caso se trata de una situación en la que el empleo de cálculos teóricos podría ser de gran utilidad para determinar cual de los valores experimentales disponibles es el correcto. Sin embargo hasta la fecha se han realizado muy pocos estudios teóricos para aclarar estas diferencias entre los resultados experimentales, y ninguno de ellos es concluyente. Harrison y Lawson en 1998<sup>83</sup> realizaron un estudio SCF, CASSCF y MRCI cuya finalidad era establecer e interpretar el comportamiento del momento cuadrupolar de varias moléculas diatómicas homonucleares a lo largo del proceso de ruptura del enlace. Existe también un estudio anterior realizado por Archibong y Thakkar<sup>182</sup> en el que se utilizó el método MP4-SDQ, que no incluye las triples excitaciones, para estudiar este sistema.

En este apartado se ha tratado de obtener el mejor valor teórico posible de esta propiedad para compararlo con los valores experimentales citados. Para ello se han utilizado no sólo los métodos SR-SDCI y (SC)<sup>2</sup>-SR-SDCI empleados en los apartados previos, sino que se han realizado también cálculos LR-CC (simple referencia), que, como se ha señalado anteriormente, siempre que incluyan el efecto de las Triples excitaciones, pueden considerarse el estándar de referencia de facto para esta propiedad cuando no se puede disponer de resultados mejores (p. ej. FCI). Entre estos métodos se han escogido los métodos CCSD, CC(3), CCSD(T) y CC3, que están disponibles en la cadena DALTON.<sup>109</sup>

Puesto que se trataba de establecer una comparación directa de los resultados teóricos con resultados experimentales, en estos cálculos se han tenido en cuenta algunos factores que no han sido considerados en los capítulos anteriores de este trabajo:

En primer lugar se ha de recordar que el momento cuadrupolar experimental se mide en una muestra macroscópica, por lo que el valor medido contiene información sobre la población de los niveles vibracionales y rotacionales del sistema, y ésta a su vez está determinada por la temperatura a

la que se haya realizado el experimento. Por tanto, para que la comparación sea completa, se deben tener en cuenta en el cálculo teórico los efectos vibracionales y rotacionales a la temperatura del experimento. Esto se consigue mediante el cálculo de los promedios rovibracional y térmico, que permiten conjuntamente obtener el valor promedio del momento cuadrupolar ponderando el valor de la propiedad en cada nivel rovibracional en función de su ocupación. Estos promedios deben ser convenientemente modificados para tener en cuenta que en una muestra real del gas como la que es objeto de la medida experimental existen átomos con diferente peso atómico en función de la distribución isotópica del cloro en la naturaleza. Por tanto, se deberá considerar que, aunque la mayoría de moléculas estarán constituidas por dos átomos de  $^{35}\text{Cl}$ , habrá un cierto número de ellas que tendrán uno o dos átomos de  $^{37}\text{Cl}$ . Por otra parte, las moléculas homonucleares estarán sometidas, en la degeneración de los niveles rotacionales, a la estadística de spin nuclear adecuada.

Por lo demás, y dado que el sistema en estudio es no polar, el momento cuadrupolar no depende del origen, y por tanto se han podido comparar directamente los resultados teóricos con los procedentes de los experimentos EFGB sin necesidad de trasladar el origen de ninguno de ellos.

### **7.1.- Detalles computacionales**

Se ha calculado el momento cuadrupolar con los métodos SR-SDCI y (SC)<sup>2</sup>-SR-SDCI siguiendo los procedimientos descritos en los apartados anteriores. Por su parte los cálculos CC se realizaron mediante el empleo del programa DALTON.<sup>109</sup> La propiedad fue calculada usando las ecuaciones de respuesta lineal para el caso CCSD. Sin embargo, dado que la versión utilizada del programa no permitía lo propio para los métodos CC(3), CCSD(T) y CC3, éstos se calcularon mediante el método de diferencias finitas, obteniéndose el momento cuadrupolar a partir del cálculo de la energía en presencia de diferentes gradientes de campo eléctrico  $F_\alpha$  y obteniendo a partir de la estimación numérica de las derivadas de la energía respecto a las  $F_\alpha$  el valor de la propiedad.

La selección de la base a utilizar se realizó inicialmente en función de las conclusiones obtenidas en el capítulo 5, y se escogió el conjunto de base doblemente aumentado d-aug-cc-pVTZ de Dunning

y colaboradores<sup>120</sup> por presentar el mejor compromiso entre coste computacional y calidad de los resultados. Sin embargo, pronto se comprobó que si se quería reproducir correctamente la geometría del sistema se debía utilizar una base más voluminosa, por lo que se hizo necesario utilizar bases QZ y 5Z en ciertos cálculos, como se verá más adelante.

## 7.2.- Resultados

Como una primera aproximación al valor del momento cuadrupolar, se realizó un conjunto seriado de cálculos utilizando la misma geometría (la de equilibrio experimental,  $R_e=3.7568$  ao),<sup>127</sup> cuyos resultados para todos los métodos utilizados se muestran en la tabla 7.1. Se puede apreciar en dicha tabla que el efecto del revestimiento sobre el valor del momento cuadrupolar en estas condiciones de cálculo es apreciable, y que el resultado (SC)<sup>2</sup>-SR-SDCI está más próximo al valor CC3 que el valor CCSD, comportamiento que ya ha sido observado en otras moléculas tal y como se ha descrito en apartados anteriores. El valor CC3 es utilizado como referencia en este caso puesto que se espera que sea el valor más cercano al resultado FCI de todos los calculados, por encima de CCSD(T) y CC(3), puesto que incluye los efectos de correlación de las triples conectadas de forma iterativa.

Debe hacerse notar, tal como pone de manifiesto la Tabla 7.1, que el efecto de la correlación electrónica en el valor de la propiedad es pequeño (0,02 – 0,03 u.a.). Por el contrario, al estudiar la propiedad a la distancia de equilibrio de cada método –en la tabla 7.1 se incluyen los correspondientes valores de  $R_e$  y de la propiedad  $\Theta_e(R_e)$ – se observa que el efecto de la correlación se hace mucho más importante, llegando a variar hasta en 0,12 u.a. entre el resultado SCF y el resultado CC3. Nótese sin embargo que el valor de la distancia de equilibrio  $R_e$  del método empeora sorprendentemente según aumenta el nivel de cálculo, alejándose del valor experimental. Puesto que la geometría del sistema influye de manera muy importante en el momento cuadrupolar, todo parece indicar que gran parte del efecto de correlación observado cuando se estudia la propiedad a la geometría de equilibrio de cada método se debe al mal valor de  $R_e$  y, por tanto, es un resultado espúreo (un artefacto) de éstos cálculos.

Es necesario por tanto obtener una geometría más próxima a la experimental con cada método antes de poder estudiar el efecto de la correlación en los resultados. Para ello se pensó en aumentar el tamaño de la base utilizada dado que el Cl es un elemento del tercer periodo. La distancia de equilibrio obtenida usando el método CC(3) y una base de Dunning cc-pV6Z sin aumentar (la base aumentada da lugar a cálculos extremadamente costosos) es de 3.744 a<sub>0</sub>, un valor mucho más próximo al experimental (3.757 a<sub>0</sub>) pero todavía con un error mayor que 0.01 u.a. Otras propiedades indicadoras de la calidad de la curva de energía potencial del sistema también mejoran al utilizar una base mucho mayor. Así la frecuencia  $\omega_e$  pasa de 531 a 568,8 cm<sup>-1</sup> al pasar de un cálculo CC3 TZ al

Tabla 7.1: Momentos cuadrupolares del Cl<sub>2</sub> calculados a la geometría de equilibrio experimental ( $R_e=3.7568$  a<sub>0</sub>) y a la geometría de equilibrio calculada ( $\Theta_e(R_e)$ ) utilizando diferentes métodos y conjuntos de base. Unidades atómicas.

Método	$\Theta_e$	$R_e$	$\Theta_e(R_e)$
d-aug-cc-pVTZ			
SCF	2,2626	3,7399	2,2323
SR-SDCI	2,2619	3,7452	2,2412
(SC) <sup>2</sup> -SR-SDCI	2,2886	3,7678	2,3105
CCSD	2,2606	3,7750	2,2954
CC(3)	2,2785	3,7941	2,3500
CCSD(T)	2,2778	3,7940	2,3489
CC3	2,2813	3,7925	2,34998
d-aug-cc-pVQZ			
SCF	2,2698		
(SC) <sup>2</sup> -SR-SDCI	2,3201		
CCSD	2,2807		
CC(3)	2,3002		
d-aug-cc-pV5Z			
SCF	2,2826		
CCSD	2,2962		
CC(3)	2,3164		
CBS (Q5, véase texto)			
SCF	2,2960		
CCSD	2,3162		
CC(3)	2,3333		

cálculo CC(3) 6Z, mientras que el valor de  $\omega_{eXe}$  pasa de 0,1 a 2,558  $\text{cm}^{-1}$ . Los valores experimentales son de 559,7 y 2,67  $\text{cm}^{-1}$  respectivamente, lo que pone de manifiesto la notable insuficiencia de la base TZ para describir la SEP de esta molécula. El uso de una base 6Z doblemente aumentada proporcionaría por tanto los valores de momento cuadrupolar libres del efecto que introduce el valor incorrecto de la distancia en los cálculos ya presentados. No obstante el uso de una base tan voluminosa con los métodos que se están empleando resulta inviable por limitaciones en los medios de cálculo disponibles.

Ante la imposibilidad de realizar los cálculos de la propiedad con una base tan grande se procedió a realizar cálculos del momento cuadrupolar utilizando las bases doblemente aumentadas más grandes que se podían utilizar, del tipo d-aug-cc-pVQZ y d-aug-cc-pV5Z. Los cálculos se realizaron a la distancia de equilibrio experimental. Los resultados obtenidos en estos cálculos fueron utilizados para intentar estimar el valor de la propiedad en la aproximación denominada CBS (*complete basis set*) utilizando la formulación propuesta por Halkier y colaboradores en la referencia 137. De acuerdo con esta formulación, el valor de la propiedad CBS –que trata de reproducir el que se obtendría utilizando una base completa- puede estimarse a partir de dos propiedades  $Q(X)$  y  $Q(Y)$  calculadas respectivamente con las bases x-aug-cc-pVXZ y x-aug-cc-pVYZ aplicando la siguiente expresión:

$$Q(\text{CBS}) = \frac{X^3 Q(X) - Y^3 Q(Y)}{X^3 - Y^3}$$

En el caso de este trabajo se utilizaron las bases QZ y 5Z mencionadas más arriba para el cálculo del valor CBS, por lo que  $Y=4$  y  $X=5$ .

Puesto que los valores de geometría del método se van acercando al de la geometría experimental según aumenta la base, es de esperar que en el caso CBS la geometría de equilibrio del método coincida con la experimental, de forma que los valores CBS estén libres del error descrito para conjuntos de base más pequeños. Estos valores se encuentran también reflejados en la tabla 7.1.

Finalmente el efecto de la correlación en  $\Theta_e$  sigue siendo pequeño en la estimación CBS (menor que 0,04 u.a.) pero de aproximadamente el doble que el que se obtenía con la base TZ.

### 7.3.- Inclusión de los Efectos Rovibracionales

Para estimar los efectos de los promedios rovibracional y térmico se han utilizado los valores del momento cuadrupolar calculados con la base TZ y el método CC(3) a diferentes distancias de enlace fijas junto con la curva de energía potencial calculada utilizando los parámetros espectroscópicos experimentales disponibles –como se ha visto muy cercanos a los obtenidos teóricamente cuando se emplean bases suficientemente voluminosas- y el método Rydberg – Klein – Rees (RKR).<sup>183</sup> El método RKR es un método semiclásico bien establecido y contrastado que se considera la forma más exacta de determinar curvas de energía potencial de moléculas diatómicas a partir de las constantes espectroscópicas experimentales. Para ello se calculan los puntos clásicos de retorno a distancias menores y mayores del punto de equilibrio para cada valor  $U$  de energía total, es decir, las longitudes de enlace  $r_+$  y  $r_-$  que hacen que para una determinada  $U$  toda la energía del sistema se convierta en energía potencial. Las elongaciones  $r_+$  y  $r_-$  son diferentes debido a la anarmonicidad de la curva. Para el cálculo de esta curva se utilizó el programa MATHEMATICA<sup>178</sup> y el algoritmo propuesto por P. Senn<sup>184</sup> para este programa. El empleo de la curva de energía potencial RKR permite evitar que los resultados finales de los cálculos de correlación se vean alterados por un valor incorrecto de la geometría de equilibrio. Aunque en principio la base empleada para calcular los momentos cuadrupolares pueda parecer insuficiente en función de los resultados mostrados en la tabla 7.1, se ha asumido que puede proporcionar valores aproximados de la propiedad lo suficientemente precisos como para determinar el grado en que ésta se modifica debido a los promedios vibracional y térmico, información que se puede utilizar posteriormente para obtener una corrección al valor final de la propiedad calculada con bases mayores.

Con la ayuda del módulo VIBROT del programa MOLCAS<sup>99</sup> se estudiaron alrededor de 300 niveles rovibracionales ( $v=0,1,2$ ;  $J=0,\dots,99$ ), ponderándose los valores de momento cuadrupolar según la ocupación de los niveles ( $v,J$ ) a 298,15 K. En el cálculo se tuvo en cuenta la estadística de espín nuclear del <sup>35</sup>Cl.<sup>\*\*</sup> El efecto rovibracional obtenido fue 0,0127 u.a. para el nivel ( $v = 0, J = 0$ ). Esta

---

<sup>\*\*</sup> La explicación detallada de cómo se aplicó a este sistema la estadística de spin figura como un anexo al final de este capítulo

contribución corrige el error del momento cuadrupolar  $\Theta_e(R_e)$  con respecto a  $\Theta_e(R_0)$ , es decir, corrige el efecto de la energía de punto cero o ZPE. Por su parte el efecto del promedio térmico sobre los 300 estados  $(v,J)$  más bajos alcanzó las 0,006 u.a. El efecto de sustitución isotópica descrito con anterioridad es despreciable en este sistema debido a su pequeña magnitud: incluso en el caso de que toda la muestra estuviera compuesta por moléculas de  $^{37}\text{Cl}_2$  en lugar de  $^{35}\text{Cl}_2$  el efecto del promedio vibracional disminuiría en menos de 0,001 u.a. Por este motivo no se ha tenido en cuenta la estadística de los pares  $^{37}\text{Cl}^{37}\text{Cl}$  y  $^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}$ , a pesar de que las muestras sobre las que se midieron los valores experimentales no eran isotópicamente puras.

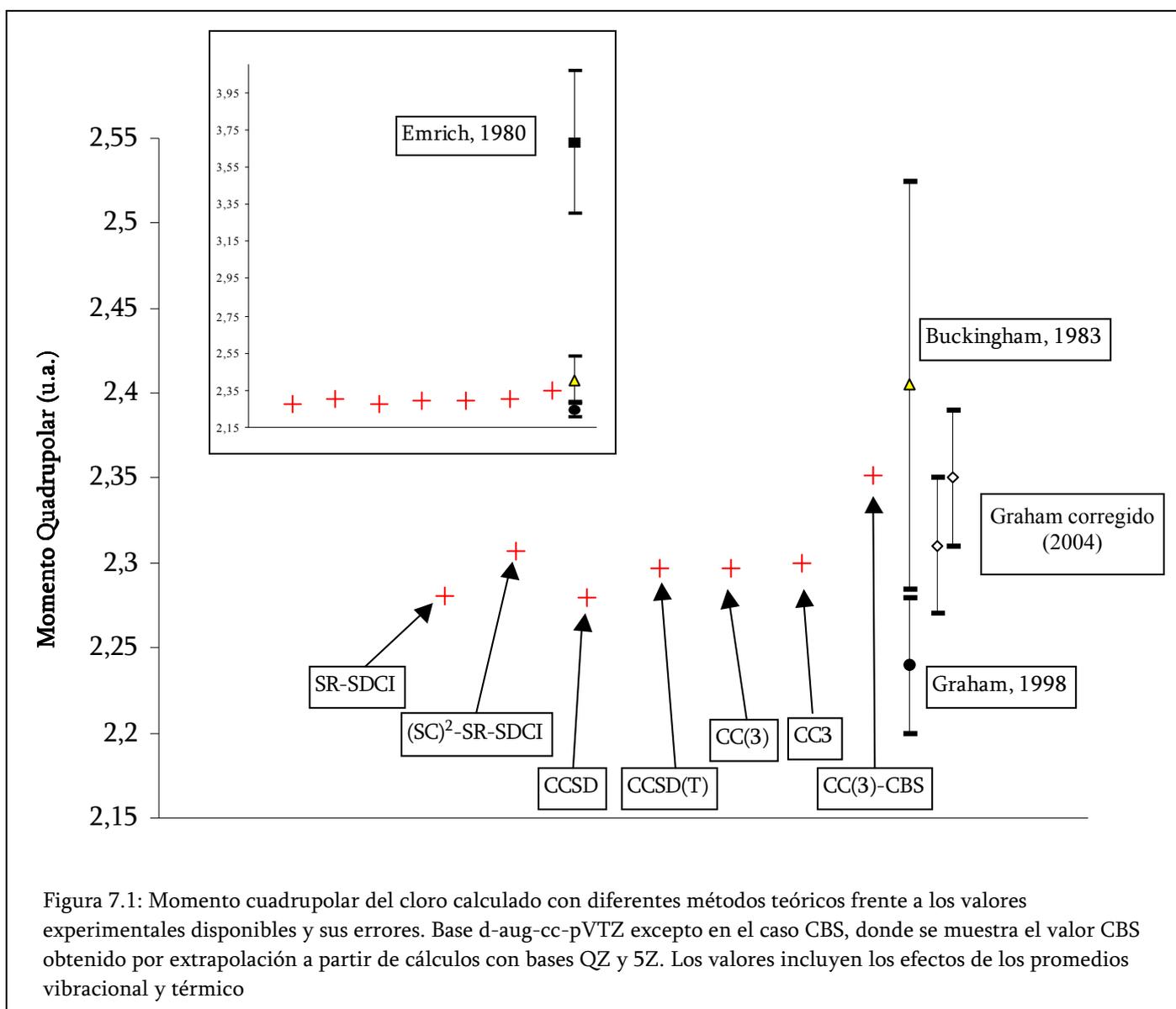
Para obtener un valor final de la propiedad corregido rovibracionalmente se sumaron al valor CBS del momento cuadrupolar previamente calculado los efectos que se acaban de describir obteniéndose un valor final CC(3)-CBS de 2,3520 u.a.,

Este valor teórico corregido rovibracionalmente de momento cuadrupolar puede ser comparado con los valores experimentales, pues en él se han tenido en cuenta todos los efectos que se espera que estén presentes en el valor experimental, con la excepción de los efectos relativistas, previsiblemente de pequeña magnitud relativa para los átomos de Cl. En la figura 7.1 se han representado los valores calculados con los diferentes métodos y con la base doblemente aumentada TZ. Se muestra también el valor final CC(3)-CBS corregido junto a los valores experimentales, que se muestran con los intervalos de error asignados por los experimentadores. A los valores obtenidos con la base TZ y al valor CC(3)-CBS mostrados en la figura 7.1 se les ha añadido en todos los casos el efecto de los promedios vibracional y térmico calculados.

Como se puede observar, todos los valores de momento cuadrupolar calculados se encuentran en el rango de los valores experimentales de Buckingham et al y de Graham et al, pero muy alejados del valor de 3.68 indicado por Emrich y Steele (como se muestra en la figura pequeña de la parte superior). Este hecho, unido a que este último valor se encuentra muy alejado con respecto de los otros dos y a sus elevados intervalos de error, nos lleva a poner en duda la calidad de esta medida

experimental. Los cálculos de Lawson-Harrison<sup>83</sup> y Archibong-Thakkar<sup>182</sup> conducen a la misma conclusión, por lo que esta medida puede ser descartada con toda seguridad.

En lo que se refiere a los otros dos resultados experimentales, la mayor parte de los valores teóricos obtenidos se encuentran cerca del límite de los intervalos de error de ambas medidas, pero dentro del intervalo de error del resultado de Buckingham y fuera del de Graham, excepto en el caso del cálculo CCSD. Más aún, cuanto mayor es el nivel del cálculo utilizado, más se acerca al valor experimental de Buckingham y más se aleja del de Graham. Esto parece indicar que los cálculos realizados apoyan que el resultado de Buckingham de 1983 es mejor que el de Graham de 1998. Esto es sorprendente, puesto que la medida de Graham, más moderna, se realizó utilizando un dispositivo experimental mejorado con



respecto del que había sido utilizado por Buckingham anteriormente y por tanto se esperaba que el resultado obtenido fuera más cercano al valor real de la propiedad. Para racionalizar esta aparente incongruencia, debemos analizar la forma en que se ha obtenido el valor experimental. Nótese además que, aunque por muy poco, los intervalos de error de las dos medidas no se superponen, por lo que no hay margen para que ambas sean correctas.

Como se describía en el capítulo 2, para la realización de un experimento de EFGB es necesario realizar medidas de propiedades ópticas de una muestra a diferentes temperaturas, de forma que se pueda establecer una relación lineal entre la variación del valor de la propiedad óptica medida y la temperatura de la medición. El momento cuadrupolar se obtiene entonces de la pendiente de la recta resultante. El término independiente de la temperatura  $b$ , en muchas ocasiones de pequeña magnitud, suele ser despreciado o bien calculado de forma teórica a fin de simplificar el experimento, pues una vez conocido este valor sólo es necesario realizar una única medida experimental a temperatura fija. Éste último es el caso del experimento de Graham, en el que el valor del parámetro  $b$  utilizado proviene de un cálculo teórico de tipo Coupled Hartree-Fock realizado por Amos en 1982.<sup>185</sup> Este método no se encuentra entre los que proporciona mejores resultados teóricos para propiedades eléctricas moleculares, pues, aunque proporciona OM adaptados a la presencia de la perturbación externa a la molécula, no introduce los efectos de correlación, por lo que puede ser una fuente de error importante en el valor experimental de Graham. Afortunadamente, en un trabajo reciente<sup>67</sup> centrado en este mismo sistema, el valor del parámetro  $b$  ha sido calculado mediante métodos CC y con bases de gran tamaño, lo que ha permitido a los autores de dicho trabajo recalculer el valor experimental de Graham y colaboradores utilizando un valor de  $b$  mucho más preciso. El valor experimental recalculado con la nueva estimación del valor de  $b$  se sitúa entre  $(2,35 \pm 0,04)$  o  $(2,31 \pm 0,04)$  unidades atómicas dependiendo de la formulación teórica utilizada para el cálculo de  $b$  (Buckingham-Longuet-Higgins o Imrie-Raab. Véase el capítulo 2 para más detalles). En ambos casos, el valor de Graham corregido se encuentra dentro del intervalo de error de las medidas de Buckingham de 1983 pero con un intervalo de error notablemente menor.

Utilizando el valor corregido podemos constatar que la concordancia entre el mejor valor teórico calculado en este trabajo (2.3520, CC(3)-CBS + correcciones) y el valor experimental de Graham corregido con la nueva estimación de  $b$  es evidente, y podemos afirmar que los resultados teóricos indican que éste es el valor experimental más cercano al valor real del momento cuadrupolar del cloro molecular.

#### 7.4.- Evolución de la propiedad con la distancia

La molécula de cloro es también un interesante sistema en el que estudiar el efecto del revestimiento (SC)<sup>2</sup> sobre las propiedades calculadas a lo largo de la curva de disociación. En la figura 7.2 se muestran las curvas correspondientes al momento cuadrupolar y a la energía en función de la distancia entre los dos átomos de cloro. Para el cálculo de estas curvas se ha utilizado la base d-aug-cc-

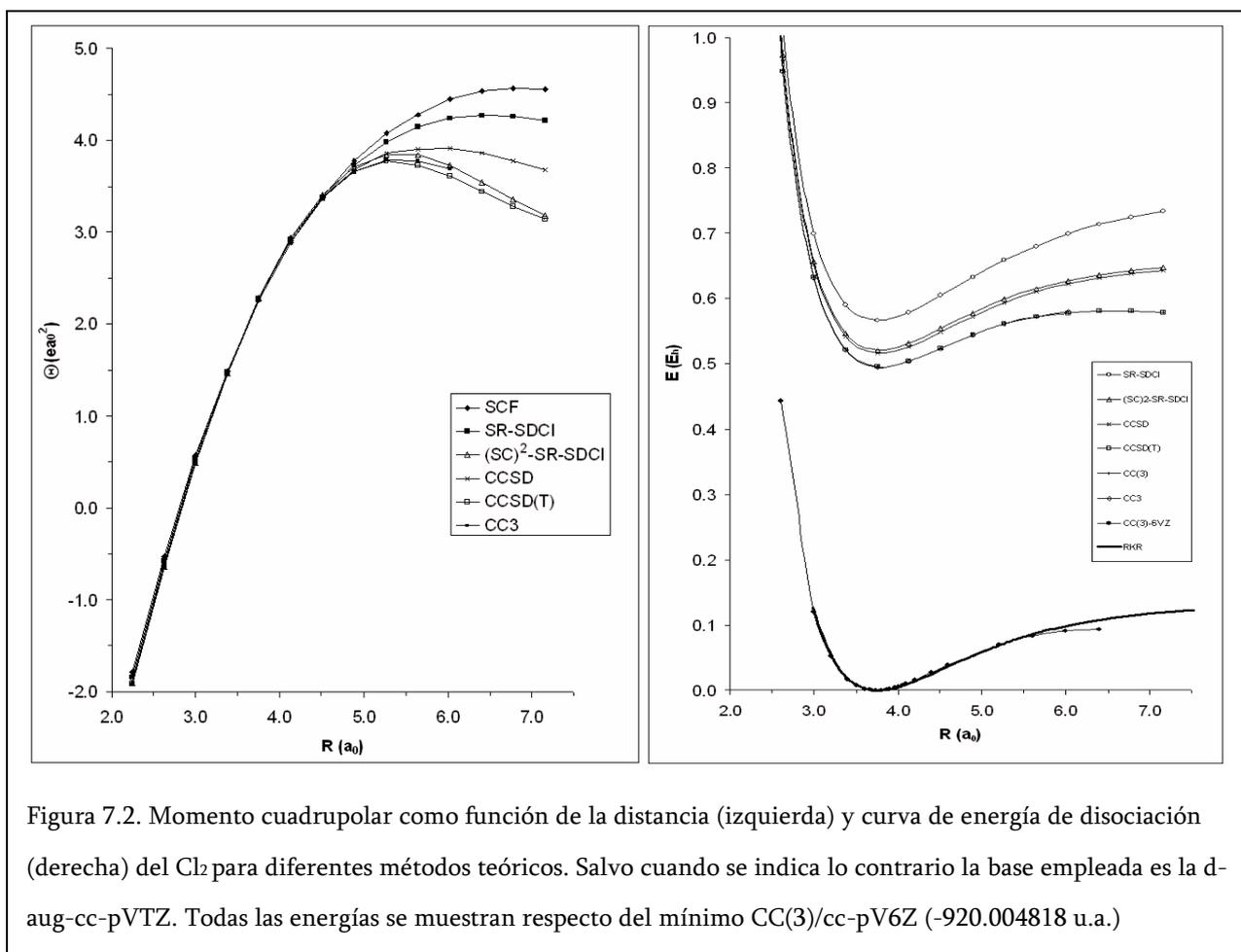


Figura 7.2. Momento cuadrupolar como función de la distancia (izquierda) y curva de energía de disociación (derecha) del Cl<sub>2</sub> para diferentes métodos teóricos. Salvo cuando se indica lo contrario la base empleada es la d-aug-cc-pVTZ. Todas las energías se muestran respecto del mínimo CC(3)/cc-pV6Z (-920.004818 u.a.)

pVTZ y los métodos indicados en la primera parte de esta sección, aunque en la gráfica correspondiente a las curvas de energía se ha incluido también la curva calculada con el método CC(3) y con la base cc-pV6Z así como la curva calculada mediante el método RKR a partir de medidas experimentales.

Las curvas de momento cuadrupolar calculadas con todos los métodos utilizados evolucionan manteniéndose casi paralelas y a corta distancia entre ellas cuando la longitud del enlace no es muy grande (por debajo de  $4,5 a_0$ ). Un análisis detallado permite apreciar que tienden a separarse ligeramente a distancias mayores y menores que aproximadamente  $3,75 a_0$  –la distancia de equilibrio-. A esa distancia las curvas están muy cerca unas de otras, lo que corrobora el pequeño efecto de la correlación en el valor del momento cuadrupolar calculado a la distancia experimental de equilibrio que se aprecia en la tabla 7.1. Por otra parte, la pendiente de las curvas es muy acusada, lo que explica el enorme efecto que tiene la geometría a la que se realiza el cálculo en el valor de la propiedad calculada: una mala estimación teórica de  $R_e$  lleva a un valor muy modificado de  $\Theta$ . Llama la atención la aparición de un máximo muy marcado en todas las curvas de momento cuadrupolar a distancias de enlace grandes. Este máximo ya fue apreciado por Lawson y Harrison en sus cálculos MRCI.<sup>83</sup> Estos autores lo explicaron en términos de contribuciones separadas al momento cuadrupolar de tipo  $\sigma$  y  $\pi$ . En cualquier caso, los cálculos realizados en este trabajo permiten destacar que la posición y la forma del máximo son fuertemente dependientes del método teórico utilizado, ya que, mientras que las curvas SCF y SDCI presentan un máximo relativamente llano cerca de  $6,5 a_0$ , los métodos de mayor nivel teórico dan lugar a máximos pronunciados en la zona de los  $5,4 a_0$ . La curva CCSD se encuentra a medio camino entre estos dos extremos, tanto en la forma del máximo como en su posición ( $5,9 a_0$ ). La curva obtenida con el método  $(SC)^2$ -SR-SDCI presenta un comportamiento más parecido a los de las curvas CCSD(T) y CC3 que al del la curva CCSD, especialmente a distancias superiores a los  $5 a_0$ , lo cual es hasta cierto punto sorprendente dada la coincidencia de las curvas de energía para estos dos métodos. Sin embargo, ya se ha visto en anteriores apartados que el valor  $(SC)^2$  del momento cuadrupolar se encuentra en muchas ocasiones más cerca de los valores CCSD(T) que de los valores

CCSD, a pesar de que es conocido que las energías  $(SC)^2$  son muy próximas a las CCSD.<sup>24</sup> En definitiva, estos cálculos confirman que el método  $(SC)^2$  proporciona resultados de propiedades claramente diferentes de los proporcionados por el método CCSD.

A distancias superiores a  $6 a_0$  los métodos SR utilizados hasta ahora, y que dan resultados bastante próximos a distancias próximas a  $R_e$ , dejan de ser adecuados para estudiar la curva de disociación. En su lugar se deben utilizar métodos multirreferencia que permitan tener en cuenta el carácter multiconfiguracional del sistema en un estado tan avanzado de disociación. En la figura 7.3 se recoge la evolución del momento cuadrupolar calculado del cloro hasta distancias interatómicas de  $12 a_0$ . Junto a los métodos empleados hasta ahora se han incluido en esta gráfica los resultados de cálculos MR-SDCI y  $(SC)^2$ -MR-SDCI obtenidos utilizando un espacio activo de 2 electrones en 2 orbitales moleculares, los  $\sigma$  enlazante y antienlazante del enlace. Como se puede comprobar, tanto en la curva  $(SC)^2$ -SR-SDCI como en la CC(3) aparece un mínimo a distancias superiores a los  $8 a_0$ , mínimo que no aparece en los cálculos MR-SDCI de Lawson ni tampoco en los realizados en este trabajo, y que se

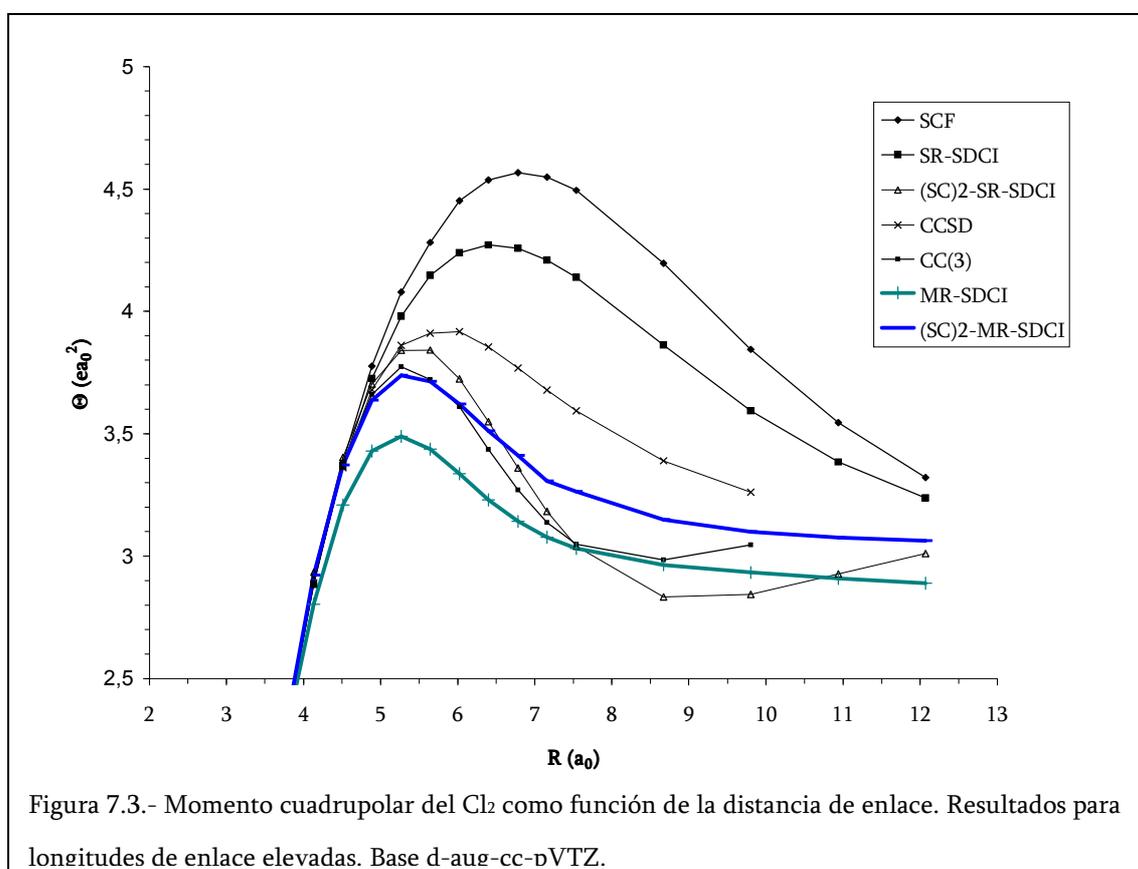


Figura 7.3.- Momento cuadrupolar del  $Cl_2$  como función de la distancia de enlace. Resultados para longitudes de enlace elevadas. Base d-aug-cc-pVTZ.

puede achacar a la mala descripción del estado fundamental realizada por estos métodos monorreferenciales a esta distancia. El comportamiento de la curva (SC)<sup>2</sup>-MR-SDCI es completamente satisfactorio, puesto que a cortas distancias sigue muy de cerca a la curva CC(3), pero a largas distancias se separa de ésta y no da lugar a ningún mínimo, manteniéndose en todo momento paralela a la curva MR-SDCI.

En las curvas de energía potencial se puede observar un efecto similar de divergencia entre las curvas SR respecto del comportamiento correcto. Incluso la curva CC(3)/cc-pV6Z, prácticamente solapada con la curva RKR obtenida a partir de datos experimentales a distancias cortas, comienza a separarse de ésta a distancias superiores a 5,5 a<sub>0</sub> (véase la figura 7.2).

En conclusión, resulta evidente que para estudiar propiedades electrónicas en sistemas alejados de sus geometrías de equilibrio es necesario del uso de métodos MR. En este punto se pone de manifiesto una de las grandes ventajas del empleo del método de revestimiento (SC)<sup>2</sup> frente los métodos teóricos de tipo CC: aunque, como se ha visto, a distancias cercanas a las de equilibrio los resultados obtenidos con ambos tipos de métodos son muy similares (como se ha discutido más arriba o como se observa al comparar los resultados (SC)<sup>2</sup>-SR-SDCI y CC de capítulos anteriores), cuando la geometría se aleja de la de equilibrio, los métodos SR-CC dejan de proporcionar resultados adecuados para las propiedades o la energía del sistema. En estos casos el método de revestimiento es aplicable en su forma MR, que, al estar basada en el método MR-CISD, está bien establecida y es de fácil implementación y aplicación, de forma que se pueden obtener propiedades electrónicas de gran calidad sin realizar un gran esfuerzo adicional. Por su parte, el uso de métodos MR-CC no es en absoluto trivial, pues existen numerosas formulaciones diferentes para estos métodos que se encuentran en su mayoría en fase de desarrollo, y por tanto resultan difíciles de implementar y de aplicar.

### **7.5.- Anexo: Estadística de Spin nuclear aplicada al Cl<sub>2</sub>**

El spin nuclear de los núcleos de <sup>35</sup>Cl tiene I=3/2, por lo que se comportan como fermiones. En consecuencia, la función de onda total de la molécula <sup>35</sup>Cl-<sup>35</sup>Cl  $\Psi = \Psi_{el} \Psi_{vib} \Psi_{rot} \Psi_{spin-nuclear}$ , en la que se

incluye la función de spin nuclear, debe ser antisimétrica respecto al intercambio de coordenadas de los dos núcleos idénticos. Nótese que la simetría de spin electrónico va incluida en  $\Psi_{el}$ . Nótese asimismo que estas consideraciones no afectarán a moléculas  $^{35}\text{Cl}-^{37}\text{Cl}$  por no ser idénticos los núcleos.

La función  $\Psi_{el}$  de simetría  $\Sigma_g^+$  es simétrica respecto al intercambio de coordenadas nucleares. Por su parte, las  $\Psi_{vib}$  en una molécula diatómica no se ven afectadas por el intercambio de núcleos al depender de coordenadas internas, pero sin embargo los niveles rotacionales sí, pues según J sea par o impar la función de onda rotacional será simétrica o antisimétrica respecto al intercambio de los núcleos.

Por otro lado, la función de spin nuclear para 2 núcleos idénticos está  $(2I+1)^2$  veces degenerada en ausencia de campos externos, pues cada núcleo aporta  $2I+1$  valores de  $M_i$ . Un estudio detallado revela que  $(I+1)(2I+1)$  de ellas son simétricas, y el resto, es decir  $I(2I+1)$ , antisimétricas. Por lo tanto el número de estados disponibles que respeten que la función total sea antisimétrica varía según el estado rotacional que se considere. En el estado fundamental del  $\text{Cl}_2$ , de simetría  $^1\Sigma_g^+$  y con núcleos de  $I=3/2$  se tiene:

J	$\Psi_{rot}$	$\Psi_{spin-nuclear}$	$w_{sn}$	$w_J$
0 ó par	sim	asim	$I(2I+1)=6$	$(2J+1)$
impar	asim	sim	$(I+1)(2I+1)=10$	$(2J+1)$

La relación de pesos estadísticos para los estados rotacionales es  $w_{sn(J\ par)}/w_{sn(J\ impar)}=3/5$ , mientras que la degeneración rotacional de una molécula lineal es  $(2J+1)$ .

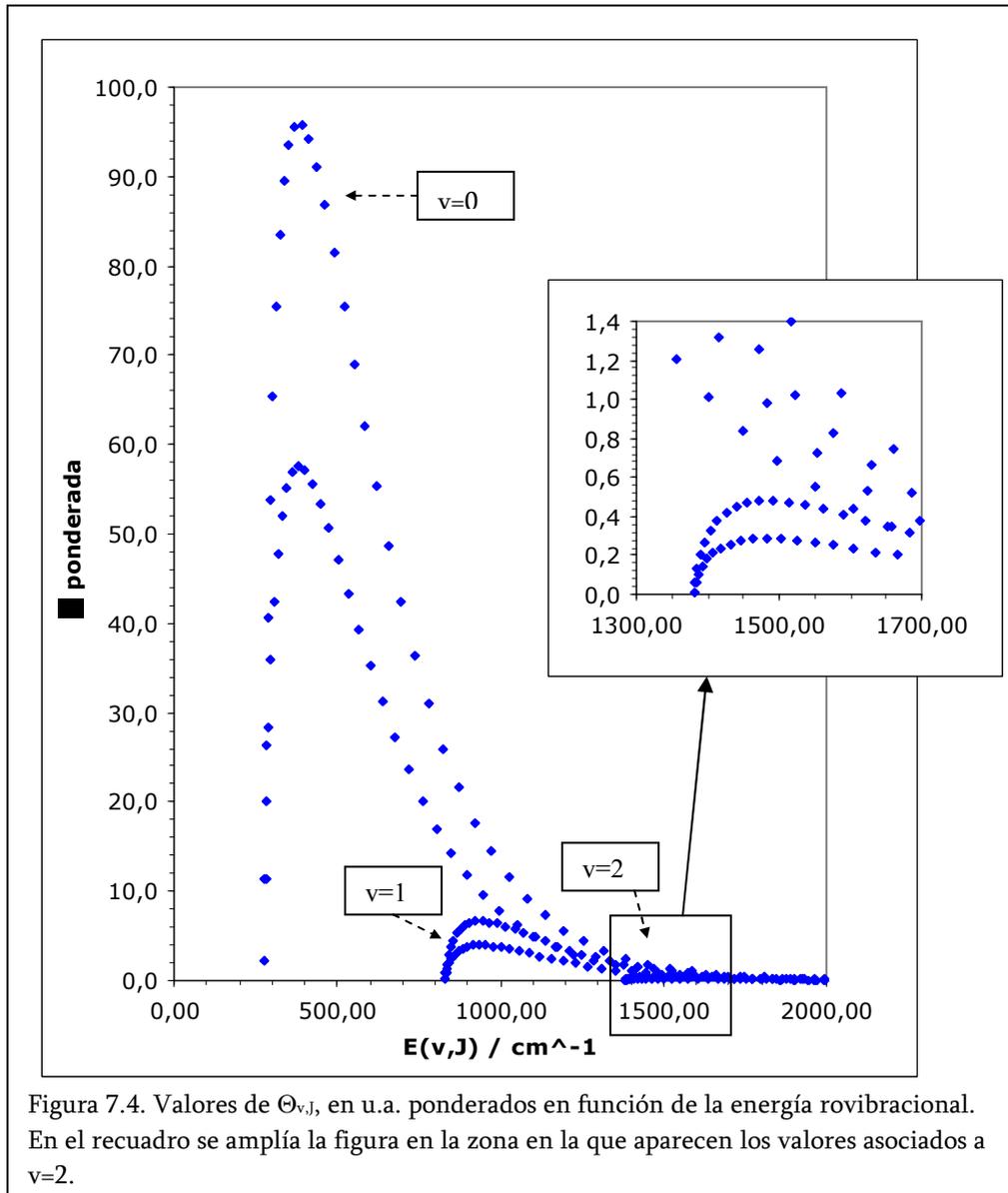
Para incluir esta estadística de spin en el momento cuadrupolar es necesario considerar el valor del momento cuadrupolar de cada uno de los estados rovibracionales posibles ponderado en función de la ocupación de cada uno de estos estados, es decir por  $w_J w_{sn} e^{-(E_{v,J}/KT)}$ . En la figura 7.4 se muestran los diferentes valores de  $\Theta_{vJ}$  ponderados.

Observando la figura se puede constatar que es más importante alcanzar valores de J altos en el estudio que utilizar valores con v más elevada, pues hay muchas contribuciones ( $v=0$ , J alto) de mayor importancia que cualquier contribución con  $v=1$  o superior.

El valor promedio de la propiedad se obtiene de la media ponderada de todos los  $\Theta$ :

$$\langle \Theta \rangle = \frac{\sum_{v,J} [\Theta_{v,J} w_J w_{sn} e^{-(E_{v,J}/kT)}]}{\sum_{v,J} [w_J w_{sn} e^{-(E_{v,J}/kT)}]}$$

A partir de este valor, y por comparación con el valor del estado ( $v=0, J=0$ ) se obtiene la contribución al momento cuadrupolar producida por la ocupación térmica de niveles rovibracionales.



“La ciencia siempre está en falta, nunca soluciona un problema sin crear otros diez...”

B. Shaw

## CAPÍTULO 8

### Otros cálculos de momentos cuadrupolares: Aplicaciones del método (SC)<sup>2</sup>

#### II. La Molécula de C<sub>3</sub>

A pesar de que el trímero de carbono C<sub>3</sub> no es fácil de encontrar en condiciones habituales, existen múltiples evidencias de su presencia, junto con otros compuestos de fórmula empírica igualmente infrecuente, en nubes de polvo en el espacio interestelar. Haffner y Meyer fueron los primeros en detectar dicho compuesto en 1995,<sup>186</sup> y con posterioridad ha sido observado por otros grupos en diferentes nubes interestelares.<sup>187,188,189</sup>

El C<sub>3</sub> también ha sido detectado en la nube de polvo y gas DBB80 que se encuentra frente a la estrella HD210121. El estudio de dicha nube resulta especialmente interesante dada su inusual latitud galáctica, pues mientras que la mayoría de las nubes interestelares de la vía láctea se encuentran cerca del disco central, la nube DBB80 se encuentra a aproximadamente el doble de altura con respecto al plano galáctico que la mayoría de las demás nubes detectadas. La especial localización de la nube hace

del estudio de la naturaleza de esta nube una herramienta especialmente atractiva para el estudio de la formación y la evolución de nuestra galaxia. En consecuencia, se han realizado numerosos estudios acerca de su composición y características desde su descubrimiento.<sup>190,191,192,193</sup> En particular, el estudio de la presencia y la concentración de cadenas de átomos de carbono ha concentrado la atención de los astroquímicos, pues se trata de sistemas muy inestables en condiciones normales.

Para determinar la concentración de una determinada especie en una nube interestelar se realizan medidas de la cantidad de luz producida por un cuerpo situado al otro lado de la nube –desde nuestro punto de observación- que es absorbida por esta. En este caso, el cuerpo emisor es la propia estrella HD210121.

Los resultados de absorción así obtenidos son introducidos en complicados modelos que tienen en cuenta los numerosos factores que pueden influir en la absorción, y finalmente permiten conocer una estimación de la *densidad de columna*, que indica la cantidad aproximada de la sustancia en estudio en la línea –o columna- de observación utilizada. En el caso de cadenas de carbono lineales, al carecer de momento dipolar, la absorción de luz permitida por cuadrupolo se convierte en un factor de gran importancia dentro de estos modelos.

En un reciente estudio sobre el C<sub>3</sub> en la nube DBB80, Roueff y colaboradores,<sup>194</sup> dada la inexistencia de valores teóricos o experimentales para esta propiedad en la bibliografía, aproximaban el valor del momento cuadrupolar de dicha molécula necesario para su modelo por el del C<sub>2</sub> (2,26 u.a.<sup>195</sup>), el sistema más parecido para el que existía este dato. Este valor del momento cuadrupolar no permite explicar de forma satisfactoria la absorción de luz observada, por lo que se hace necesario disponer de valores de momento cuadrupolar del sistema de interés si se desea estudiar en detalle la composición de la nube interestelar. Dado lo inusual del sistema, la obtención de la propiedad de manera experimental resulta inabordable, por lo que la opción más indicada consiste en la determinación teórica de la propiedad, determinación que se aborda en los siguientes apartados.

### 8.1.- Cálculo del momento cuadrupolar del C<sub>3</sub>

Como punto de partida y tal y como se demostró en el caso del cloro, es fundamental una buena descripción de la geometría del sistema a analizar de cara a la obtención de propiedades electrónicas correctas. Este sistema presenta dificultades en este sentido, pues aunque existen evidencias experimentales de la linealidad de la molécula de C<sub>3</sub>,<sup>196,197</sup> la descripción correcta de la geometría es una dura prueba para muchos métodos teóricos. En la referencia 198, por ejemplo, en la que se realizó un estudio comparativo de la geometría de la molécula usando diferentes métodos teóricos y diferentes bases, los resultados de métodos como HF, MP2 o QCISD apuntan como más estable a la forma lineal del sistema, mientras que otros métodos como MP4, G1-G3 así como DFT/B3LYP indican que la forma más estable es la angular. Incluso en ocasiones, el simple cambio de la base utilizada da lugar a cambios en la estimación de la geometría de equilibrio. Véase como ejemplo el cálculo MP4 con base 6-31G(2df,p) frente al cálculo con el mismo método y utilizando la base 6-311G(2df,p) de esa misma referencia. Más en la línea de las metodologías empleadas en los capítulos previos, Fura y colaboradores, en un reciente estudio experimental y teórico sobre clusters de carbono,<sup>199</sup> presentan cálculos CCSD(T) realizados con bases aug-cc-pVTZ que apuntan claramente a la forma lineal como la más estable.

A fin de obtener una geometría de partida adecuada, se realizó una optimización de geometría utilizando el método CASSCF y la base d-aug-cc-pVTZ, seleccionada en base a los resultados mostrados en el capítulo 5. Para ello se utilizó un espacio activo de 8 electrones en 18 orbitales. Los cálculos se realizaron en el grupo de simetría C<sub>2v</sub>, puesto que se deseaba permitir que la molécula adoptara una forma angular en caso de que el cálculo apuntase a ésta como la forma más estable. En los cálculos realizados el orden de las representaciones irreducibles del grupo puntual de simetría C<sub>2v</sub> es (a<sub>1</sub>b<sub>1</sub>b<sub>2</sub>a<sub>2</sub>). De acuerdo con esta nomenclatura el espacio activo se puede indicar como (7362), siendo el número de orbitales inactivos (3020) y el número total de orbitales ocupados (5130).

A este nivel de cálculo, la geometría CASSCF más estable para el sistema es angular, con una distancia entre carbonos contiguos de 1,289042 Å y un ángulo de 166,28°. Sin embargo, la superficie

de energía potencial parece ser extraordinariamente plana, como se desprende de los resultados obtenidos en un cálculo con el mismo método y base en el que se forzó al sistema a mantenerse lineal, ya que la diferencia de energía entre las formas lineal y angular se reduce a 0,00052 u.a., alrededor de 0,014 eV. La distancia entre carbonos contiguos en la forma lineal optimizada es de 1,289508 Å, valor que se aproxima más al valor experimental de Weltner y Van Zee<sup>196</sup> de 1,297 Å que el anterior.

El análisis de las frecuencias de vibración experimentales del sistema medidas en fase gas nos da una idea de la extremada planaridad de la superficie de energía de potencial del mismo, puesto que en su modo de *bending* alcanza un valor de  $\omega_e$  de tan solo 63,4 cm<sup>-1</sup>.<sup>200</sup> Esta frecuencia de vibración se ha mostrado especialmente difícil de reproducir teóricamente. Por ejemplo, cálculos MR-SCF con un CAS de 4e x 6OM realizados con el programa GAMESS<sup>201</sup> y la base aug-cc-pVTZ proporcionan un valor de esta frecuencia de 210,6 cm<sup>-1</sup>, notablemente discrepante con la experimental. Los intentos de converger el CASSCF con bases mayores no pudieron converger debido a los enormes problemas de dependencias lineales internas en las bases doblemente aumentadas, incluso aunque se aplicaron las opciones para eliminar tales dependencias previstas en el código utilizado. Las discrepancias observadas afectan fundamentalmente a la frecuencia de *bending*, la única que rompe la linealidad del sistema, pues el error en las frecuencias de *stretching* simétrico (1261,48 cm<sup>-1</sup> del cálculo teórico frente a 1224,5 cm<sup>-1</sup> del valor experimental) y asimétrico (2214,75 cm<sup>-1</sup> frente a 2040,02 cm<sup>-1</sup>) es porcentualmente mucho más pequeño.

A pesar de que la diferencia de energía pueda ser pequeña, el hecho de que la molécula sea angular o lineal supone grandes diferencias en lo que concierne a las propiedades electrónicas, tanto en el momento cuadrupolar, que presenta una variación de 0,1 u.a. (200 veces la variación en la energía) como en el momento dipolar, pues la forma lineal carece de éste mientras que en la forma angular su valor es de 0,12 u.a. La presencia o ausencia de un momento dipolar permanente es fundamental a la hora de justificar las propiedades espectroscópicas.

Para obtener una estimación más precisa de la geometría de equilibrio del sistema, se procedió a incrementar el nivel del cálculo empleando el método MR-SDCI, tanto revestido con el método (SC)<sup>2</sup>

como sin revestir, y manteniendo la misma base. No obstante, ante la dificultad de realizar optimizaciones de geometría con este método, se decidió realizar los cálculos utilizando las geometrías optimizadas a nivel CASSCF para la molécula angular y para el caso lineal, y comparar la estabilidad de ambos casos. Los orbitales utilizados fueron los procedentes de los cálculos CASSCF en ambas geometrías, pero se mantuvieron fuera del tratamiento post-SCF los orbitales de *core* correspondientes a los orbitales 1s de los tres carbonos ((2010) en la nomenclatura indicada anteriormente). Para evaluar la importancia del uso de funciones de onda MR en los cálculos se realizaron también los correspondientes cálculos SR-SDCI.

El espacio activo elegido para los cálculos MR consistió en 8 electrones en 8 orbitales moleculares, (3221) en la notación indicada. Se incluyeron un total de 15 determinantes en la selección MR: aquellos con mayor peso en la descripción SR del estado fundamental SDCI. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 8.1.

La forma lineal se presenta como la más estable para todos los cálculos realizados, tanto SR como MR, ya sea en los casos en que se usa la función SDCI sin revestir como en aquellos en que se realiza el revestimiento (SC)<sup>2</sup>. Es de destacar sin embargo, que en los casos MR la estabilización de la forma lineal con respecto a la forma angular es mayor que en los casos SR, aunque en ambos casos volvemos a ver signos de una superficie de energía potencial extraordinariamente plana y en pleno acuerdo con

Tabla 8.1. Energía y momento cuadrupolar (sin traza, valor absoluto) del C<sub>3</sub> calculados con diferentes métodos CI y geometrías optimizadas CASSCF. Base d-aug-cc-pVTZ.

Método	Energía (u.a.)	Θ (u.a.)
<b>Geometría angular óptima</b>		
SR-SDCI	-113,76112089	4,25913
(SC) <sup>2</sup> -SR-SDCI	-113,79611750	4,26729
MR-SDCI	-113,79667487	4,47148
(SC) <sup>2</sup> -MR-SDCI	-113,82155852	4,40592
<b>Geometría lineal óptima</b>		
SR-SDCI	-113,76129543	4,36063
(SC) <sup>2</sup> -SR-SDCI	-113,79627140	4,40094
MR-SDCI	-113,79709900	4,59328
(SC) <sup>2</sup> -MR-SDCI	-113,82186454	4,54704

lo indicado por la frecuencia de vibración experimental.

En la tabla 5.1 se muestran también los valores obtenidos para la componente principal del momento cuadrupolar *traceless*, dado que, como es sabido, debido a la geometría del sistema las otras dos componentes se pueden obtener a partir de ésta fácilmente. Para la obtención de los valores  $(SC)^2$  consistentes con el tamaño se utilizaron los procedimientos descritos en el capítulo 4. En este punto se debe señalar que en los casos SR se utilizó como propiedad de referencia ( $R_{SCF}$ ) para el proceso de corrección el valor de la propiedad CASSCF en lugar del valor SCF, pues, como se ha mencionado previamente, son los orbitales CASSCF los utilizados en el cálculo CI y no los orbitales SCF.

Utilizar una función de onda MR en lugar de SR supone una estabilización del sistema cercana en todos los casos a 0,03 u.a., y un aumento del momento cuadrupolar de entre 0,15 y 0,25 u.a. Es de destacar que, como ya se indicaba en el capítulo 3, al aplicar el método de revestimiento sobre la expansión SR-SDCI se obtienen unos resultados, al menos en lo que a la energía se refiere, prácticamente de igual valor que los obtenidos al utilizar el método MR-SDCI sin revestir, con la ventaja de su menor complejidad y coste computacional. En este caso, sin embargo, para el cálculo de propiedades sí resulta de importancia utilizar funciones de onda MR, pues suponen una variación en los valores obtenidos de entre el 3 y el 6%.

El mejor valor del momento cuadrupolar calculado es por tanto de 4,55  $ea_0^2$ , correspondiente al cálculo  $(SC)^2$ -MR-SDCI sobre la forma lineal del sistema. Este valor es de aproximadamente el doble que el del momento cuadrupolar del  $C_2$ , valor utilizado por Roueff y colaboradores<sup>194</sup> en sus modelos para el estudio de la absorción de luz por la nube interestelar DBB80.

## **8.2.- Inclusión de efectos vibracionales**

Sin embargo, antes de emitir conclusiones, es necesario incluir los efectos vibracionales en el cálculo de la propiedad, pues, como se ha visto ya en repetidas ocasiones, pueden modificar de manera importante el valor del momento cuadrupolar. En este sistema además se ha de tener en cuenta que alguno de sus modos de vibración puede dar lugar a la aparición de un momento dipolar distinto de

cero incluso en la molécula lineal, lo que podría explicar en gran medida el espectro experimental. Es más, debido a la pequeña frecuencia de vibración ( $63,4 \text{ cm}^{-1}$ ) asociada a la coordenada normal de vibración 2a, degenerada con la 2b y asociada a una vibración de tipo *bending*, es de esperar que el sistema se encuentre fácilmente doblado y por tanto presente con facilidad momento dipolar.

Para estudiar el momento dipolar que se genera por el *bending* se ha utilizado el valor de la frecuencia experimental para determinar el valor máximo del desplazamiento de los átomos según el modo normal de vibración asociado al *bending* cuando el sistema se encuentra a 0 K, es decir, cuando su energía coincide con la energía de punto cero. Evidentemente, en las condiciones en las que se encuentra el sistema en el espacio, la temperatura será levemente superior, debido a fenómenos como la radiación de fondo o la interacción con otros componentes de la nube, pero en cualquier caso no es de esperar una diferencia importante en los resultados debido a estas pequeñas variaciones de temperatura. Por otra parte, dado que la temperatura sólo puede ser superior, calcular el sistema a 0 K permite acotar el valor mínimo de la distorsión máxima inducida por la vibración.

El movimiento estudiado consiste en un desplazamiento  $2\delta$  del átomo central acompañado de un desplazamiento de  $\delta$  de los terminales en sentido contrario. Ambos desplazamientos son perpendiculares al eje principal de la molécula, que se mantiene lineal al principio del proceso.

Para obtener  $\delta$  se ha utilizado la expresión  $\frac{1}{2}\lambda Q^2 = \frac{1}{2}h\nu$ , donde  $\lambda$  es la constante de fuerza ( $\lambda=(2\pi\nu)^2$ ),  $Q=(6m)^{1/2}\delta$  la coordenada normal de vibración y  $\nu$  la frecuencia en hertzios. El valor máximo de desplazamiento así obtenido es de  $\delta=0,085 \text{ \AA}$ .

Con este valor de desplazamiento se obtuvo una nueva geometría para el sistema. Ésta se corresponde con la geometría más distorsionada que puede alcanzar el sistema con energía de punto cero, considerando como geometría de equilibrio la del mínimo obtenido con el cálculo CASSCF forzando al sistema a mantenerse lineal. En esta geometría distorsionada la distancia entre carbonos contiguos es de  $1,315027 \text{ \AA}$  y el ángulo central de  $157,39^\circ$ .

Usando esta geometría distorsionada se calcularon las propiedades eléctricas utilizando CASSCF y los métodos CI indicados en la tabla 8.1. Los resultados se muestran en la tabla 8.2.

Tabla 8.2. Energía y momentos dipolar y cuadrupolar (sin traza, valor absoluto) del  $C_3$  calculados con diferentes métodos CI y CASSCF a la geometrías de máxima deformación a 0K. Base d-aug-cc-pVTZ.

Método	Energía (u.a.)	$\mu$ (u.a.)	$\Theta$ (u.a.)
CASSCF	-113,59921698	0,17352	4,00298
SR-SDCI	-113,75850319	0,15036	3,87929
(SC) <sup>2</sup> -SR-SDCI	-113,79431261	0,16407	3,88076
MR-SDCI	-113,79309268	0,16589	4,06758
(SC) <sup>2</sup> -MR-SDCI	-113,81942694	0,16602	3,99148

El valor de momento dipolar así calculado se correspondería con el máximo valor posible de esta propiedad para el sistema en condiciones de punto cero. Cualquier otra distorsión de la molécula será de menor magnitud y por tanto dará lugar a un momento dipolar más reducido a esta temperatura.

Por otra parte, el valor del momento cuadrupolar para esta geometría distorsionada es menor que el valor en la geometría del mínimo. Este valor de 3,99 es un límite inferior del valor del momento cuadrupolar de punto 0.

### 8.3.- Sumario

En conclusión, el valor del momento cuadrupolar del sistema en estudio se encuentra en el orden de las 4,5 u.a., aproximadamente el doble del valor de la propiedad del  $C_2$ . Dicho valor oscilará entre 4 y 4,5 u.a. en función de la vibración del sistema, que, al apartarlo de su forma lineal, dará lugar también a la aparición de un pequeño momento dipolar de hasta 0,166 u.a. en las condiciones en las que se encuentra la molécula.

En cualquier estudio de la absorción de luz por parte de dicha molécula deberán por tanto tenerse en cuenta estos dos factores combinados, por una parte el momento dipolar inducido por la vibración y por otro el importante momento cuadrupolar del sistema, particularmente en la forma lineal en la que el momento dipolar tiende a cero. Ha de tenerse en cuenta además que, en las condiciones reales en las que se encuentra el sistema, otros factores como la temperatura o las colisiones con otras moléculas presentes –factores previsiblemente de poca importancia dada la escasa densidad de

partículas y la posición del sistema de interés pero tal vez no despreciables- pueden dar lugar a mayores distorsiones en la geometría de la molécula y por tanto dar más peso al factor dipolar frente al cuadrupolar.

Además debe tenerse en cuenta que puede ser de gran importancia el efecto del acoplamiento rovibracional de Coriolis con el momento angular longitudinal de rotación que se genera al doblarse la molécula. Dado que la constante rotacional es de tan solo  $31 \text{ cm}^{-1}$  este acoplamiento tenderá a estabilizar la forma doblada y con momento dipolar. Podría decirse que, una vez en la forma doblada, resulta menos costoso energéticamente que se produzca una rotación a lo largo del eje longitudinal que no una vibración que devuelva al sistema a su forma lineal, con lo que se estabilizará la forma doblada y en consecuencia la forma con momento dipolar.

La inclusión de estos factores en los modelos utilizados para el estudio de la nube interestelar DBB80 de interés permitirá obtener nueva información relativa a su composición y características.



## CAPÍTULO 9

### Conclusions

1.- PROP software for the calculation of electronic properties as mean value from CI vectors obtained with the CASDI code has been developed. This software allows the use of (SC)<sup>2</sup>-CI expansions over SDCI single reference and multireference wavefunctions.

Specifically, the software was modified in order to include the quadrupole moment and the quadrupole transition moment within the set of properties available. The existing routines for dipole moments and dipole transition moments were adequately adapted. The code has been adapted to work with the several platforms and different versions of other molecular quantum chemistry programs such as MOLCAS.

2.- The accurate behaviour of the code has been verified through several tests concerning electronic properties calculations

In those tests, the values from PROP have been compared to reference values taken from the bibliography. The results show the idea that the algorithms are correct and well implemented in the code. The software is considered as suitable for the calculation of these properties.

3.- The electronic properties obtained employing the  $(SC)^2$  dressing method can be made size-consistent. To achieve this condition, the calculation must follow the procedure presented and discussed in chapter 4.

4.- The values of electronic properties calculated with  $(SC)^2$ -CI expansions are closer to the reference values than those obtained with the corresponding bare – undressed– SDCI wavefunctions.

This behaviour had been well established in the past for the energy. The present work has focused, for the first time, in a systematic study of electronic properties calculations using  $(SC)^2$  expansions. On the other hand, the  $(SC)^2$  mean value properties are in most cases closer to reference values than CCSD ones, They approach the results of CCSD(T) or even CCSDT calculations. This behaviour does not match with that observed in energy calculations, where the  $(SC)^2$  results follow closely CCSD ones.

In those cases where the systems of interest cannot be described with SR wavefunctions, the relative conceptual simplicity of the MR-SDCI approach grants an advantage against CC methods. The  $(SC)^2$ -MR-SDCI method allows the obtention of accurate results for energy and electronic properties values in these situations.

5.- The aug-cc-pVTZ basis set is the optimum basis set for the calculation of accurate electronic properties employing the (SC)<sup>2</sup> dressing method in molecules containing atoms of the first rows of the periodic table. It is advisable to include a second set of augmented functions in the basis set, whenever it is possible.

Those basis sets grant the best accuracy/computational-cost ratio. The increase of the basis set from TZ to QZ leads to an improvement in the property values calculated that is often small, while the computational cost grows very fast. On the other hand, the use of smaller basis sets, particularly basis sets without augmentation functions (diffuse), usually leads to inaccurate descriptions of the system and unrealistic property values. The augmentation functions are very important for the description of the outer regions of the system, regions that are of high significance for the suitable calculation of properties, specially in the quadrupole moment case.

Only in those cases in which all the electrons of the system are correlated, including the core ones, the inclusion of extra core functions in the basis set shows a measurable effect. As it was expected, the inclusion of these core functions in the basis set in calculations performed with the core electrons *frozen* in the post-SCF procedure, has no appreciable effect in the results in spite of the calculation cost.

6.- As a general behaviour, the improvement in the properties calculated using the (SC)<sup>2</sup> dressing method over the ones obtained using the bare SR-SDCI wavefunction is greater than the improvement observed when a undressed MR-SDCI wavefunction is employed, being the computational effort much lesser in the first case.

In those cases where the accuracy in the property value is not critical, a dressed single reference calculation (SC)<sup>2</sup>-SR-SDCI will be enough to give approximate values of the property with low computational cost and high reliability.

7.- New theoretical reference values for correlation methods have been obtained during the high-detail FCI study of Be<sub>3</sub> molecule.

Some of these reference values are of properties never studied before at this level in other systems (i. e. electronic quadrupole transition moments). Specifically, the ground state of the Be<sub>3</sub> molecule has been thoroughly studied, and singlet electronic excited states below 5.0 e.V. have been characterized and their properties determined. FCI anharmonic potentials have been obtained for two normal modes that can be calculated keeping at least one symmetry axis.

8.- The presented methodology has been successfully applied to the study of real problems. In the corresponding calculations, rovibrational and temperature related terms have been taken into account. The inclusion of those terms in the calculations is of critical relevance in order to compare theoretical and experimental properties values.

8.1.- For the quadrupole moment of chlorine molecule, we have stated that the experimental value obtained by Graham *et al* in 1998 (144) is closer to the real chlorine quadrupole moment than any other experimental value available.

This is only true if the correct value of the b parameter is employed. In that case the quadrupole moment follows closely that obtained by Buckingham *et al* in 1983. (181)

Emrich and Steele experimental value (180) has been discarded due to the high overestimation of the property value present in their result.

8.2.-  $C_3$  quadrupole moment magnitude is about twice that of the  $C_2$  quadrupole moment.

This quadrupole moment value, obtained employing the  $(SC)^2$  dressing method, will be useful to study absorption phenomena that astrophysicist observed in this molecule in dust clouds in deep space.

9.- The  $(SC)^2$  dressing CI expansions used in the mean value approach is a method able to provide electronic molecular properties values in a efficient and fast way.

10.- Finally, a number of new quadrupole moment values for different molecular systems has been calculated as tests for the new software and method. In this way, the number of high quality values for this property available in bibliography has been noticeably increased.

The quadrupole moment had not been studied extensively so far, so the new calculated values, such as those for  $Be_3$ ,  $BF_3$ ,  $BCl_3$ ,  $SO_2$ ,  $CS_2$ ,  $H_2O$ ,  $PH_3$ ,... molecules, suppose an important percent of the total available high quality quadrupole moment values.



## 10.- BIBLIOGRAFÍA

---

- <sup>1</sup> M. Born, J. R. Oppenheimer. *Ann. Physik* 84 (1927) 457
- <sup>2</sup> a) D. R. Hartree, *Proc. Camb. Phil. Soc.* 24 (1928) 89, b) D. R. Hartree, *Proc. Camb. Phil. Soc.* 24 (1928) 111, c) D. R. Hartree, *Proc. Camb. Phil. Soc.* 24 (1928) 426, d) V. Fock, *Z. Phys.* 61 (1930) 126
- <sup>3</sup> W. Pauli, *Rev. Mod. Phys.* 13 (1951) 69
- <sup>4</sup> A. Szabo, N. Ostlund, "Modern Quantum Chemistry", Dover Publications Inc. New York, 1996
- <sup>5</sup> C. C. Roothaan, *J. Rev. Mod. Phys.* 23 (1951) 69
- <sup>6</sup> J. Goldstone, *Proc. Roy. Soc. London A* 239 (1957) 267
- <sup>7</sup> B. H. Bradow, *Rev. Mod. Phys.* 39 (1967) 771
- <sup>8</sup> H.P. Kelly, M.A. Sessler, *Phys. Rev.* 132 (1963) 2091
- <sup>9</sup> H.P. Nelly, M.A. Sessler, *Phys. Rev. A* 134 (1964) 1450
- <sup>10</sup> W. Meyer, *Int. J. Quantum Chem.* 5 (1971) 341
- <sup>11</sup> R. J. Gdanitz, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* 143 (1988) 413
- <sup>12</sup> F. Coester, *Nucl. Phys.* 1 (1958) 421
- <sup>13</sup> F. Coester, H. Kummel, *Nucl. Phys.* 17 (1960) 477
- <sup>14</sup> J. Cizek, *J. Chem. Phys.* 45 (1966) 4256
- <sup>15</sup> J. Cizek, J. Paldus, *Int. J. Quantum Chem.* 5 (1971) 359
- <sup>16</sup> J. Paldus, J. Cizek, I. Shavitt, *Phys. Rev. A*, 5 (1972) 50
- <sup>17</sup> R. J. Bartlett, *J. Phys. Chem.* 93 (1989) 1697
- <sup>18</sup> I. Shavitt en "Methods of Electronic Structure Theory", Ed H. F. Schaeffer, Plenum Press, New York 1977
- <sup>19</sup> I. Shavitt, *Mol Phys.* 94 (1998) 3
- <sup>20</sup> M. Klessinger, J. Michl, "Excited States and Photochemistry of Organic Molecules", VHC Publishers, New York, 1995
- <sup>21</sup> S. R. Langhoff, E. R. Davidson, *Int. J. Quantum Chem.* 8 (1974) 61

- 
- <sup>22</sup> J. L. Heully, J. P. Malrieu, Chem. Phys. Lett. 199 (1982) 545
- <sup>23</sup> J. P. Malrieu, Ph. Durand, J. P. Daudey, J. Phys. Chem. A 18 (1985) 809
- <sup>24</sup> J. P. Daudey, J. L. Heully, J. P. Malrieu, J. Chem. Phys. 99 (1993) 1240
- <sup>25</sup> Ph. Durand, J. P. Malrieu en "Ab initio Methods in Quantum Chemistry, Vol 1, Ed. K. P. Lawley, Wilwy, New York, 1986, (p.321)
- <sup>26</sup> Ph. Durand, J. P. Malrieu, Adv. Chem. Phys. 57 (1987) 321
- <sup>27</sup> S. Evangelisti, J. P. Daudey, J. P. Malrieu, Phys. Rev. A 35 (1987) 4930
- <sup>28</sup> P. G. Szalay, "Towards State-Specific Formulation of Multireference Coupled-Cluster Theory: Coupled Electron Pair Approximations (CEPA) Leading to Multireference Configuration Interaction (MR-CI) type Equations"
- <sup>29</sup> I. Nebot-Gil, J. Sánchez-Marín, J. L. Heully, J. P. Malrieu, D. Maynau, Chem. Phys. Lett. 234 (1995) 234
- <sup>30</sup> J. Sánchez-Marín, I. Nebot-Gil, J. P. Malrieu, J. L. Heully, D. Maynau, Theor. Chim. Acta 95 (1997) 215
- <sup>31</sup> W. Meyer, J. Chem. Phys. 58 (1973) 1017
- <sup>32</sup> W. Meyer, Theor. Chim. Acta 35 (1974) 277
- <sup>33</sup> P. G. Szalay, R. J. Barlett, Chem. Phys. Lett. 214 (1993) 481
- <sup>34</sup> P. G. Szalay, R. J. Bratlett, J. Chem. Phys. 103 (1995) 3600
- <sup>35</sup> J. Pitarch-Ruíz, Tesis de Doctorado, Universidad de Valencia, 2001
- <sup>36</sup> J. Pitarch-Ruíz, J. Sánchez-Marín, D. Maynau, J. Chem. Phys. 112 (2000) 1655
- <sup>37</sup> P. Reinhardt, Theor. Chem. Acc. 104 (2000) 426
- <sup>38</sup> J. Meller, J. P. Malrieu, R. Caballol, J. Chem. Phys. 104 (1996) 4068
- <sup>39</sup> S. Chattopadhyay, U. S. Mahapatra, B. Datta, D. Mukherjee, Chem. Phys. Lett. 357 (2002) 426
- <sup>40</sup> S. Chattopadhyay, D. Pahari, D. Mukherjee, U. S. Mahapatra, J. Chem. Phys. 120 (2004) 5968
- <sup>41</sup> P. Piecuch, V. Spirko, J. Paldus, J. Chem. Phys. 105 (1996) 11068
- <sup>42</sup> A. D. Buckingham, J. Chem. Phys. 30 (1959) 1580

- 
- <sup>43</sup> N. J. Harrick, N. F. Ramsey, *Phys. Rev.*, **88** (1952) 228
- <sup>44</sup> W. Dreschler, G. Gräff, *Z. Phys.*, **163** (1961) 165
- <sup>45</sup> F. H. de Leeuw, A. Dymanus, *J. Mol. Spectr.*, **48** (1973) 427
- <sup>46</sup> A. D. Buckingham, "Molecular Quadrupole Moments", *Quart. Rev., Chem. Soc., Lond.*, **13** (1959) 183
- <sup>47</sup> W. Hüttner, W. H. Flygare, *J. Chem. Phys.*, **47** (1967) 4137; W. Hüttner, M. -K. Lo, W. H. Flygare, *J. Chem. Phys.*, **48** (1968) 1206
- <sup>48</sup> S. G. Kukolich, *Chem. Phys. Lett.* **5** (1970) 401 // **12** (1971) 216 (E)
- <sup>49</sup> J. M. Pochan, R. G. Stone, W. H. Flygare, *J. Chem. Phys.*, **51** (1970) 4278
- <sup>50</sup> A. W. Ellenbroek, A. Bymanus, *Chem. Phys. Lett.*, **42** (1976) 303
- <sup>51</sup> J. Verhoeven, A. Dymanus, *J. Chem. Phys.* **52** (1970) 3222
- <sup>52</sup> J. Kerr, *Philos. Mag.* **50** (1875) 337
- <sup>53</sup> J. Kerr, *Philos. Mag.* **50** (1875) 446
- <sup>54</sup> A. Cotton, H. Mouton, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.* **141** (1905) 317
- <sup>55</sup> M. Faraday, *Philos. Mag.* **28** (1846) 294
- <sup>56</sup> M. Faraday, *Philos. Trans. R. Soc. London* **136** (1846) 1
- <sup>57</sup> P. J. Debye, *Phys. Z.* **22** (1921) 302
- <sup>58</sup> A. D. Buckingham, R. L. Disch, *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **273** (1963) 275
- <sup>59</sup> A. D. Buckingham, H. C. Longuet-Higgins, *Mol. Phys.* **14**(1968) 63
- <sup>60</sup> A. D. Buckingham, M. J. Jamieson, *Mol. Phys.* **22** (1971) 117
- <sup>61</sup> A. D. Buckingham, *Adv. Chem. Phys.* **12** (1967) 107
- <sup>62</sup> D. M. Bishop, *Rev. Mod. Phys.* **62** (1990) 343
- <sup>63</sup> S. Coriani, C. Hättig, P. Jorgensen, A. Rizzo, K. Ruud, *J. Chem. Phys.* **109** (1998) 7176
- <sup>64</sup> D. A. Imrie, E. R. Raab, *Mol. Phys.*, **74** (1991) 833
- <sup>65</sup> A. Rizzo, S. Coriani, A. Halkier, C. Hättig, *J. Chem. Phys.* **113** (2000), 3077
- <sup>66</sup> M. J. Gunning, R. E. Raab, *Mol. Phys.* **91** (1997) 589

- 
- <sup>67</sup> C. Cappelli, U. Ekström, A. Rizzo, S. Coriani, *J. Comp. Sci. Eng.* 4 (2004) 365
- <sup>68</sup> A. G. Dumitru, R. G. Woolley, *Mol. Phys.*, 94 (1998) 581
- <sup>69</sup> A. G. Dumitru, R. G. Woolley, *Mol. Phys.*, 94 (1998) 595
- <sup>70</sup> S. Golub, Ph.D. Thesis (Columbia University) 1968
- <sup>71</sup> J. Vrbancich, G. L. D. Ritchie, *J. Chem. Soc. Faraday II*, 76 (1980) 1245
- <sup>72</sup> S. Kielich, *Bull. Acad. Pol. Sci., Ser. Sci., Math., Astron. Phys.* VIII (1960) 637
- <sup>73</sup> G. L. D. Ritchie, en "Optical, Electric and Magnetic Properties of Molecules", ed. D. C. Clary, B. Orr (Elsevier, Amsterdam, 1997)
- <sup>74</sup> P. B. Lukins, A. D. Buckingham, G. L. D. Ritchie, *J. Phys. Chem.* 88 (1984) 2414
- <sup>75</sup> P. B. Lukins, D. R. Laver, A. D. Buckingham, G. L. D. Ritchie, *J. Phys. Chem.*, 89 (1985) 1309
- <sup>76</sup> A. D. Buckingham, J. A. Pople, *Proc. Phys. Soc. London, Sect. B*, 69 (1956) 1133
- <sup>77</sup> A. D. Buckingham, J. E. Cordle, *Mol. Phys.* 28 (1974) 1037
- <sup>78</sup> W. H. Flygare, *Chem. Rev.* 74 (1974) 653
- <sup>79</sup> R. I. Keir, D. W. Lamb, G. L. D. Ritchie, J. N. Watson, *Chem. Phys. Lett.* 279 (1997) 22
- <sup>80</sup> D. W. Lamb, G. L. D. Ritchie, *Chem. Phys. Lett.* 310 (1999) 150
- <sup>81</sup> K. Ruud, T. Helgaker, *Chem. Phys. Lett.* 264 (1997) 17
- <sup>82</sup> D. B. Lawson, J. F. Harrison, *J. Phys. Chem. A* 101 (1997) 4781
- <sup>83</sup> D. B. Lawson, J. F. Harrison, *Mol. Phys.* 93 (1998) 519
- <sup>84</sup> A. Halkier, H. Koch, O. Christiansen, P. Jorgensen, *J. Chem. Phys.* 107 (1997) 849
- <sup>85</sup> R. Glaser, Z. Wu, M. Lewis, *J. Mol. Struct.* 556 (2000) 131
- <sup>86</sup> J. G. C. M. van Duijneveldt, F. B. van Duijneveldt, *J. Mol. Struct.* 89 (1982) 185
- <sup>87</sup> B. J. Mhin, J. E. Lee, W. Choim *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 144
- <sup>88</sup> L. Delle Site, A. Alavi, R. M. Lynden-Bell, *Mol. Phys.* 96 (1999) 1683
- <sup>89</sup> P. L. Silvestrelli, M. Parrinello, *J. Chem. Phys.* 111 (1999) 3572
- <sup>90</sup> K. Wolinski, A. J. Sadlej, G. Karlstrom, *Mol. Phys.* 72 (1991) 425
- <sup>91</sup> B. Saager, J. Fischer, *Fluid Phase Equil.* 72 (1992) 67

- 
- <sup>92</sup> A. Muller, J. Winkelmann, J. Fischer, *AIChE J.* 42 (1996) 1116
- <sup>93</sup> S. Calero, M. Wendland, J. Fischer, *Fluid Phase Equil.* 152 (1998) 1
- <sup>94</sup> U. Weingerl, J. Fischer, *Fluid Phase Equil.* 171 (2000) 59
- <sup>95</sup> U. Weingerl, M. Wendland, J. Fischer, A. Muller, J. Winkelmann, *AIChE J.* 47 (2001) 705
- <sup>96</sup> A. Diaspro, C.A. Nicolini, *Cell Biophys.* 10 (1987) 45
- <sup>97</sup> B.P. Dorman, M.F. Maestre, *Proc. Nat. Acad. Sci.* 70 (1973) 255
- <sup>98</sup> PROP. J. M. Junquera-Hernández, J. Sánchez-Marín, D. Maynau, 2000-2004, Universidad de Valencia y Université Paul Sabatier, Toulouse (Francia)
- <sup>99</sup> MOLCAS. Versiones 4.0, 4.2, 5.0, 5.4, K. Andersson *et al.*, 1997-2004, University of Lund (Suecia)
- <sup>100</sup> MOLCOST. D. Maynau, 2002-2004, Université Paul Sabatier Toulouse (Francia)
- <sup>101</sup> CASDET. D. Maynau, 1999-2004, Université Paul Sabatier, Toulouse (Francia)
- <sup>102</sup> CASDI. D. Maynau, N. B. Amor, J. V. Pitarch-Ruiz, 1999-2004, Université Paul Sabatier Toulouse (Francia)
- <sup>103</sup> J. Miralles, O. Castell, R. Caballol, J. P. Malrieu, *Chem Phys* 172 (1993) 33
- <sup>104</sup> D. Maynau, S. Evangelisti, N. Guihéry, C. J. Calzado, J. P. Malrieu, *J. Chem. Phys.* 116 (2002) 10060
- <sup>105</sup> G. C. Schatz, M. A. Ratner, "Quantum Mechanics in Chemistry", Prentice Hall International, London, 1993.
- <sup>106</sup> P. A. M. Dirac, "The principles of Quantum Mechanics" 4th Ed., Clarendon Press, Oxford, 1958. pg 250 y ss.
- <sup>107</sup> ANALC. D. Maynau, 1999, Université Paul Sabatier, Toulouse (Francia)
- <sup>108</sup> E. Rossi, coordinadora, COST-D23 Working Group-D23-0006, "A meta-laboratory for code integration in ab-initio methods"
- <sup>109</sup> T. Helgaker et al., *Dalton*, Release 1.2 (2001)
- <sup>110</sup> DALCOST. D. Maynau, 2004-2005, Université Paul Sabatier Toulouse (Francia)

---

<sup>111</sup> J. Pitarch-Ruiz, J. Sánchez-Marín, D. Maynau, J. L. Heully, J. Mol. Struct. (Theochem) 537 (2001)

79

<sup>112</sup> A. Halkier, H. Larsen, J. Olsen, P. Jorgensen, J. Gauss, J. Chem. Phys. 110 (1999) 734

<sup>113</sup> C. Hättig, O. Christiansen, H. Koch, P. Jorgensen, Chem. Phys. Lett. 269 (1997) 428

<sup>114</sup> O. Christiansen, C. Hättig, P. Jorgensen, Int. J. Quantum Chem. 68 (1998) 1

<sup>115</sup> P. Piecuch, A. E. Kondo, V. Spirko, J. Paldus, J. Chem. Phys. 104 (1996) 4699

<sup>116</sup> V. Spirko, P. Piecuch, A. E. Kondo, J. Paldus, J. Chem. Phys. 104 (1996) 4716

<sup>117</sup> A. Halkier, S. Coriani, P. Jorgensen, Chem. Phys. Lett. 294 (1998) 292

<sup>118</sup> A. Halkier, S. Coriani, Chem. Phys. Lett. 303 (1999) 408

<sup>119</sup> S. Coriani, A. Halkier, A. Rizzo, K. Ruud, Chem. Phys. Lett. 326 (2000) 269

<sup>120</sup> a) T. H. Dunning, J. Chem. Phys. 90 (1989) 1007; b) R. A. Kendall, T. H. Dunning, R. J. Harrison, J. Chem. Phys. 96 (1992) 6796; c) D. E. Woon, T. H. Dunning, J. Chem. Phys. 98 (1993) 1358; d) D. E. Woon, T. H. Dunning, J. Chem. Phys. 100 (1994) 2975; e) D. E. Woon, T. H. Dunning, J. Chem. Phys. 103 (1995) 4572; f) K. A. Peterson, A. K. Wilson, D. E. Woon, T. H. Dunning, Theor. Chim. Acta 97 (1997) 251

<sup>121</sup> J. P. Daudey, J. L. Heully, J. P. Malrieu, J. Chem. Phys. 99 (1993) 1240

<sup>122</sup> J. L. Heully, J. P. Malrieu, I. Nebot-Gil, J. Sánchez-Marín, Chem. Phys. Lett. 256 (1996) 589.

<sup>123</sup> G. Maroulis, Chem. Phys. Lett. 334 (2001) 214

<sup>124</sup> J. Pitarch-Ruiz, J. Sánchez-Marín, D. Maynau, J. Comput. Chem. 23 (2002) 1157

<sup>125</sup> a) P. O. Widmark, P. A. Malmqvist, B. O. Roos, Theor. Chim. Acta 77 (1990) 291; b) P. O. Widmark, B. J. Persson, B. O. Roos, Theor. Chim. Acta 97 (1991) 491

<sup>126</sup> G. Maroulis, C. Makris, D. Xenides, P. Karamanis, Mol. Phys. 98 (2000) 481

<sup>127</sup> D. R. Lide, Ed. "CRC Handbook of Chemistry and Physics", 80th edition, CRC Press, London, 1999, and cites therein

<sup>128</sup> J. P. Malrieu, I. Nebot-Gil, J. Sánchez-Marín, J. Chem. Phys., 100 (1993) 1440

<sup>129</sup> J. Olsen, A. M. Sánchez de Merás, H. J. Aa. Jensen, P. Jorgensen, Chem. Phys. Lett. 154 (1989) 380

- 
- <sup>130</sup> J. M. Junquera-Hernández, J. Sánchez-Marín, G. L. Bendazzoli, S. Evangelisti, *J. Chem. Phys.* 120 (2004) 8405
- <sup>131</sup> G. Maroulis, *J. Chem. Phys.* 113 (2000) 1813
- <sup>132</sup> M. Mérawa, A. DArgelos, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 528 (2000) 37
- <sup>133</sup> J. M. Junquera-Hernández, J. Sánchez-Marín, V. Pérez-Mondejar, A. Sánchez de Merás, *Chem. Phys. Lett.* 378 (2003) 211
- <sup>134</sup> J. S. Muentner, W. Klemperer, *J. Chem. Phys.* 52 (1970) 6033
- <sup>135</sup> S. Höfnger, M. Wendland, *J. Quantum Chem.* 86 (2002) 199
- <sup>136</sup> W. A. Ellenbroek, A. Dymanus, *Chem. Phys. Lett.* 42 (1976) 42
- <sup>137</sup> A. Halkier, W. Klopper, T. Helgaker, P. Jorgensen, *J. Chem. Phys.* 111 (1999) 4424
- <sup>138</sup> T. Helgaker, W. Klopper, H. Koch, J. Noga, *J. Chem. Phys.* 106 (1997) 9639
- <sup>139</sup> A. Halkier, T. Helgaker, P. Jorgensen, W. Klopper, H. Koch, J. Olsen, A. K. Wilson, *Chem. Phys. Lett.* 286 (1998) 243
- <sup>140</sup> A. Halkier, S. Coriani, *Chem. Phys. Lett.* 346 (2001) 329
- <sup>141</sup> R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* 72 (1980) 650
- <sup>142</sup> a) A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* 97 (1992) 2571; b) A. Schäfer, C. Huber, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* 100 (1994) 5829
- <sup>143</sup> T. Helgaker, P. Jorgensen, J. Olsen, *Molecular Electronic-Structure Theory*, Wiley, 2002
- <sup>144</sup> C. Graham, D. A. Imrie, R. E. Raab, *Mol. Phys.* 93 (1998) 49
- <sup>145</sup> G. L. D. Ritchie, J. N. Watson, R. I. Keir, *Chem. Phys. Lett.*, 370 (2003) 376
- <sup>146</sup> S. Coriani, A. Halkier, D. Jonsson, J. Gauss, A. Rizzo, O. Christiansen, *J. Chem. Phys.* 118 (2003) 7329
- <sup>147</sup> J. N. Watson, I. E. Craven, G. L. D. Ritchie, *Chem. Phys. Lett.* 274 (1997) 1
- <sup>148</sup> G. L. Bendazzoli, S. Evangelisti, *J. Chem. Phys.*, 98 (1993) 3141
- <sup>149</sup> G. L. Bendazzoli, S. Evangelisti, *Int. J. Quantum Chem. Symp.* 27 (1993) 287
- <sup>150</sup> MOLPRO, 2002.6, H. -J. Werner, P. J. Knowles, R. Lindh, M. Schütz et al, Birmingham, UK (2003)

- 
- <sup>151</sup> CAS2PRO, J. M. Junquera-Hernández, Universidad de Valencia, 2004
- <sup>152</sup> C. W. Bauschlicher, Jr, P. S. Bagus, B. N. Cox, J. Chem. Phys. 77 (1982) 4032
- <sup>153</sup> H. Partridge, C. W. Bauschlicher, Jr, L. G. M. Pettersson, A. D. McLean, B. Liu, M. Ysohimine, A. Komornicki, J. Chem. Phys. 92 (1990) 5377
- <sup>154</sup> T. J. Lee, A. P. Rendell, P. R. Taylor, J. Chem. Phys. 92 (1990) 489
- <sup>155</sup> A. P. Rendell, T. J. Lee, P. R. Taylor, J. Chem. Phys. 92 (1990) 7050
- <sup>156</sup> B. O. Roos, Per-Olof Widmark, Eds. *European Summerschool in Quantum Chemistry, Book III*, (University of Lund, Lund, 2003)
- <sup>157</sup> C.E. Moore. *Atomic Energy Levels*, (Natl. Bur. Stand. Washington, 1952)
- <sup>158</sup> M. K. Beyer, L. A. Kaledin, A. L. Kaledin, M. C. Heaven, V. E. Bondybey, Chem. Phys. Chem. 262 (2000) 15
- <sup>159</sup> R. A. Whiteside, R. Krishnan, J. A. Pople, M. Krogh-Jespersen, P. von R. Schleyer, G. Wenke, J. Comp. Chem. 1 (1980) 307
- <sup>160</sup> R. J. Harrison, N. C. Handy, Chem. Phys. Lett. 123 (1986) 321
- <sup>161</sup> J. D. Watts, I. Cernusak, J. Noga, R. J. Bartlett, C. W. Bauschlicher, Jr., T. J. Lee, A. P. Rendell, P. R. Taylor, J. Chem. Phys. 93 (1990) 8875
- <sup>162</sup> H. Kato, E. Tanaka, J. Comp. Chem. 12 (1991) 1097
- <sup>163</sup> P. V. Sudhakar, K. Lammertsma, J. Chem. Phys. 99 (1993) 7929
- <sup>164</sup> L. Füsti-Molnár, P. G. Szalay, Chem. Phys. Lett. 258 (1996) 400
- <sup>165</sup> S. Evangelisti, G. L. Bendazzoli, R. Ansaloni, F. Duri, E. Rosi, Chem. Phys. Chem. 252 (1996) 437
- <sup>166</sup> L. A. Kaledin, A. L. Kaledin, M. C. Heaven, V. E. Bondybey, J. Mol. Struct. (TEOCHEM) 461 (1999) 177
- <sup>167</sup> S. Evangelisti, G. L. Bendazzoli, L. Gagliardi, Chem. Phys. 185 (1994) 47
- <sup>168</sup> J. Noga, W. Kutzelnigg, W. Klopper. Chem. Phys. Letters 199 (1992) 497
- <sup>169</sup> I. Roeggen, L. Veseth, Int. J. Quantum Chem., Pendiente de publicación
- <sup>170</sup> V. E. Bondybey, Chem. Phys. Lett. 109 (1984) 436

- 
- <sup>171</sup> K. W. Sattelmeyer, J. F. Stanton, J. Olsen, J. Gauss, Chem. Phys. Lett. 347 (2001) 499
- <sup>172</sup> H. Larsen, J. Olsen, P. Jørgensen, J. Gauss, Chem. Phys. Lett. 342 (2001) 200
- <sup>173</sup> C.D. Sherrill, T. J. Van Huis, Y. Yamaguchi, H. F. Schaefer III, J. Mol. Struct. (Theochem) 400, (1997) 139
- <sup>174</sup> C.D. Sherrill, M. L. Leininger, T. J. Van Huis, H. F. Schaefer III, J. Chem. Phys. 108 (1998) 1040
- <sup>175</sup> T.J. Van Huis, M. L. Leininger, C. D. Sherrill, H. F. Schaefer III, Collect. Czech. Chem. Commun. 63 (1998) 1107
- <sup>176</sup> J. M. Galbraith, G. Vacek, and H. F. Schaefer, III, J. Mol. Struct. 300 (1993) 281
- <sup>177</sup> G. Herzberg, *Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules* (Van Nostrand, New York, 1945)
- <sup>178</sup> S. Wolfram, MATHEMATICA, Version 4.2, Wolfram Research, Inc., 2002
- <sup>179</sup> CONVOL 1.41, J.M. Junquera-Hernández, Universidad de Valencia, 2002
- <sup>180</sup> R. J. Emrich, W. Steele. Mol. Phys. 40 (1980) 469
- <sup>181</sup> A. D. Buckingham, C. Graham, J. H. Williams. Mol. Phys. 49 (1983) 703
- <sup>182</sup> E. F. Archibong, A. J. Thakkar, Chem. Phys. Lett. 201 (1993) 485
- <sup>183</sup> R. Rydber, Z. Physik. 73 (1931) 376; O. Z. Klein, Z. Physik 76 (1932) 226; A. L. G. Rees, Proc. Phys. Soc. (Lond.) 59 (1947) 998; Peter Senn, Comput. Chem. 19 (4), 1995, 437-439
- <sup>184</sup> P. Senn, Computers Chem. 19 (1995) 437
- <sup>185</sup> R. D. Amos, Chem. Phys. Lett. 85 (1982) 123
- <sup>186</sup> L. M. Haffner, D. M. Meyer, ApJ 453 (1995) 450
- <sup>187</sup> J. Cernicharo, J. R. Goicoechea, E. Caux, ApJ 534 (2000) L199
- <sup>188</sup> T. F. Giesen, A. O. van Orden, J. D. Cruzan, R. A. Provencal, R. J. Saykally, R. Gendriesch, F. Lewen, G. Winnewisser, ApJ 551 (2001), L181; erratum ApJ 555 (2001) L77
- <sup>189</sup> J. P. Maier, N. M. Lakin, G. A. H. Walker, , D. A. Bohlender, ApJ 553 (2001) 267
- <sup>190</sup> R. Gredel, E. F. van Dishoeck, J. H. Black, A&A 215 (1991) 625
- <sup>191</sup> R. Gredel, E. F. van Dishoeck, C. P. de Vries, J. H. Black, A&A 257 (1992) 245

- 
- <sup>192</sup> K. A. Larson, M. J. Wolff, W. G. Roberge, D. C. B. Whittet, L. He, *ApJ* 532 (2000) 1021
- <sup>193</sup> G. Barbaro, P. Mazzei, L. Morbidelli, P. Patriarchi, M. Perinotto, *A&A* 365 (2001) 157
- <sup>194</sup> E. Roueff, P. Felenbok, J. H. Black, C. Gry, *A&A* 384 (2002) 629R
- <sup>195</sup> E. F. van Dishoek, J. H. Black, *ApJ* 258 (1982) 533
- <sup>196</sup> W. A. Weltner, R. J. Van Zee, *Chem. Rev.* 89 (1989) 1713
- <sup>197</sup> P. Jensen, C. M. Rohlffing, J. Almløf, *J. Chem. Phys.* 97 (1992) 3399
- <sup>198</sup> A.F. Jalbout, S. Fernandez, *J. Mol. Struct.* 584 (2002) 169
- <sup>199</sup> A. Fura, F. Turecek, F. W. McLafferty, *Int. J. Mass Spectrom.* 217 (2002) 81
- <sup>200</sup> NIST database, Standard Reference Data Program, U.S. Commerce Department, Technology Administration. <http://webbook.nist.gov>
- <sup>201</sup> GAMESS, M. W. Schmidt, K. K. Baldrige et al. *J. Comput. Chem.* 14 (1993) 1347