Tesis de Maestría

Estudio teórico de los efectos de isótopo en puentes de hidrógeno y su aplicación a agregados de agua mediante metodología no Born-Oppenheimer.

Autor
Sergio Arquimedes González Mónico

Director
Dr. Andrés Reyes Velasco

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Ciencias
Departamento de Química
Bogotá D.C. Mayo de 2010

A mis queridos padres y hermanos

AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer a todas las personas que de una u otra forma influenciaron en que me iniciara y me quedara en el mundo de la química teórica. Al profesor Edgar Daza quien desde mis primeros años de estudios universitarios, despertó en mi el interés por esta maravillosa disciplina. Al profesor Andrés Reyes, quien no solo me recibió e inició en este campo, sino que me ha acompañado constantemente, contagiándome de su gusto por lo que hace y enseñándome a confiar en que podemos lograr lo que nos proponemos. Le agradezco toda la confianza que me ha brindado, la paciencia que me ha tenido y el conocimiento que me ha regalado.

Agradezco a todos y cada uno de los miembros activos y no activos del Grupo de Química Teórica quienes me compartieron muchos de sus conocimientos, en especial a Nestor y a Diego con quienes más tuve la oportunidad de compartir y discutir gran parte de los conceptos que hicieron posible realizar este trabajo.

Finalmente quiero agradecer a la Universidad Nacional por el apoyo económico brindado, el cual me permitió divulgar todo el trabajo realizado.

PUBLICACIONES

- González, S. A.; Aguirre, N. F.; Reyes, A. Theoretical Investigation of Isotope Effects: The Any-Particle Molecular Orbital Code. *Int. J. Quantum Chem.*, 2008, 108, 1742-1749.
- González, S. A.; Aguirre, N. F.; Reyes, A. APMO: Un programa computacional para el estudio de efectos cuánticos nucleares mediante la teoría del orbital molecular electrónico y no electrónico. *Rev. Colomb. Quim.*, 2008, 37, 93-103.
- Forero, N.; González, S. A.; Reyes, A. Estudio del efecto de isótopo de hidrógeno en el aducto Borano-Carbonilo. *Rev. Colomb. Quim.*, 2009, 38, 135-141.
- Ortiz-Verano, I.; González, S. A.; Reyes, A. Estudio del efecto de isótopo de hidrógeno en los complejos $M-H\cdots H-F$ (M=Li,Na). *Rev. Colomb. Quim.*, 2009, 38, 143-150.
- González, S. A.; Reyes, A. Implementación del método del gradiente analítico de la energía en la teoría del orbital molecular nuclear y electrónico. *Rev. Colomb. Quim.*, 2009, 38, 117-125 .
- González, S. A.; Reyes, A. Nuclear Quantum Effects on the He_2H^+ Complex with the nuclear Molecular Orbital Approach. *Int. J. Quantum Chem.*, 2010, 110, 689-696.
- Moncada, F.; González, S. A.; Reyes, A. First principles Investigation of Hydrogen Isotope Effects in $[XSO_4-HSO_4H]^-$ (X=H,K) complexes. *Mol. Phys.*, 2010, 110, 689-696.
- Moreno, D.; González, S.; Reyes, A. Secondary Hydrogen Effects on the Structure and Stability of Cation-π Complexes (Cation = Li^+, Na^+, K^+ and π = Acetylene, Ethylene, Benzene). *J. Phys. Chem. A*, Aceptado para publicación.

RESUMEN

A pesar que las simulaciones basadas en la aproximación de Born-Oppenheimer (ABO) resultan adecuadas para describir un amplio número de sistemas moleculares, cada vez es más evidente que dichas simulaciones deben incorporar efectos cuánticos diferentes a los electrónicos. Esto se hace patente si se pretenden estudiar fenómenos como el cambio que experimenta densidad electrónica de las moléculas en función de su entorno (por ejemplo debido al movimiento nuclear o las sustituciones isotópicas), o la transferencia de núcleos de hidrógeno en sistemas enlazados por puentes de hidrógeno. Para corregir las falencias de métodos Born-Oppenheimer para el estudio de los fenómenos antes mencionados, se han propuesto métodos que van más allá de la ABO como el método del Orbital Molecular Núcleo-Electrónico (OMNE).

En este trabajo se implementó computacionalmente el método OMNE a niveles de teoría Hartree-Fock (HF) y Möller-Plesset de segundo orden (MP2). El programa desarrollado fue aplicado al estudio de efectos de isótopo en dímeros de agua, lográndose reproducir exitosamente los resultados y tendencias experimentales. Los resultados de este trabajo serán claves en investigaciones posteriores sobre efectos de isótopo en agregados de agua de mayor tamaño, al igual que en estudios de la dinámica molecular del agua y de especies solvatadas.

ÍNDICE GENERAL

1. Puentes de hidrógeno en agregados de agua **3**

2. El método del orbital molecular nuclear y electrónico OMNE: niveles de teoría OMNE/HF y OMNE/MP2 **7**
2.1. Introducción . . . 7
2.2. Formulación del método OMNE Hartree-Fock . . . 7
2.2.1. El hamiltoniano OMNE . . . 8
2.2.2. Energía OMNE Hartree-Fock . . . 8
2.2.3. Ecuaciones de Hartree-Fock en el método OMNE . . . 10
2.2.4. Ecuaciones Matriciales OMNE/HF . . . 11
2.2.5. Solución iterativa de las ecuaciones de OMNE/HF . . . 11
2.3. Cálculo del gradiente analítico de la energía OMNE/HF . . . 13
2.4. Teoría de perturbaciones OMNE/MP2 . . . 14
2.4.1. Motivación . . . 14
2.4.2. Formulación general OMNE/MP2 . . . 14

3. APMO: Implementación computacional del método OMNE a niveles de teoría OMNE/HF y OMNE/MP2 **17**
3.1. Diseño . . . 18
3.2. Estructura del programa . . . 18
3.2.1. Cálculo y almacenamiento de integrales . . . 19
3.2.2. Consulta de bases de datos . . . 19
3.2.3. Rutinas matemáticas . . . 19
3.2.4. Implementación de métodos de química cuántica . . . 19
3.3. Uso del programa . . . 19
3.3.1. Archivo de entrada . . . 20
3.3.2. Archivos de Salida . . . 20

4. Observaciones generales obtenidas mediante el método OMNE empleando el programa APMO **21**
4.1. Efecto de isótopo en moléculas diatómicas empleando APMO/HF . . . 21
4.1.1. Isotopólogos de hidrógeno . . . 21
4.1.2. Hidruros y haluros de hidrógeno . . . 24
4.2. Efectos cuánticos nucleares en el complejo He_2H^+ empleando APMO/MP2 . . . 24

4.2.1. Efectos cuánticos nucleares en el HeH^+ 26
4.2.2. Efecto del tamaño de la base en las energías de correlación 27
4.2.3. Efecto de isótopo en las energías de correlación 28
4.2.4. Efectos cuánticos nucleares en el $HeHHe^+$ 28
4.2.5. Deslocalización nuclear 30

5. Aplicaciones del método OMNE/HF y OMNE/MP2: Efectos de isótopo en el dímero de agua. 33
5.1. Efectos de isótopo en la molécula de agua 34
5.1.1. Efecto de la base nuclear 34
5.1.2. Efecto de isótopo sobre las geometrías 34
5.1.3. Efecto de isótopo sobre las energías totales 36
5.1.4. Efecto de isótopo sobre la estructura electrónica 37
5.1.5. Funciones onda nucleares 41
5.2. Efectos de isótopo en el dímero de agua 41
5.2.1. Efecto de isótopo sobre la geometría 41
5.2.2. Efecto de isótopo en las cargas parciales 44
5.2.3. Efecto de isótopo sobre la energía 44
5.2.4. Efectos de BSSE en la geometría y las energías de estabilización 45

ÍNDICE DE TABLAS

1.1. Algunas propiedades físicas del agua e hidruros de N, S y C 5

4.1. Distancias de equilibrio, cargas electrónicas parciales, momentos de dipolo y energías totales para H_2 y sus isotopólogos, calculados a nivel de teoría OMNE/HF [6-31G**:1s] 22
4.2. Exponentes optimizados para funciones base tipo 1s para moléculas diatómicas homonucleares del hidrógeno al neón. Se uso la base electrónica 6-31G(d,p) 24
4.3. Distancias de equilibrio inter-nucleares, cargas electrónicas parciales, momentos de dipolo y energías para LiH, HF y sus isotopólogos a nivel de teoría OMNE/HF [6-31G(d,p):1s] 26
4.4. Distancias de equilibrio y energías totales para el HeH^+ y sus isotopólogos 26
4.5. Correcciones OMNE/MP2 a las energías totales de los isotopólogos de HeH^+, calculadas usando la base electrónica 6-311++G(d,p) y diferentes bases nucleares. Todas las energías están en hartrees 28
4.6. Distancias inter-nucleares de equilibrio y energías de estabilización para el $HeHHe^+$ a diferentes niveles de teoría 29
4.7. Distancia de equilibrio, energía total y energía de estabilización para el $HeHHe^+$ y sus isotopólogos calculados a nivel de teoría OMNE/MP2, con base electrónica 6-311++G(d,p) y diferentes bases nucleares 30
4.8. Componentes de energía de orden-cero calculadas a la distancia de equilibrio para el $HeTHe^+$ (1.795 a.u.) 31

5.1. Geometrías y energías de equilibrio para molécula de agua a diferentes niveles de teoría 35
5.2. Variaciones en parámetros geométricos respecto a valores experimentales.[1] Se uso la base electrónica 6-31++G(d,p) 36
5.3. Cargas parciales de Mulliken y Löwdin a niveles de teoría OM/HF, OM/MP2, OMNE/HF y OMNE/MP2 empleando la base electrónica 6-31++G(d,p) y la base nuclear DZSPN. A nivel MP2 las cargas obtenidas son para la componente de orden-cero del la función de onda. 38
5.4. Vectores y valores propios de más baja energía para función de onda nuclear de la molécula de agua obtenida mediante el método OMNE 41
5.5. Geometrías para isotopólogos del dímero de agua obtenidas a nivel de teoría OMNE/HF [6-31++G(d,p):TZS1PN] 43
5.6. Geometrías de equilibrio para isotopólogos del dímero de agua nivel de teoría OMNE/MP2 [6-31++G(d,p):TZS1PNB] 44

5.7. Cargas parciales de Mulliken y Löwdin sobre los oxígenos donor y aceptor de isotopólogos del dímero de agua. La cargas están en unidades atómicas y corresponden a cálculos OMNE/MP2 [6-31++G(d,p):TZS1PN] 45
5.8. Energías totales y energías de estabilización para isotopólogos del dímero de agua, obtenidas a nivel de teoría OMNE/HF [6-31++G(d,p):TZS1PN]. Entre paréntesis energías sin corrección por BSSE. 45
5.9. Energía total y de estabilización para isotopólogos del dímero de agua obtenidas a nivel de teoría OMNE/MP2 [6-31++G(d,p):TZS1PNB]. En paréntesis las energías sin corrección por BSSE 46
5.10. Distancias donor-aceptor calculadas a diferentes niveles correlacionados de teoría OM. . 46
5.11. Energías de estabilización y distancias de PH calculadas mediante optimización libre de BSSE[2] a nivel de teoría OMNE/MP2 [6-311++G(d,p):DZSPN] 47

ÍNDICE DE FIGURAS

1.1. Orbitales moleculares para molécula de agua obtenidos mediante un cálculo HF/6 − $31^{++}G(d,p)$. Gráficas a valor de isocontorno de 0.01 a.u.; en rojo valores negativos y en azul positivos. Los valores de energía para cada orbital se expresan en hartrees. 4
1.2. Estructuras geométricas aceptadas para: a) Dímero de agua, b) Trímero de agua. 5

2.1. Representación esquemática de forma de resolver las ecuaciones de Fock multi-especies dentro del método OMNE. 12

3.1. Diagrama de componentes UML simplificado de la estructura del programa APMO . . . 18

4.1. Tendencias observadas para cálculos OMNE/HF [6-31G(d,p):1s] respecto a cálculos OM/HF 6-31G(d,p). 23
4.2. Ilustración esquemática de las densidades electrónica (naranja) y nuclear (azul) y la distancia inter-nuclear R para los isotopólogos H_2 y HT, a nivel de teoría OMNE/HF [6-31G(d,p):1s] 23
4.3. Energía repulsiva experimentada por una partícula cuántica y una carga puntual, con cargas unitarias. La partícula cuántica se representa con una base 1s con el exponente especificado. 25
4.4. Representación esquemática del complejo HeH^+. Los núcleos cuánticos (Y=H,D,T) se representan como esferas distorsionadas. 27
4.5. Representación esquemática del complejo $HeHHe^+$. Los núcleos cuánticos (Y=H,D,T) se representan como esferas distorsionadas. 28

5.1. Representación de molécula de agua y definición de sus parámetros geométricos. 34
5.2. Parámetros geométricos obtenidos a nivel de teoría OMNE/MP2 [6-31++G(d,p):DZSPN] y comparación con valores experimentales: ^{a}Geometrías promedio,[1] ^{b}Geometría efectiva[1] y ^{c} Geometría para HOD.[3] La distancias de enlace han sido exageradas y los núcleos considerados como partículas cuánticas se representan como esferas distorsionadas . . . 37
5.3. Cálculo del PEM para isotopólogos de agua sobre superficie de isodensidad ρ =0.05 u.a. y máximo valor de potencial 0.05 a.u. 39
5.4. PEM a lo largo de las direcciones de enlace y de los pares libres, para la componente de orden-cero de una función de onda MP2 calculada mediante métodos OM/MP2 6-31++G(d,p) y OMNE/MP2 [6-31++G(d,p):DZSPN]. a-c corresponden a PEM de cálculos OMNE/MP2. d-f corresponde a PEM de cálculos OM/MP2, con geometrías de cálculos OMNE/MP2. b y e son ampliaciones de las curvas a y d respectivamente. . . 40

5.5. Estructura del dímero de agua y definición de parámetros geométricos. La molécula donora se marca como D y la aceptora como A. Los núcleos tratados como partículas cuánticas se representan como esferas distorsionadas. 42

LISTA DE ACRÓNIMOS

ABO aproximación de Born-Oppenheimer

OMNE Orbital Molecular Núcleo-Electrónico

PH puente de hidrógeno

HF Hartree-Fock

EPC energía de punto cero

MP2 Möller-Plesset de segundo orden

ECN efectos cuánticos nucleares

MCMO Multi-Component Molecular Orbital

NOMO Nuclear Orbital Molecular Orbital

NEO Nuclear-Electronic Orbital

APMO Any Particle Molecular Orbital

OMNE/HF OMNE Hartre-Fock

OM/HF OM Hartree-Fock

FTG funciones tipo gausiana

OM Orbital Molecular

OMNE/MP2 teoría OMNE extendida a teoría de perturbaciones MP2

RS teoría de perturbaciones Rayleigh-Schrödinger

OM/MP2 teoría OM extendida a teoría de perturbaciones MP2

BSSE Basis Set Superposition Error

POO programación orientada a objetos

UML Unified Modeling Language

XML eXtensible Markup Languaje

GSL Gnu Scientific Library

INTRODUCCIÓN

La comprensión de la estructura del agua a nivel macroscópico y molecular ha sido un tópico de gran interés desde hace varias décadas y hoy en día sigue siendo un tema de gran actualidad.[4] El agua desempeña un papel fundamental en procesos biológicos, químicos y físicos debido a sus intrigantes propiedades, la cuales se deben principalmente a la presencia de enlaces o puente de hidrógeno (PH).

Como el átomo de hidrógeno es fundamental en las interacciones por puentes de hidrógeno y ya que estos átomos se presenten en la naturaleza con diferentes masas (protio, deuterio o tritio), el estudio de los efectos isotópicos en los puentes de hidrógeno se ha convertido en un campo importante de investigación, siendo de especial interés las sustituciones de protio por deuterio, debido a la gran diferencia entre sus masas.

Aunque los estudios teóricos y experimentales han coincidido en mostrar que la fortaleza del enlace de hidrógeno en arreglos neutros de moléculas de agua es mayor cuando el isótopo más masivo ocupa la posición enlazante;[5] existen discrepancias entre la teoría y el experimento respecto a los cambios geométricos inducidos por sustituciones isotópicas.

Así, si la evidencia experimental muestra que existen diferencias tanto geométricas como electrónicas entre los diferentes isotopólogos del agua o de sus dímeros,[6] ¿por qué se acepta de forma generalizada, desde el punto de vista teórico, que no existen diferencias estructurales entre diferentes isotopólogos de la molécula, el dímero, el trímero o agregados de mayor tamaño de moléculas de agua?

La anterior pregunta nos impulsa ha investigar ¿cúal es la importancia del efecto de isótopo sobre la estructura electrónica y geométrica del agua? Sin embargo, abordar dicha tarea nos lleva a un desafío frente a una de las más importantes aproximaciones empleadas en la química-física: la aproximación de Born-Oppenheimer, en la cual no es posible dar cuenta del efecto del movimiento y la masa nuclear sobre la estructura electrónica, ni sobre la geometría del sistema en cuestión, al considerar su composición isotópica; esto nos motiva a buscar un modelo teórico que vaya más allá de la ABO o nos permita evitarla. Es precisamente la anterior motivación la que da origen al trabajo que se presenta a continuación.

CAPÍTULO 1

PUENTES DE HIDRÓGENO EN AGREGADOS DE AGUA

El punto de partida para comprender la estructura del agua en sus diferentes fases, o la interacción con otras moléculas, parte del concepto de enlace o puente de hidrógeno. Aunque no existe una definición única para el PH,[7] se puede entender como aquel formado por la asociación entre dos átomos electronegativos, unidos a través de un átomo de hidrógeno, que se une de manera covalente a uno de ellos. Esta interacción electrostática se ve "enriquecida" o aumentada por el reducido tamaño del átomo de hidrógeno y por su tendencia a estar positivamente polarizado. Los átomos electronegativos pueden ser (aunque no necesariamente) N, O o F.[8]

Al estudiar los PH, normalmente solo se consideran las electronegatividades de los átomos diferentes al hidrógeno y se desprecian la de los isótopos, debido a que es común asumir que los isótopos de un elemento tienen la misma naturaleza química. Sin embargo, en el caso de los isótopos de hidrógeno, se ha observado que las diferencias en electronegatividad[9] pueden afectar la geometría, la estructura electrónica y la estabilidad del puente de hidrógeno.

La fortaleza de un puente de hidrógeno es típicamente medida en términos de la energía total de interacción entre las moléculas involucradas. En fase gaseosa la energía de esta interacción esta típicamente en el rango 2 a 15 kcal/mol.[10]

Una de las propiedades más importantes de la molécula de agua, es la tener dos sitios para aceptar PH y dos sitios para donar PH. Esto puede explicarse observando su estructura electrónica (figura 1.1), la cual consiste de un orbital HOMO de carácter p, aportado exclusivamente por el átomo de oxígeno (al cual se deben los efectos de pares libres), que permiten que la molécula de agua actué como aceptora de puentes de hidrógeno. Por su parte, los orbitales σ (HOMO-1,HOMO-2 y HOMO-3) dan origen a la formación de los enlaces covalentes O−H. La geometría de la molécula de agua considerando los pares libres, es la de un tetraedro irregular en el cual los grupos O−H donan PH y los pares electrónicos aceptan PH.[11] La anterior propiedad es la causa de las intrigantes propiedades de esta sustancia,[12] ya que precisamente debido a su capacidad para formar PH con moléculas vecinas y generar redes densas de estos; se originan muchas de sus propiedades a nivel macroscópico, como su elevada presión de vapor o su relativamente alto punto de ebullición, comparado con otros hidruros de mayor (H_2S,H_2Se,H_2Te), o de similar peso molecular (CH_4,NH_3) (ver tabla 1.1). La flexibilidad de las redes de PH, al igual que la posibilidad de formar PH con moléculas pequeñas o con macromoléculas; es una de las causas de los muchos y variados procesos biológicos a los que se debe la vida misma.

El prototipo más sencillo de puente de hidrógeno en el agua, puede estudiarse en el dímero de su molécula. Los estudios teóricos y experimentales coinciden en que el dímero es estabilizado por un

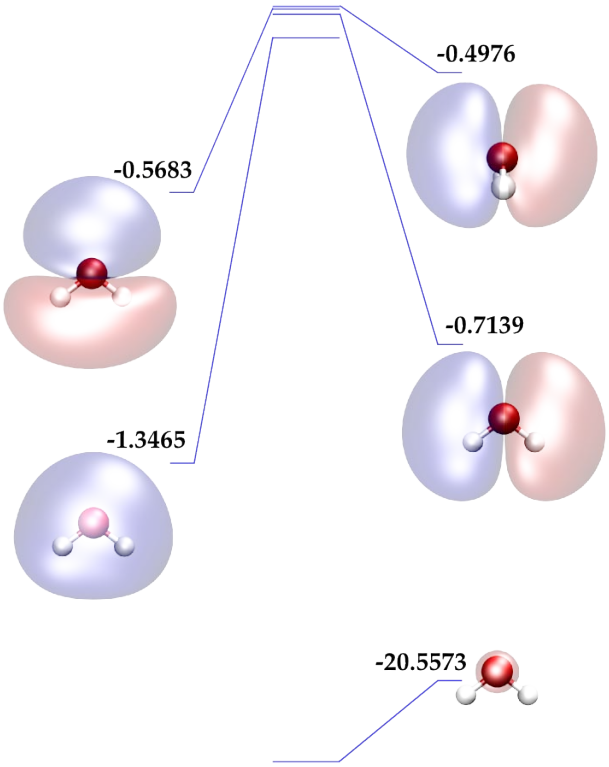

Figura 1.1: Orbitales moleculares para molécula de agua obtenidos mediante un cálculo HF/6 − $31^{++}G(d,p)$. Gráficas a valor de isocontorno de 0.01 a.u.; en rojo valores negativos y en azul positivos. Los valores de energía para cada orbital se expresan en hartrees.

Propiedad	**H_2O**	**H_2S**	**NH_3**	**CH_4**
Peso molecular	18.012	34.081	17.031	16.042
Temperatura de fusión / °C	0.00	-85.6	-78.73	-182.5
Temperatura de ebullición / *degree*C	100.00	-60.3	-34.41	-161.5
Densidad máxima / g cm^{-1}	1.000(l)	1.12(s)	0.6826(l)	0.424
Viscosidad / cp	0.8903	0.547(-82°C)	0.254(-34°C)	
Constante dieléctrica	78.39	8.99(-78°C)	22(-35°C)	
ΔH_f°/ kJ mol^{-1}(25°C)	-285.85	-20.1	-46.1	-74.87

Tabla 1.1: Algunas propiedades físicas del agua e hidruros de N, S y C

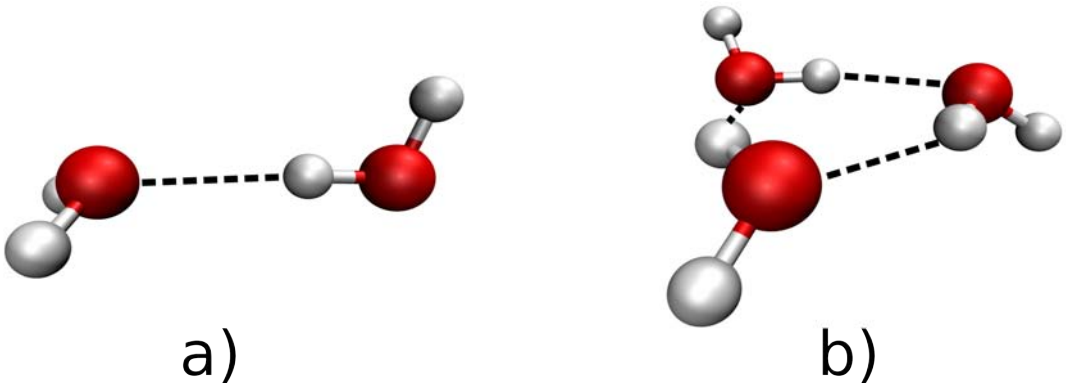

Figura 1.2: Estructuras geométricas aceptadas para: a) Dímero de agua, b) Trímero de agua.

puente de hidrógeno, en una estructura abierta, de simetría C_s [10] como se observa en la figura 1.2.

En la estructura del dímero de agua se ha puesto especial atención a la distancia entre los sitios donor y aceptor (O−O), a la energía de enlace de los monómeros y al cambio en la frecuencia vibracional del grupo O−H de la molécula donora tras la formación del PH. En este trabajo se usará la distancia O−O, la distancia H$\cdots$O y la energía de enlace para comparar con resultados teóricos y experimentales.

Para el trímero de agua, se ha encontrado que presenta una configuración rígida, unida mediante tres puentes de hidrógeno en estructura cíclica, [13] tal como se muestra en la figura 1.2. En el trímero de agua cada molécula actúa como un único donor y aceptor de hidrógeno, mientras mantiene el otro hidrógeno libre. Dicho hidrógeno se alterna entre cada molécula por arriba y por debajo del plano formado por los tres oxígenos, haciendo que la molécula presente una estructura quiral. [12] Para agregados de mayor tamaño, no existe consenso sobre las estructuras más estables.

Existe un gran número de trabajos tanto teóricos [14–16] como experimentales [6,17–19] sobre agregados de agua. Sin embargo desde el punto de vista teórico existe el inconveniente de estudiar el efecto de isótopo sobre la geometría y la estructura electrónica del agregado, debido al uso de la ABO. Esta aproximación impide observar diferencias entre las superficies de energía potencial de los diferentes isotopólogos de los agregados de agua. Lo anterior impide ver y prever el efecto de las "diferencias químicas" entre isótopos de hidrógeno en el sistema molecular. El uso de la ABO también impide considerar los cambios de la simetría molecular de agregados con diferentes isótopos de hidrógeno, lo cual afecta la geometría molecular del agregado. [6,20]

En vista de lo anterior la mayoría de los estudios teóricos se han concentrado exclusivamente en la estabilidad de los isotopólogos de agregados de agua, la cual puede ser expresada en términos de diferencias en la energía de punto cero (EPC), obtenida de un análisis vibracional. [19,21,22] Como estos estudios se realizan dentro del marco de la ABO, el efecto de isótopo sobre la energía solo es tenido en cuenta como debido al cambio en las frecuencias vibracionales por diferencias en las masas de los

isótopos. Los estudios teóricos[10,21,22] y experimentales[5] han concluido que la estabilidad del PH es mayor, y por tanto se ve favorecida, cuando se tiene un isótopo más pesado en la posición del puente.

Aunque los cálculos teóricos y experimentales son consistentes en sus resultados desde el punto de vista energético, existen ciertas observaciones experimentales sobre la estructura geométrica del complejo, que no pueden obtenerse de manera directa de cálculos teóricos de estados estacionarios de mínima energía. Este es el caso de la observación experimental en el aumento de la distancia $R_{O_A \cdots H}$ en puentes de hidrógeno, cuando se tiene un isótopo de deuterio en la posición enlazante, respecto al puente formado con el isótopo de protio.[6] Aunque mediante cálculos posteriores a la ABO se puede dar cuenta de este efecto, por ejemplo, recalculando la posición nuclear promedio, a partir de una función de onda nuclear (roto-vibracional), en ningún caso se puede dar cuenta del efecto que la sustitución isotópica puede tener sobre la estructura electrónica del sistema estudiando.

Es por todo lo anterior que en este trabajo se empleo un método más allá de la ABO, el método OMNE, el cual se explicará con algún detalle en un capítulo posterior. Aunque el método OMNE no es la única y/o la mejor alternativa teórica para entender efectos geométricos de isótopo que no se observan mediante métodos basados en la ABO, si es uno de los métodos más directos para estudiar sistemas en los que el efecto de isótopo o los efectos cuánticos nucleares (ECN) son importantes.[23] Formulaciones alternativas basadas en la ABO, requieren correcciones posteriores a esta, como por ejemplo correcciones diagonales a la ecuación electrónica de Schrödinger.[24–28]

CAPÍTULO 2

EL MÉTODO DEL ORBITAL MOLECULAR NUCLEAR Y ELECTRÓNICO OMNE: NIVELES DE TEORÍA OMNE/HF Y OMNE/MP2

2.1. Introducción

La aproximación de Born-Oppenheimer[29] es quizá una de las consideraciones teóricas más importantes en química cuántica. Esta aproximación ha facilitado el estudio de un amplio número de sistemas moleculares, permitiendo predecir propiedades e interpretar datos experimentales asociados a sistemas moleculares con miles de núcleos y electrones. Sin embargo, y a pesar su éxito en la física y la química cuántica, los métodos basados en la ABO, todavía fallan en describir correctamente fenómenos en los cuales los efectos de isótopo, el movimiento nuclear, el tunelamiento o la deslocalización nuclear, pueden afectar la estructura electrónica del sistema bajo estudio.[30,31]

En muchos casos, la ABO es suficiente para el estudio teórico de sistemas moleculares, ya que los efectos no-adiabáticos* son pequeños. Sin embargo, cuando se tienen núcleos ligeros como los de átomos de hidrógeno y sus isótopos, el acoplamiento natural entre el movimiento electrónico y nuclear, el cual no se consideran dentro de la ABO, puede ser muy importante.[30,31] En tales casos una mejor forma de estudiar el sistema, es considerar la naturaleza cuántica de dichos núcleos, y su interacción directa con los electrones, sin recurrir a la separación del movimiento nuclear y electrónico que se realiza dentro de la ABO.

2.2. Formulación del método OMNE Hartree-Fock

Para considerar la naturaleza cuántica de los núcleos, y su interacción directa con los electrones, más allá de la ABO, varios autores han propuesto formulaciones alternativas, con el objeto de incluir efectos nucleares en cálculos de estructura electrónica. Una de dichas propuestas es el método OMNE, el cual ha sido desarrollado e implementado computacionalmente por varios grupos de investigación. Un artículo de Nakai,[32] compila y resume la mayoría de estos trabajos. Como ejemplos de implementaciones

*Es decir acoplamientos entre estados adiabáticos Born-Oppenheimer debidos, por ejemplo, al movimiento nuclear.

del método OMNE podemos mencionar el método MCMO (Multi-Component Molecular Orbital, por sus siglas en inglés)[33] propuesto por Tachikawa y colaboradores, el método NOMO (Nuclear Orbital Molecular Orbital, por sus siglas en inglés)[34] desarrollado por Nakai y colaboradores, el método NEO (Nuclear-Electronic Orbital, por sus siglas en inglés)[35] desarrollado por Hammes-Schiffer y colaboradores, el método APMO (Any Particle Molecular Orbital, por sus siglas en inglés)[36–39] desarrollado durante la ejecución de este trabajo en el grupo del profesor Reyes, entre otros. Todas estas versiones del método OMNE han sido exitosamente empleadas en el estudio de efecto de isótopo sobre la estructura electrónica y la geometría de diferentes tipos de sistemas moleculares.[40–43]

2.2.1. El hamiltoniano OMNE

De manera general el método OMNE propone una solución de la ecuación Schrödinger, que permite obtener simultáneamente funciones de onda electrónica y nuclear. El operador hamiltoniano para un sistema molecular cuya i-ésima partícula tiene masa y carga m_i y q_i respectivamente, pude escribirse de la siguiente manera:

$$\hat{\mathscr{H}}_{tot}^{non-ABO} = -\sum_{i=1}^{N} \frac{1}{2m_i}\nabla_i^2 + \sum_{i}^{N}\sum_{j>i}^{N} \frac{q_i q_j}{r_{ij}}, \tag{2.1}$$

donde la sumatoria es sobre las N partículas cuánticas del sistema**, las cuales incluyen todos los núcleos y electrones presentes. El hamiltoniano 2.1 permite describir de forma mecano-cuántica completa el sistema en cuestión.

Dado que, cuando se consideran núcleos más pesados que el hidrógeno los efectos nucleares son más pequeños, tratar de obtener una solución aproximada del hamiltoniano 2.1 puede ser difícil e innecesario,[44] en estos casos el método OMNE puede emplear un hamiltoniano como el mostrado en la ecuación 2.2, en el cual un grupo de partículas se considera mecano-cuánticamente, mientras que las otras se tratan como cargas puntuales empleando la ABO.

$$\hat{\mathscr{H}}_{tot}^{OMNE} = -\sum_{i=1}^{N^Q} \frac{1}{2M_i}\nabla_i^2 + \sum_{i}^{N^Q}\sum_{j>i}^{N^Q} \frac{q_i^Q \cdot q_j^Q}{r_{ij}} + \sum_{i}^{N^Q}\sum_{J}^{N^C} \frac{q_i^Q \cdot q_J^C}{r_{iJ}} + \sum_{I}^{N^C}\sum_{J>I}^{N^C} \frac{q_I^C \cdot q_J^C}{r_{IJ}}. \tag{2.2}$$

El hamiltoniano de la ecuación 2.2, permite incluir la energía cinética y las interacciones coulombicas entre todas las partículas cuánticas (marcadas con el super-índice Q) y entre las anteriores y las cargas puntuales presentes (marcadas con el super-índice C). Como un conjunto de N^C partículas se tratan dentro de la ABO, el hamiltoniano 2.2 no permite obtener la energía nuclear y electrónica total para el sistema (En este caso se desprecia la energía cinética de las cargas puntuales).

2.2.2. Energía OMNE Hartree-Fock

Dentro del formalismo OMNE una solución aproximada de la ecuación de Schördinguer independiente del tiempo, puede obtenerse empleando la teoría de Hartree-Fock, donde la función de onda OMNE 2.3 para el sistema molecular puede aproximarse como el producto de funciones de onda moleculares de una configuración, asociadas a conjuntos de partículas cuánticas. Cada conjunto agrupará partículas con las mismas propiedades de masa, carga y espín, y de ahora en adelante lo denominaremos especie. El cardinal de la especie corresponderá al número de partículas con igual masa, carga y espín.

$$\Psi_0 = \prod_{\alpha}^{N^{especies}} \Phi^{\alpha}(r_1^{\alpha}, r_2^{\alpha}, \cdots, r_n^{\alpha}) = \prod_{\alpha}^{N^{especies}} \left|\chi_1^{\alpha}(r_1^{\alpha})\chi_2^{\alpha}(r_2^{\alpha})\cdots\chi_{N^{\alpha}}^{\alpha}(r_{N^{\alpha}}^{\alpha})\right\rangle, \tag{2.3}$$

**Se entiende por partículas cuánticas aquellas que se tratan como ondas mecano-cuánticas, en oposición a simples cargas puntuales asociadas a núcleos fijos o no-dinámicos.

donde Φ^α, es la función de onda asociada a una especie α, $N^{especies}$ es el número de especies dentro del sistema y N^α es el cardinal ($\#\alpha$) para la especie. Con el fin de considerar la estadística de espín dentro de cada conjunto de partículas, la función de onda Φ^α se escribe como un producto anti-simetrizado o simetrizado de orbitales moleculares para la especie, según se trate de fermiones o bosones, respectivamente.

Si empleamos el producto de funciones en 2.3 con el Hamiltoniano OMNE 2.2, el valor esperado de la energía OMNE Hartre-Fock (OMNE/HF) para el estado basal es

$$\begin{aligned} E_0^{OMNE/HF} &= \langle\Psi_0|\hat{\mathscr{H}}_0^{OMNE}|\Psi_0\rangle \\ &= \sum_{\alpha}^{N^{especies}} \left\{ -\frac{1}{2m^\alpha}\langle\Phi^\alpha|\sum_{i}^{N^\alpha}\nabla_i^2|\Phi^\alpha\rangle + \left(q^\alpha\right)^2\langle\Phi^\alpha|\sum_{i,j>i}^{N^\alpha} r_{ij}^{-1}|\Phi^\alpha\rangle + q^\alpha\langle\Phi^\alpha|\sum_{i}^{N^\alpha}\sum_{I}^{N^C} q^C r_{iI}^{-1}|\Phi^\alpha\rangle \right. \\ &\qquad \left. + \sum_{\beta>\alpha}^{N^{especies}} q^\alpha q^\beta\langle\Phi^\alpha\Phi^\beta|\sum_{i}^{N^\alpha}\sum_{j}^{N^\beta} r_{ij}^{-1}|\Phi^\alpha\Phi^\beta\rangle \right\} + \sum_{I,J>I}^{N^C} q^I q^J r_{IJ}^{-1}. \end{aligned} \tag{2.4}$$

Los elementos de matriz para los tres primeros términos de la sumatoria más externa en 2.4, pueden evaluarse mediante las reglas convencionales empleadas en estructura electrónica,[45] estos términos se asocian a interacciones de especie independiente y sus significados pueden generalizarse de los términos de interacción encontrados en la teoría de funciones multi-electrónicas.[45] En el caso de la última sumatoria sobre partículas cuánticas β, la regla para obtener los elementos de matriz asociados a un producto de dos determinantes para especies α y β puede derivarse introduciendo los operadores de permutación $\mathscr{P}_{ij}^\alpha$ y $\mathscr{P}_{ij}^\beta$ en la definición de la función de onda de la especie, y generalizando la deducción para un par de determinantes en máxima coincidencia con un operador de dos partículas r_{ij}^{-1}. Así la regla para obtener elementos de matriz de un producto de determinantes en máxima coincidencia es

$$\langle\Phi^\alpha\Phi^\beta|r_{i^\alpha j^\beta}^{-1}|\Phi^\alpha\Phi^\beta\rangle = \sum_{i}^{N^\alpha}\sum_{j}^{N^\beta}\langle\chi_i^\alpha\chi_j^\beta|\chi_i^\alpha\chi_j^\beta\rangle = \sum_{i}^{N^\alpha}\sum_{j}^{N^\beta}\langle i^\alpha j^\beta|i^\alpha j^\beta\rangle. \tag{2.5}$$

La energía OMNE/HF para la función de onda 2.3, expresada como productos anti-simetrizados de espín orbitales $i^\alpha := \chi_i^\alpha$ y escrita mediante integrales de una y dos partículas es:

$$\begin{aligned} E_0^{OMNE/HF} = & \\ \sum_{\alpha}^{N^{especies}} & \left\{ \sum_{i=1}^{N^\alpha}\left[-\frac{1}{m^\alpha}\langle i^\alpha|\nabla_i^2|i^\alpha\rangle + \left(q^\alpha\right)^2\langle i^\alpha|\sum_{I=1}^{N^C} r_{iI}^{-1}|i^\alpha\rangle \right] + \frac{1}{2}\sum_{i}^{N^\alpha}\sum_{j}^{N^\alpha}\langle i^\alpha j^\alpha \parallel i^\alpha j^\alpha\rangle \right. \\ & \left. \sum_{\beta>\alpha}^{N^{especies}}\sum_{i}^{N^\alpha}\sum_{j}^{N^\beta}\langle i^\alpha j^\beta|i^\alpha j^\beta\rangle \right\} + \sum_{I,J>I}^{N^C} q^I q^J r_{IJ}^{-1}, \end{aligned} \tag{2.6}$$

el término entre corchetes representa el operador de partícula independiente para la especie, el cual puede sustituirse por $h^\alpha(i)$, llevándonos a la siguiente expresión para la energía OMNE/HF

$$\begin{aligned} E_0^{OMNE/HF} = & \\ \sum_{\alpha}^{N^{especies}} & \left\{ \sum_{i=1}^{N^\alpha}\langle i^\alpha|h^\alpha(i)|i^\alpha\rangle + \frac{1}{2}\sum_{i}^{N^\alpha}\sum_{j}^{N^\alpha}\langle i^\alpha j^\alpha \parallel i^\alpha j^\alpha\rangle \sum_{\beta>\alpha}^{N^{especies}}\sum_{i}^{N^\alpha}\sum_{j}^{N^\beta}\langle i^\alpha j^\beta|i^\alpha j^\beta\rangle \right\} + \sum_{I,J>I}^{N^C} q^I q^J r_{IJ}^{-1}. \end{aligned} \tag{2.7}$$

Es importante notar que en el caso de existir un producto simetrizado de espín orbitales en la definición de la función de onda 2.3 para alguna especie, la expresión 2.7 sigue siendo valida para dicha especie, con la salvedad que la integral anti-simetrizada de dos partículas $\langle i^\alpha j^\alpha \parallel i^\alpha j^\alpha \rangle$ debe sustituirse por una integral de Coulomb $\langle i^\alpha j^\alpha | i^\alpha j^\alpha \rangle$.

2.2.3. Ecuaciones de Hartree-Fock en el método OMNE

Ahora que se tiene la expresión para la energía 2.7, estamos en posición de obtener las ecuaciones de Hartree-Fock dentro del formalismo OMNE, para ello se requiere minimizar la energía OMNE/HF, respecto al conjunto de espín orbitales empleados en 2.3, sujeto a las siguientes restricciones:

$$\int d\mathbf{r} d\omega \chi_i^\alpha(\mathbf{r},\omega)\chi_j^\alpha(\mathbf{r},\omega) = \langle i^\alpha | j^\alpha \rangle = \delta_{ij} \tag{2.8}$$

$$\int d\mathbf{r} d\omega \chi_i^\alpha(\mathbf{r},\omega)\chi_j^\beta(\mathbf{r},\omega) = \langle i^\alpha | j^\beta \rangle = 0 \tag{2.9}$$

La restricción 2.8 permite mantener la ortonormalidad de los espín orbitales de una misma especie, mientras la restricción 2.9 implica que cada especie pertenece a sub-espacios de Hilbert diferentes y por tanto no es posible el intercambio de ellas entre sus respectivos orbitales. Para minimizar 2.7 sujeto a 2.8 y 2.9, se emplea el método estándar de multiplicadores indeterminados de Lagrange, tal como lo ha hecho Hammes-Schiffer,[35] y el cual en este caso, es una generalización de dicha técnica en la teoría HF para estructura electrónica.[45] La minimización de 2.7 lleva a las siguientes ecuaciones canónicas de Hartree-Fock, escritas en términos de operadores efectivos de una partícula para una especie α y expresados en orbitales espaciales[***], tras la integración respecto a las coordenadas de espín.

$$f^\alpha \psi_i^\alpha = \varepsilon_i^\alpha \psi_i^\alpha, \qquad\qquad i = 1, \cdots, N^\alpha, \tag{2.10}$$

el operador f^α puede escribirse como

$$f^\alpha(i) = -\frac{1}{2m^\alpha}\nabla_i^2 + q^\alpha \sum_I^{N^C} \frac{q^C}{r_{iJ}} + \left(q^\alpha\right)^2 \sum_j^{O^\alpha} \left[\eta^\alpha J_j^\alpha(i) + \kappa^\alpha K_j^\alpha(i)\right] + \eta^\alpha q^\alpha \sum_{\beta\neq\alpha}^{N^{especies}} q^\beta \sum_j^{O^\beta} J_j^\beta(i), \tag{2.11}$$

donde O^α, representa el número de ocupación para la especie α; η^α y κ^α, se denominan parámetros de acoplamiento y dependen de tipo de partícula ($\kappa^\alpha = -1$ para fermión o $\kappa^\alpha = +1$ para bosón) y del tipo de configuración. En todos los cálculos realizados en este trabajo, los electrones se tratan como fermiones en configuración de capa cerrada ($O^{e^-} = N^{e^-}/2$, $\eta^{e^-} = 2$ y $\kappa^{e^-} = -1$), mientras los núcleos se trata como fermiones en alto espín[41] ($O^{nuc} = N^{nuc}$,$\eta^{nuc} = 1$ y $\kappa^{nuc} = -1$). Los operadores de Coulomb y de intercambio se definen como

$$J_j^\alpha(1) = \int d\mathbf{r_2} \psi_j^{\alpha *}(2) \frac{1}{r_{12}} \psi_j^\alpha(2) \tag{2.12}$$

$$K_j^\alpha(1) = \int d\mathbf{r_2} \psi_j^{\alpha *}(2) \frac{1}{r_{12}} \mathscr{P}_{12} \psi_j^\alpha(2) \tag{2.13}$$

$$J_j^\beta(1) = \int d\mathbf{r_2} \psi_j^{\beta *}(2) \frac{1}{r_{12}} \psi_j^\beta(2) \tag{2.14}$$

Es interesante observar que el operador efectivo 2.11 permite obtener un conjunto de orbitales moleculares para la especie α, en el campo efectivo que experimenta tal especie, debido a cualquier otra presente, es decir las ecuaciones OMNE/HF se encuentran acopladas entre las diferentes especies a

[***]En notación simplificada, los orbitales espaciales se escribirán de la misma manera que los espín orbitales con i^α, sin lugar a confusión dado que las integrales en términos de orbitales espaciales se notan con paréntesis.

través de sus funciones de onda, mediante el operador de campo medio 2.14. Los orbitales moleculares para todas la especies, se pueden obtener resolviendo la ecuación 2.10 iterativamente para cada especie, como se mostrará más adelante.

2.2.4. Ecuaciones Matriciales OMNE/HF

Con el objeto de tener una forma práctica de resolver la ecuación 2.10, vamos a dar una forma explícita a los orbitales moleculares asociados a una especie α. En este caso se ha elegido una base gausiana para representar dichos orbitales, debido a la relativa simplicidad que brindan la funciones gausianas para el cálculo de las integrales 2.12 - 2.14.

Cada orbital molecular para la especie α se construye como una combinación lineal de N_{fb}^{α} funciones tipo gausiana (FTG)

$$\psi_i^{\alpha}(1) = \sum_{\mu}^{N_{fb}^{\alpha}} C_{\mu i}^{\alpha} \phi_{\mu}^{\alpha}(1), \tag{2.15}$$

remplazando la definición 2.15 en 2.10

$$f^{\alpha} \sum_{\mu}^{N_{fb}^{\alpha}} C_{\mu i}^{\alpha} \phi_{\mu}^{\alpha}(1) = \varepsilon_i^{\alpha} \sum_{\mu}^{N_{fb}^{\alpha}} C_{\mu i}^{\alpha} \phi_{\mu}^{\alpha}(1), \qquad i = 1, \cdots, N^{\alpha}, \tag{2.16}$$

se obtiene la representación matricial del operador de Fock 2.11 en una base gausiana, asociado a la especie α,

$$\mathbf{F}_{\mu\nu}^{\alpha} = \mathbf{h}_{\mu\nu}^{\alpha} + \mathbf{G}_{\mu\nu}^{\alpha} + \sum_{\beta \neq \alpha}^{N^{especies}} \left(\sum_{\lambda\sigma}^{N_{fb}^{\beta}} \mathbf{P}_{\lambda\sigma}^{\beta} \left(\phi_{\mu}^{\alpha} \phi_{\nu}^{\alpha} | \phi_{\sigma}^{\beta} \phi_{\lambda}^{\beta} \right) \right), \tag{2.17}$$

aquí, $\mathbf{h}$ y $\mathbf{G}$, tienen el mismo significado que en la teoría Orbital Molecular convencional OM/HF.[45] En la expresión 2.17 el acoplamiento de las ecuaciones de Fock entre una especie α y cualquier otra, se da a través de la matriz de densidad de las especies β, como se observa en el último término de la ecuación 2.17; dicho término se denomina de acoplamiento inter-especie, y en el caso de $\alpha := e^{-}$, permite dar cuenta del efecto de los núcleos β, sobre el cálculo de la estructura electrónica. Dicho efecto se refleja en cambios energéticos o geométricos del sistema molecular.[36,40,46,47]

Finalmente se presenta la expresión para la energía OMNE/HF,

$$E_{total}^{OMNE/HF} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha}^{N^{especies}} \sum_{\mu\nu}^{N_{bf}^{\alpha}} \mathbf{P}_{\nu\mu}^{\alpha} \left(\mathbf{h}_{\mu\nu}^{\alpha} + \mathbf{F}_{\mu\nu}^{\alpha, indep.} \right) + E^{\gamma}$$

$$E^{\gamma} = \sum_{\alpha}^{N^{especies}} \sum_{\beta}^{N^{especies}} \sum_{\mu\nu}^{N_{bf}^{\alpha}} \sum_{\sigma\lambda}^{N_{bf}^{\beta}} \left(\mathbf{P}_{\nu\mu}^{\alpha} \mathbf{P}_{\lambda\sigma}^{\beta} (\varphi_{\mu}^{\alpha} \varphi_{\nu}^{\alpha} | \varphi_{\sigma}^{\beta} \varphi_{\lambda}^{\beta}) \right) \tag{2.18}$$

aquí E^{γ} de denomina energía de acoplamiento inter-especie y da cuenta de la atracción o repulsión entre las partículas de especies diferentes. $\mathbf{F}^{\alpha, indep.}$ es la matriz de Fock sin considerar el último término en la ecuación 2.17 (matriz de Fock para la especie independiente).

2.2.5. Solución iterativa de las ecuaciones de OMNE/HF

Con el objeto de obtener el conjunto óptimo de coeficientes $C_{\mu i}^{\alpha}$ para todas las especies cuánticas del sistema molecular, las matrices con elementos dados por 2.17 pueden resolverse de dos maneras: a) Empleando esquemas iterativos en los que, por ejemplo, las ecuaciones de Fock electrónicas se hacen

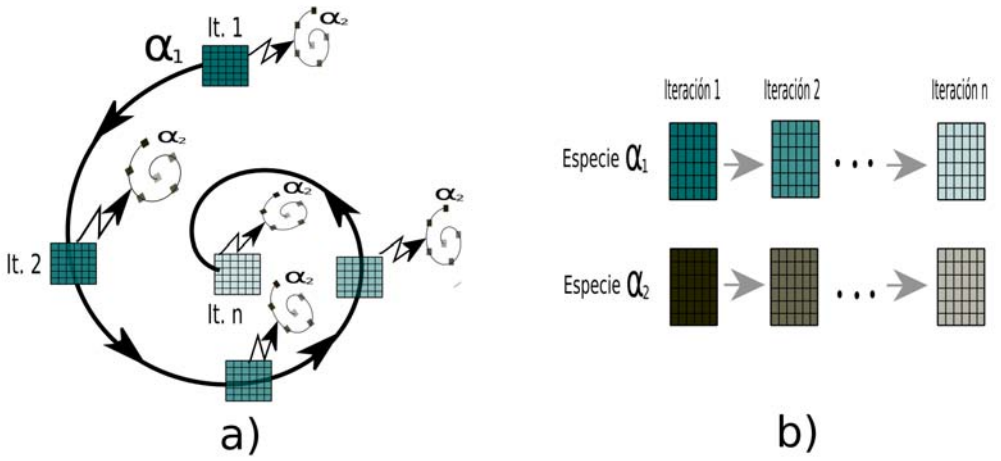

Figura 2.1: Representación esquemática de forma de resolver las ecuaciones de Fock multi-especies dentro del método OMNE.

converger completamente mediante un esquema de campo auto-consistente,[45] después de cada iteración en un procedimiento de campo auto-consistente para otras especies cuánticas. También se pueden hacer converger de manera completa las ecuaciones de Fock para especies cuánticas diferentes a electrones, durante cada paso en el procedimiento de solución iterativa de las ecuaciones de Fock electrónicas.[35] b) Solucionando de manera simultánea las ecuaciones de Fock para cada especie. Esto es, mediante el uso simultáneo de las matrices de densidad correspondientes a la $enesima-1$ iteración para cada especie cuántica presente, de modo que, las matrices de densidad solo se actualizan al final de cada paso (en ese momento todas las matrices Fock para la *enesima* iteración han sido diagonalizadas). El último esquema ha sido propuesto por nosotros durante el desarrollo de este trabajo, y tiene la ventaja de poderse implementar empleando modelos de programación en paralelo como Open-MP[48] o MPI.[49]

Los cálculos OMNE finalizan cuando se alcanza el umbral de convergencia especificado para la energía total o la desviación estándar de los elementos de la matriz de densidad de cada especie cuántica y para la energía total del sistema. Un diagrama esquemático de los modelos referidos, se muestra en la figura 2.1, el esquema a) equivale matemáticamente a resolver de forma iterativa las ecuaciones 2.19 donde el número de iteraciones n_1,n_1,$\cdots$,n_n, no necesariamente es el número de iteraciones necesarias para la convergencia, durante cada paso global.

$$\begin{aligned}
&\overbrace{\mathbf{F}(\mathbf{P}^{\alpha_1},\cdots,\mathbf{P}^{\alpha_n})\mathbf{C}^{\alpha_1}=\mathbf{S}^{\alpha_1}\mathbf{C}^{\alpha_1}\varepsilon^{\alpha_1}\rightarrow\Phi^{\alpha_1}}^{n_1\ \text{iteraciones}}\\
&\rightarrow\overbrace{\mathbf{F}(\mathbf{P}^{\alpha_1},\cdots,\mathbf{P}^{\alpha_n})\mathbf{C}^{\alpha_2}=\mathbf{S}^{\alpha_2}\mathbf{C}^{\alpha_2}\varepsilon^{\alpha_2}\rightarrow\Phi^{\alpha_2}}^{n_2\ \text{iteraciones}}\\
&\qquad\vdots\\
&\rightarrow\overbrace{\mathbf{F}(\mathbf{P}^{\alpha_1},\cdots,\mathbf{P}^{\alpha_n})\mathbf{C}^{\alpha_n}=\mathbf{S}^{\alpha_n}\mathbf{C}^{\alpha_n}\varepsilon^{\alpha_n}\rightarrow\Phi^{\alpha_n}}^{n_n\ \text{iteraciones}}.
\end{aligned}\tag{2.19}$$

El esquema b) es equivalente matemáticamente a diagonalizar la matriz diagonal en bloques 2.20.

Cada bloque corresponde a la matriz de Fock de una especie cuántica.

$$\begin{pmatrix} F_{11}^{\alpha_1} & \cdots & F_{1N^{fb}}^{\alpha_1} & & & & & & & & \\ \vdots & \ddots & \vdots & & 0 & & \cdots & & 0 & & \\ F_{N^{fb}1}^{\alpha_1} & \cdots & F_{N^{fb}N^{fb}}^{\alpha_1} & & & & & & & & \\ & & & F_{11}^{\alpha_2} & \cdots & F_{1N^{fb}}^{\alpha_2} & & & & & \\ & 0 & & \vdots & \ddots & \vdots & \cdots & & 0 & & \\ & & & F_{N^{fb}1}^{\alpha_2} & \cdots & F_{N^{fb}N^{fb}}^{\alpha_2} & & & & & \\ & \vdots & & \vdots & & & \ddots & & \vdots & & \\ & & & & & & & F_{11}^{\alpha_n} & \cdots & F_{1N^{fb}}^{\alpha_n} \\ & 0 & & & \cdots & & 0 & \vdots & \ddots & \vdots \\ & & & & & & & F_{N^{fb}1}^{\alpha_n} & \cdots & F_{N^{fb}N^{fb}}^{\alpha_n} \end{pmatrix} \tag{2.20}$$

2.3. Cálculo del gradiente analítico de la energía OMNE/HF

Para hallar un mínimo de energía de un sistema molecular con el método OMNE/HF, es necesario optimizar los centros de las funciones base de los núcleos y las posiciones de las cargas puntuales, esto se logra empleando un método de minimización multidimensional el cual requiere el cálculo del gradiente de la energía. Este último requiere el cálculo de las derivadas de las integrales moleculares presentes en la expresión de la energía 2.18 (energía cinética, atracción y repulsión).

La expresión para el gradiente de la energía OMNE/HF, respecto a coordenadas nucleares y en términos de los orbitales atómicos, fue deducida a partir de la metodología utilizada en cálculos de estructura electrónica regular,[50] la cual se extendió para considerar cualquier tipo y número de especies cuánticas. Las expresiones de las derivadas de integrales moleculares fueron obtenidas derivando las expresiones recursivas de Obara y Saika[51] para electrones, y extendiéndolas a todo tipo de partículas cuánticas.

La expresión obtenida para la derivada de la energía total, respecto a una coordenada arbitraria $\mathrm{R}_{N\chi}$ es la siguiente:

$$\begin{aligned} \frac{\partial E_{total}}{\partial R_{N\chi}} = \sum_{\alpha}^{N^{especies}} \Bigg\{ & \lambda^{\alpha} \sum_{a}^{O^{\alpha}} \sum_{\mu\nu}^{N_{bf}^{\alpha}} C_{\mu a}^{\alpha} C_{\nu a}^{\alpha} \left(\frac{\partial(\mu^{\alpha}|h|\nu^{\alpha})}{\partial R_{N\chi}} - \epsilon_a \frac{\partial(\mu^{\alpha}|\nu^{\alpha})}{\partial R_{N\chi}} \right) \\ & \frac{\lambda^{\alpha}}{2} \sum_{ab}^{O^{\alpha}} \sum_{\mu\nu\sigma\rho}^{N_{bf}^{\alpha}} \frac{\partial(\mu^{\alpha}\nu^{\alpha}|\sigma^{\alpha}\rho^{\alpha})}{\partial R_{N\chi}} \left(\eta^{\alpha} C_{\mu a}^{\alpha} C_{\nu a}^{\alpha} C_{\sigma b}^{\alpha} C_{\rho b}^{\alpha} \; + \kappa^{\alpha} C_{\mu a}^{\alpha} C_{\sigma a}^{\alpha} C_{\nu b}^{\alpha} C_{\rho b}^{\alpha} \right) \\ & + \sum_{\beta\neq\alpha}^{N^{especies}} \sum_{a}^{O^{\alpha}} \sum_{b}^{O^{\beta}} \sum_{\mu\nu}^{N_{bf}^{\alpha}} \sum_{\sigma\rho}^{N_{bf}^{\beta}} \lambda^{\alpha}\lambda^{\beta} \frac{\partial(\mu^{\alpha}\nu^{\alpha}|\sigma^{\beta}\rho^{\beta})}{\partial R_{N\chi}} \Bigg\} \end{aligned} \tag{2.21}$$

En la ecuación 2.21 el segundo término en el primer par de sumatorias, está relacionado de manera aproximada con la derivada de los coeficientes de combinación de los orbitales atómicos respecto a las coordenadas nucleares (fuerza de la función de onda), mientras los otros términos están relacionados aproximadamente con la fuerza de Hellmann-Feynman.[52]

2.4. Teoría de perturbaciones OMNE/MP2

2.4.1. Motivación

Dado que el estudio de interacciones por puentes de hidrógeno (el cual es el tipo de interacción que se aborda en este trabajo), exige incluir un alto nivel de correlación entre las diferentes partículas cuánticas que conforman el sistema,[53] es necesario implementar alguna teoría que permita analizar los efectos de isótopo en los PH y en la que la correlación venga incluida. En estudios previos de moléculas asociadas por puentes de hidrógeno, se ha propuesto que el mínimo nivel de teoría para realizar este tipo de análisis es a nivel de teoría de perturbaciones Möller-Plesset de segundo orden.[54] Lo anterior motivo la extensión e implementación computacional del método OMNE/HF a nivel OMNE/MP2.

2.4.2. Formulación general OMNE/MP2

Al igual que la teoría OM Hartree-Fock (OM/HF), el método OMNE/HF describe el potencial inter-partícula mediante una formulación de campo medio. Esta descripción presenta el inconveniente de no incluir el suficiente nivel de correlación inter-partícula (solo se incluye correlación por espines paralelos a través de la formulación anti-simétrica de la función de onda, en el caso de fermiones), por tanto es necesario hacer uso de alguna teoría que permita incluir la correlación inter-partícula e inter-especies en el caso del método OMNE/HF.

Desde el punto de vista práctico existe un conjunto métodos que permiten dar cuenta de la energía de correlación no presente en los métodos de campo medio. Una de tales aproximaciones es la teoría de perturbaciones Möller-Plesset, la cual se empleó en este trabajo con el fin de mejorar la descripción OMNE/HF, como se muestra a continuación.

En esta sección se presentan las expresiones generalizadas para la implementación del método OMNE/MP2 extendido a cualquier tipo de partícula cuántica, por ejemplo: electrones, núcleos, muones, positrones, etc, dentro de la aproximación OMNE. Información detallada acerca del método OMNE/MP2 puede encontrarse en los artículos originales de Hammes-Schiffer,[53] Nakai[55,56] y Tachikawa[57] .

El hamiltoniano de referencia OMNE o de orden-cero, escrito en término de potenciales efectivos, para formular la teoría de perturbaciones Rayleigh-Schrödinger (RS) de electrones, núcleos,[56] y otras partículas cuánticas, es

$$\mathscr{H}_{tot}^{OMNE/HF} = \sum_{\alpha}^{N^{especies}} \left[\sum_{i=1}^{N^{\alpha}} h^{\alpha}(i) + \nu_{\alpha-\alpha}^{OMNE/HF}(i) + \sum_{\beta>\alpha}^{N^{especies}} \nu_{\alpha-\beta}^{OMNE/HF}(i) \right] \tag{2.22}$$

aquí $N^{especies}$ es el número de especies cuánticas, N^{α} es el número de partículas de la especie α, h^{α} es el operador hamiltoniano de partícula independiente o de *core* para la especie α, $\nu_{\alpha-\alpha}^{OMNE/HF}$ es el potencial efectivo para partículas de la misma especie y $\nu_{\alpha-\beta}^{OMNE/HF}$ es el potencial efectivo inter-partícula de partículas asociadas a dos especies diferentes. Teniendo en cuenta el hamiltoniano exacto 2.1 El término perturbativo toma la siguiente forma:

$$\mathscr{W} = \sum_{\alpha}^{N^{especies}} \sum_{i}^{N^{\alpha}} \left[\sum_{j\neq i}^{N^{\alpha}} \left(\frac{q^{\alpha 2}}{r_{ij}} - \nu_{\alpha-\alpha}^{OMNE/HF}(i) \right) + \sum_{\beta>\alpha}^{N^{especies}} \sum_{j}^{N^{\beta}} \left(\frac{q^{\alpha} q^{\beta}}{r_{ij}} - \nu_{\alpha-\beta}^{OMNE/HF}(i) \right) \right]. \tag{2.23}$$

Aplicando el procedimiento sistemático para la corrección de la energía, obtenida de la solución de orden cero (OMNE/HF), dentro de la formulación RS,[58–60] se obtiene el término correspondiente a la corrección Möller-Plesset de segundo orden para la energía asociada a partículas de la misma especie, la suma sobre todas las especies cuánticas presentes lleva a la siguiente expresión:

$$E_{especies}^{(2)} = \frac{1}{4} \sum_{\alpha}^{N^{especies}} \sum_{a,b=1}^{O^{\alpha}} \sum_{r,s=O^{\alpha}+1}^{N^{\alpha}} \lambda^{\alpha} \frac{|\langle ab \mid rs\rangle - \langle ab \mid sr\rangle|^2}{\varepsilon_a^{\alpha} + \varepsilon_b^{\alpha} - \varepsilon_r^{\alpha} - \varepsilon_s^{\alpha}} \tag{2.24}$$

donde a, s y r, s son los índices de los orbitales moleculares ocupados y virtuales de la especie cuántica α.

Como el método OMNE trata de manera simultánea múltiples especies cuánticas, a diferencia de la formulación Möller-Plesset para el caso electrónico OM/MP2,[58] a nivel OMNE/MP2 se produce un término adicional que da cuenta de la correlación inter-especie $\alpha-\beta$ (v.g. la correlación núcleo-electrón), la suma de las correcciones sobre todos los pares de especies produce la corrección de segundo-orden al término de acoplamiento inter-especie de la ecuación 2.17, dicha corrección tiene la siguiente forma:

$$E^{(2)}_{acoplamiento} = \frac{1}{4}\sum_{\alpha}^{N^{especies}}\sum_{\beta>\alpha}^{N^{especies}}\sum_{a^\alpha r^\alpha}\sum_{a^\beta r^\beta}\lambda^\alpha\lambda^\beta\frac{|\ \langle a^\alpha a^\beta \mid r^\alpha r^\beta\rangle\ |^2}{\varepsilon^\alpha_{a^\alpha}+\varepsilon^\beta_{a^\beta}-\varepsilon^\alpha_{r^\alpha}-\varepsilon^\beta_{r^\beta}}. \tag{2.25}$$

Finalmente, la energía OMNE/HF corregida a nivel de teoría de perturbaciones Möller-Plesset de segundo orden es:

$$E^{OMNE/MP2} = E^{OMNE/HF} + E^{(2)}_{especies} + E^{(2)}_{acoplamiento}. \tag{2.26}$$

Dado que las integrales presentes en 2.24 y en 2.25, están escritas en término de orbitales moleculares, las integrales de interacción de cuatro centros calculadas en la solución de las ecuaciones OMNE/HF al emplear los operadores 2.12 a 2.14, deben ser transformadas empleado las expresiones:

$$\langle ab \mid rs\rangle^\alpha = \sum_{i}^{N^\alpha_{fb}}\sum_{j}^{N^\alpha_{fb}}\sum_{k}^{N^\alpha_{fb}}\sum_{l}^{N^\alpha_{fb}} C^\alpha_{i,a}C^\alpha_{j,b}C^\alpha_{k,r}C^\alpha_{l,s}(ij \mid kl)^\alpha, \tag{2.27}$$

$$\langle a^\alpha a^\beta \mid r^\alpha r^\beta\rangle = \sum_{i^\alpha}^{N^\alpha_{fb}}\sum_{i^\beta}^{N^\beta_{fb}}\sum_{k^\alpha}^{N^\alpha_{fb}}\sum_{K^\beta}^{N^\beta_{fb}} C^\alpha_{i^\alpha,a^\alpha}C^\beta_{i^\beta,a^\beta}C^\alpha_{k^\alpha,r^\alpha}C^\beta_{k^\beta,r^\beta}(i^\alpha i^\beta \mid k^\alpha k^\beta). \tag{2.28}$$

Aunque las expresiones 2.27 y 2.28 son relativamente simples, ellas constituyen un cuello de botella al realizar correcciones MP2 a la energía OMNE/HF. Para este trabajo se empleó el algoritmo de transformación propuesto Yamamoto y Nagashima.[61]

CAPÍTULO 3

APMO: IMPLEMENTACIÓN COMPUTACIONAL DEL MÉTODO OMNE A NIVELES DE TEORÍA OMNE/HF Y OMNE/MP2

APMO[*] es una acrónimo para **A**ny **P**article **M**olecular **O**rbital, el cual implementa la teoría OMNE, revisada en el capítulo anterior, extendida a cualquier número de especies cuánticas. APMO se codificó durante el desarrollo de este trabajo, programándose desde cero. Actualmente tiene aproximadamente 25.000 líneas de código y cuenta con las siguientes funcionalidades:

- Cálculo de energía y funciones de onda a nivel OM/HF y OMNE/HF para mezclas arbitrarias de especies cuánticas (electrones, núcleos, positrones, muones, etc.)[36,37]
- Cálculo de gradientes analíticos OM/HF y OMNE/HF.[38]
- Optimización de geometría convencional para núcleos fijos.
- Optimización de geometría libre de error por superposición de bases (BSSE[62] por sus siglas en inglés. Una descripción acerca de dicha metodología puede encontrarse en los trabajos de Simon y Duran[2,63]).
- Optimización de los centros de las funciones base para especies cuánticas.
- Corrección de la energía a nivel OM/MP2 y OMNE/MP2[39]

Con el fin de comprobar la correcta implementación de APMO, se realizaron cálculos de prueba a nivel OM/HF y OM/MP2, los cuales se compararon con cálculos realizados con el paquete de estructura electrónica GAMESS.[64] También se realizaron cálculos OMNE/HF y OMNE/MP2, los cuales se compararon con cálculos reportados en la literatura[31,35,57] y con la versión limitada del método OMNE, implementada en GAMESS (NEO).[64] Los resultados obtenidos fueron satisfactorios tanto en energías, funciones de onda y geometrías.

[*] http://apmo.sourceforge.net

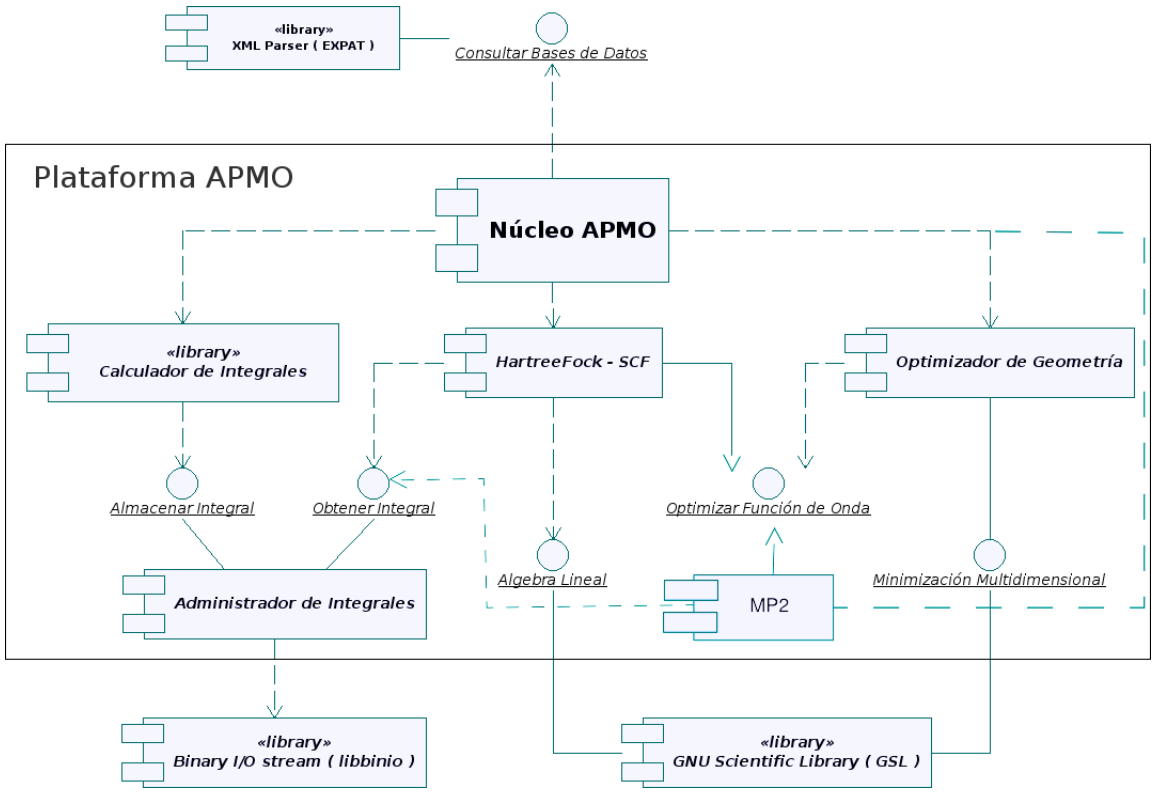

Figura 3.1: Diagrama de componentes UML simplificado de la estructura del programa APMO

3.1. Diseño

APMO ha sido escrito en FORTRAN 2003, siguiendo una filosofía orientada a objetos. Si bien FORTRAN, no fue un lenguaje originalmente diseñado para soportar programación orientada a objetos (POO), el estándar 2003 busca dar soporte a tal paradigma de programación. Aunque el soporte completo al estándar 2003 no se ha implementado totalmente en los compiladores modernos de FORTRAN, las características ya soportadas facilitan la emulación de objetos y por tanto la POO. Lo anterior ha permitido escribir el programa APMO con ciertas ventajas como: facilidad de mantenimiento, reutilización y extensibilidad del código. Las anteriores características hacen de APMO un código apto para la posterior implementación de métodos de química cuántica con niveles superiores de teoría como: CI, DFT, MCSCF, entre otros. El actual diseño del programa APMO también brinda facilidades para su futura paralelización.

Los métodos numéricos y de álgebra lineal empleados por APMO tienen como dependencia las librería de BLAS y LAPACK. El acceso a bases de datos con información sobre elementos y bases de funciones gausianas depende de la librería EXPAT,[65] quien permite acceder a información de documentos en formato XML (eXtensible Markup Languaje).

3.2. Estructura del programa

La figura 3.1 muestra un diagrama de componentes UML simplificado de APMO, en él se muestran los bloques básicos y las relaciones que existen entre ellos. A continuación se describirá brevemente cada componente.

3.2.1. Cálculo y almacenamiento de integrales

El cálculo de integrales de energía cinética, potencial de interacción con núcleos clásicos y entre partículas cuánticas, momentos eléctricos y de momentum angular para funciones gausianas primitivas y funciones contraidas, se realiza empleando los algoritmos recursivos propuestos por Obara y Saika.[51]

El manejo y almacenamiento de integrales se realiza con la clase IntegralManager, quien brinda la posibilidad de crear instancias dinámicas de integrales que se almacenan de forma binaria en memoria o disco. En el caso de integrales de repulsión el administrador evita el cálculo y almacenamiento de aquellas que se repiten por razones de simetría del tensor de repulsión.

3.2.2. Consulta de bases de datos

Para consultar bases de datos, APMO cuenta con el componente XML-Parser, este se encarga de consultar las bases de datos para: partículas (con información: carga, masa, espín, entre otras), elementos (con información: número atómico, lista isótopos, masa nuclear, etc.) y funciones base (con información sobre el tamaño de la base, exponentes y coeficientes de contracción), dichas bases de datos residen en archivos escritos en formato XML y son consultadas a través de la biblioteca EXPAT.[65] Las bases de datos pueden ser modificadas por el usuario en cualquier momento sin necesidad de recompilar el programa.

3.2.3. Rutinas matemáticas

La manipulación de matrices, solución de ecuaciones de valores propios y la minimización multidimensional requerida en la optimización de geometría se realiza con las rutinas de la librería LAPACK y BLAS. Para la optimización de geometría se pueden utilizar los algoritmos cuasi-Newton Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno ó el método de Región de confianza (TR - Trust Region por sus siglas en inglés).

Adicionalmente APMO posee una interfase a la librería GSL (Gnu Scientific Library),[66] la cual implementa métodos matemáticos especializados como: números complejos, transformadas rápidas de Fourier, Integración Monte Carlo, Anneling simulado, Manejo de Splines, entre muchos otros; útiles para futuras extensiones del programa, por ejemplo en la implementación de métodos de dinámica molecular.

3.2.4. Implementación de métodos de química cuántica

Con el fin de dar extensibilidad al programa APMO para la implementación de métodos de química cuántica, APMO cuenta con una clase virtual denominada SolverMethod. Mediante mecanismos de herencia dicha clase brinda la posibilidad de implementar métodos nuevos o construir otros basados en los que ya están implementados (OM/HF, OMNE/HF, OM/MP2 y OMNE/MP2). Dado el diseño orientado a objetos del programa, la implementación de las ecuaciones OMNE/HF y OMNE/MP2 pueden reutilizarse para describir no solo núcleos y electrones dentro de método OMNE, sino cualquier tipo de especies, v.g. muones, positrones, etc, a nivel HF y MP2.

3.3. Uso del programa

El diseño de APMO le permite tanto al programador como al usuario final, interactuar de forma sencilla con la aplicación. Para el programador se provee una interfase para la programación de la aplicación (API, por sus siglas en inglés application programming interfase), de fácil utilización, cuya documentación se incluye con las fuentes del programa.

Para el usuario final, la interacción con el programa se realiza de manera análoga a la de programas convencionales de estructura electrónica como GAMESS[64] o NWCHEM,[67] por medio de archivos de entrada donde especifican datos del sistema y parámetros de control como: geometría, conjunto base,

método de optimización de geometría, umbrales para la energía, umbrales para el gradiente de la energía, umbral para la desviación estándar de los elementos de la matriz de densidad, entre otros.

3.3.1. Archivo de entrada

El archivo de entrada se compone de tres estructuras de bloque: GEOMETRY, TASKS y CONTROL. En GEOMETRY se debe especificar la geometría del sistema, las especies cuánticas y las funciones base asociadas a ellas. Un ejemplo de la entrada para la molécula de hidrógeno a nivel de teoría OMNE/MP2 [6-31G:1s] se muestra a continuación:

```
%%%
```

CAPÍTULO 4

OBSERVACIONES GENERALES OBTENIDAS MEDIANTE EL MÉTODO OMNE EMPLEANDO EL PROGRAMA APMO

Con el fin de comprender las ventajas de emplear el método OMNE respecto al método del orbital molecular, a continuación emplearemos el programa APMO para estudiar los sistema moleculares H_2, LiH, HF, $HeHHe^+$ y sus isotopólogos. Una aplicación de APMO para estudiar el efecto de isótopo en molécula de N_2 puede encontrarse en el trabajo de Aguirre.[23] Otras aplicaciones de APMO en puentes de dihidrógeno y aductos borano carbonilo, encontrarse en los trabajos de Ortiz[71] y Forero.[72]

4.1. Efecto de isótopo en moléculas diatómicas empleando APMO/HF

El código APMO se empleó para estudiar los isotopólogos de las moléculas de hidrógeno H_2, hidruro de litio LiH y fluoruro de hidrógeno. Se empleó la base electrónica 6-31G(d,p)[73–75] para todas la moléculas diatómicas. Los núcleos de hidrógeno, deuterio y tritio, se trataron con una función tipo gausiana 1s con exponentes 22.3, 32.8 y 41.0 respectivamente.[76] Los núcleos de litio y flúor se trataron como partículas puntuales de carga +3 y +8. Todos los núcleos de hidrógeno se trataron como partículas cuánticas.

4.1.1. Isotopólogos de hidrógeno

El objetivo de emplear la implementación del método OMNE/HF del programa APMO, es observar el efecto de isótopo sobre la estructura electrónica y las geometrías del H_2, HD, HT, D_2, DT y T_2. En la tabla 4.1 se presentan las longitudes de enlace, las cargas de Mulliken y Löwdin, los momentos de dipolo y las energías OMNE/HF para los isotopólogos de la molécula de hidrógeno. Las longitudes de enlace son calculadas como el valor esperado de $< R >$, después de optimizar los centros de las funciones base nucleares. Las cargas de Mulliken y Löwdin son calculadas de la matriz de traslape y de la matriz de densidad electrónica, tal como se realiza en cálculos de estructura electrónica convencional.[45] Los momentos de dipolo son calculados teniendo en cuenta las densidades de carga electrónica y nuclear.

Como se muestra en la tabla 4.1, hay una progresiva reducción de la energía total para la molécula H_2 cuando la masa de los isótopos de hidrógeno se incrementa, esto es resultado de la reducción en la energía de punto de cero de la molécula.

Molécula	**R_{n-n} /Å**	**Mulliken**	**Löwdin**	**Dipolo/a.u.**	**Energía /Hartree**
H_2	0.776519	0.0000 (H)	0.0000 (H)	0.0000	-1.047241
HD	0.769817	-0.0073 (D)	-0.0051 (D)	0.0107	-1.058864
HT	0.766830	-0.0106 (T)	-0.0074 (T)	0.0154	-1.064175
D_2	0.763219	0.0000 (D)	0.0000 (D)	0.0000	-1.070505
DT	0.760290	-0.0033 (T)	-0.0023 (T)	0.0047	-1.075822
T_2	0.757383	0.0000 (T)	0.0000 (T)	0.0000	-1.081141
H_2^a	0.732583	0.0000 (H)	0.0000 (H)	0.0000	-1.131334

[a] Cálculo convencional OM/HF

Tabla 4.1: Distancias de equilibrio, cargas electrónicas parciales, momentos de dipolo y energías totales para H_2 y sus isotopólogos, calculados a nivel de teoría OMNE/HF [6-31G**:1s]

La energía determinada mediante un cálculo OM convencional es siempre más baja que las energías calculadas considerando núcleos cuánticos, esto es debido a que el método OM (basado en la aproximación de Born-Oppenheimer), asume que las masas nucleares son infinitas, despreciando la EPC. Las distancias inter-nucleares calculadas para la molécula de hidrógeno fueron 0.7765, 0.7698, 0.7668, 0.7632, 0.7602, 0.7574Å para H_2, HD, HT, D_2, DT y T_2 respectivamente. Considerando la naturaleza anarmónica del potencial, las distancias inter-nucleares aumentan cuando la EPC se incrementa. Un diagrama esquemático de dichas tendencias se presenta en la figura 4.1. Las distancias experimentales promedio[77] para la serie anterior son 0.7511, 0.7498, 0.7493, 0.7484, 0.7476 y 0.7469 Å, esta tendencia coincide con los resultados OMNE/HF.

Los efectos de isótopo sobre la función de onda electrónica pueden analizarse a través de las cargas parciales y los momentos de dipolo calculados. Las moléculas homo-isotópicas no presentan dipolo, ni carga neta. Por su parte las moléculas hetero-isotópicas presentan un momento y carga neta. Los valores de carga obtenidos muestran que los isótopos de hidrógeno más masivos acumulan una mayor carga parcial electrónica. La figura 4.2

La acumulación de mayor carga alrededor de los núcleos más masivos puede entenderse observando el potencial experimentado por una carga unitaria alrededor del núcleo de interés. Dado que dicho potencial depende de la función de onda nuclear, es necesario conocer tal función para realizar el cálculo del potencial. Una manera sencilla de encontrar una aproximación a la función de onda nuclear, es tomar la molécula diatómica del núcleo de interés y representar cada núcleo mediante una base gausiana 1s, cuyo exponente se optimiza variacionalmente teniendo en cuenta la masa y la carga nuclear. La tabla 4.2 muestra los exponentes encontrados para isotopólogos de las moléculas diatómicas del hidrógeno al neón, siguiendo el esquema mencionado. En la tabla tabla 4.2 se puede ver que existe una relación directa entra la masa, la carga y el exponente de la función 1s del átomo especificado, de modo que los núcleos más pesados presentan un exponente más grande, esto se traduce en una mayor localización nuclear.

En la figura 4.3 se muestra el potencial experimentado por una carga puntual debido a un núcleo cuántico de algunos de los átomos de la tabla 4.2. Los núcleos seleccionados se representan con una función gausiana 1s. Con el propósito de comparar entre diferentes átomos se asumió carga uno para cada núcleo. Los exponentes empleados para los átomos de He, Li, Be y O fueron los valores promedio. Para los isótopos de hidrógeno se empleó en valor específico mostrado en la tabla 4.2. De la figura 4.3 se observa que el potencial experimentado por la carga puntual a una distancia elegida (v.g. $r_{elegida}$=0.025 en la gráfica), siempre es mayor cuando la interacción es con un núcleo más masivo. Si la carga de prueba fuera negativa esto implicaría un mayor potencial atractivo entre ésta y el núcleo más masivo, esto es debido a la mayor cantidad de carga en $r < r_x$ cuando el núcleo es más pesado. Lo anterior explica la

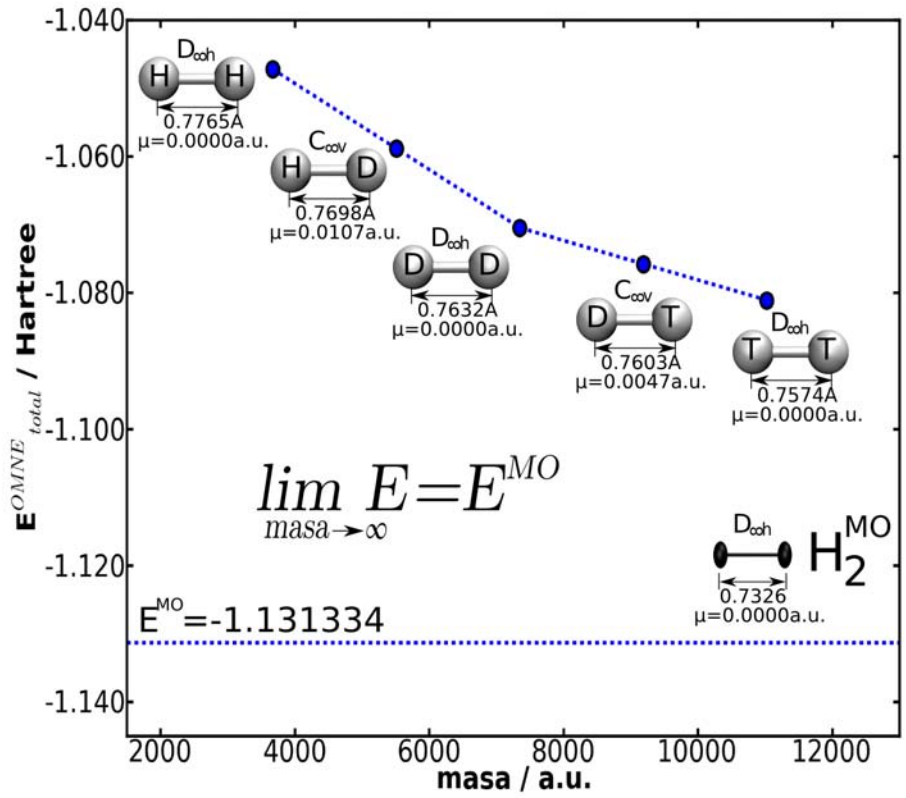

Figura 4.1: Tendencias observadas para cálculos OMNE/HF [6-31G(d,p):1s] respecto a cálculos OM/HF 6-31G(d,p).

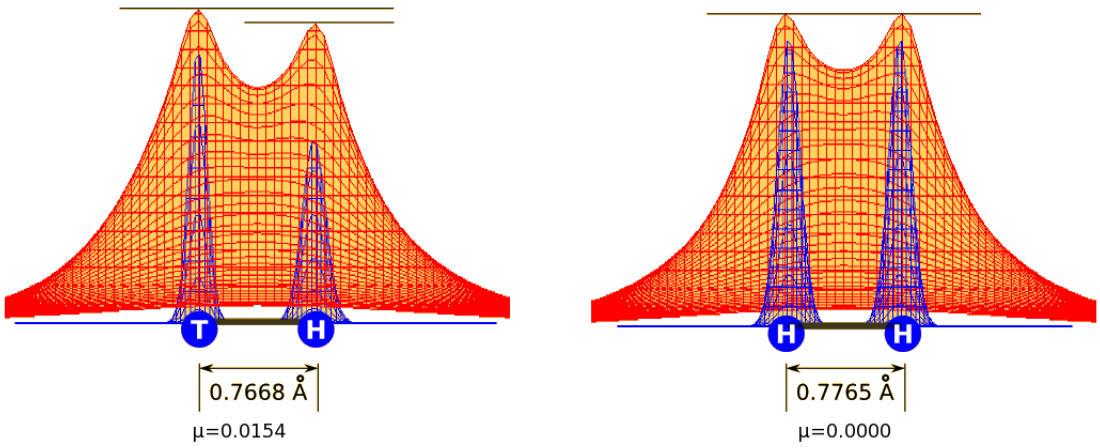

Figura 4.2: Ilustración esquemática de las densidades electrónica (naranja) y nuclear (azul) y la distancia inter-nuclear R para los isotopólogos H_2 y HT, a nivel de teoría OMNE/HF [6-31G(d,p):1s]

Átomo	Isótopos	Exponentes				promedio
H	1,2,3	24.0	35.3	44.7		34.7
He	3,4	172.6	201.1			186.8
Li	6,7	630.8	683.8			657.3
Be	7,9,10	1267.9	1445.5	1525.5		1413.0
B	10,11	2400.1	2527.1			2463.6
C	11,12,13,14	3714.7	3892.9	4051.9	4213.9	3968.3
N	14,15	5777.8	5987.9			5882.8
O	16,17,18	8153.5	8403.9	8655.7		8404.4
F	18,19	11027.5	11339.9			11183.7
Ne	20,21,22	14430.2	14797.8	15156.8		14795.0

Tabla 4.2: Exponentes optimizados para funciones base tipo 1s para moléculas diatómicas homonucleares del hidrógeno al neón. Se uso la base electrónica 6-31G(d,p)

mayor electronegatividad de los isótopos más pesados.

Otra importante observación que se puede obtener de la figura 4.3 es que el potencial experimentado por la carga de prueba, alcanza valores finitos a distancias mayores cuando el núcleo se hace más ligero, además de incluso permitirse la superposición espacial de la partícula cuántica y la carga puntual. Para el caso de los isótopos de hidrógeno los efectos cuánticos se hacen evidentes a distancias menores a aproximadamente 0.1 Å. La superposición de las partículas produce energías repulsivas menores cuando la masa es menor. Para el caso de tritio el potencial repulsivo es de aproximadamente 10 Hartree en el origen, mientras para el Be es de 240 Hartree (teniendo en cuenta su carga +4). La posibilidad de superposición espacial con energías repulsivas más bajas a medida que decrece la masa de núcleo es un indicativo de importancia de los efectos los cuánticos de partículas ligeras. Para el caso de núcleos de masa mayor a la del Be, el potencial repulsivo coincide con el potencial clásico de Coulomb a distancias cada vez más bajas, de lo que se concluye que no vale la pena considerar estos núcleos como una partículas cuánticas.

4.1.2. Hidruros y haluros de hidrógeno

Además de aplicar el programa APMO al estudio de los isotopólogos de hidrógeno, se ha estudiado el efecto de isótopo sobre los isotopólogos de LiH y HF. En la tabla 4.3 se reportan las longitudes de enlace, las cargas parciales de Mulliken y Löwdin, los momentos de dipolo y las energías calculadas. Las distancias inter-nucleares para el LiH, LiD y LiT son 1.6614, 16523 y 1.6482 Å, mientras los valores experimentales[77] para el LiH y el LiD son 1.5957 y 1.5494 Å. Nuestras tendencias están en acuerdo con los datos experimentales. Las tendencias para cargas parciales, momentos de dipolo y energías igualmente concuerdan con otros datos teóricos.[31] Para el HF, las distancias inter-nucleares siguen las tendencias experimentales[77] y las observadas para el H_2 y el LiH. Las tendencias en los momentos de dipolo pueden ser entendidas considerando la reducción en la carga parcial electrónica sobre el átomo de flúor cuando la masa del isótopo de hidrógeno incrementa.

4.2. Efectos cuánticos nucleares en el complejo He_2H^+ empleando APMO/MP2

Con el fin de probar la implementación del método OMNE/MP2 dentro de programa APMO y el potencial de este para estudiar sistemas débilmente enlazados, se eligió el sistema $HeHHe^+$ como modelo de estudio.

El método OMNE/MP2 y su implementación APMO/MP2 se empleó para estudiar los isotopólogos

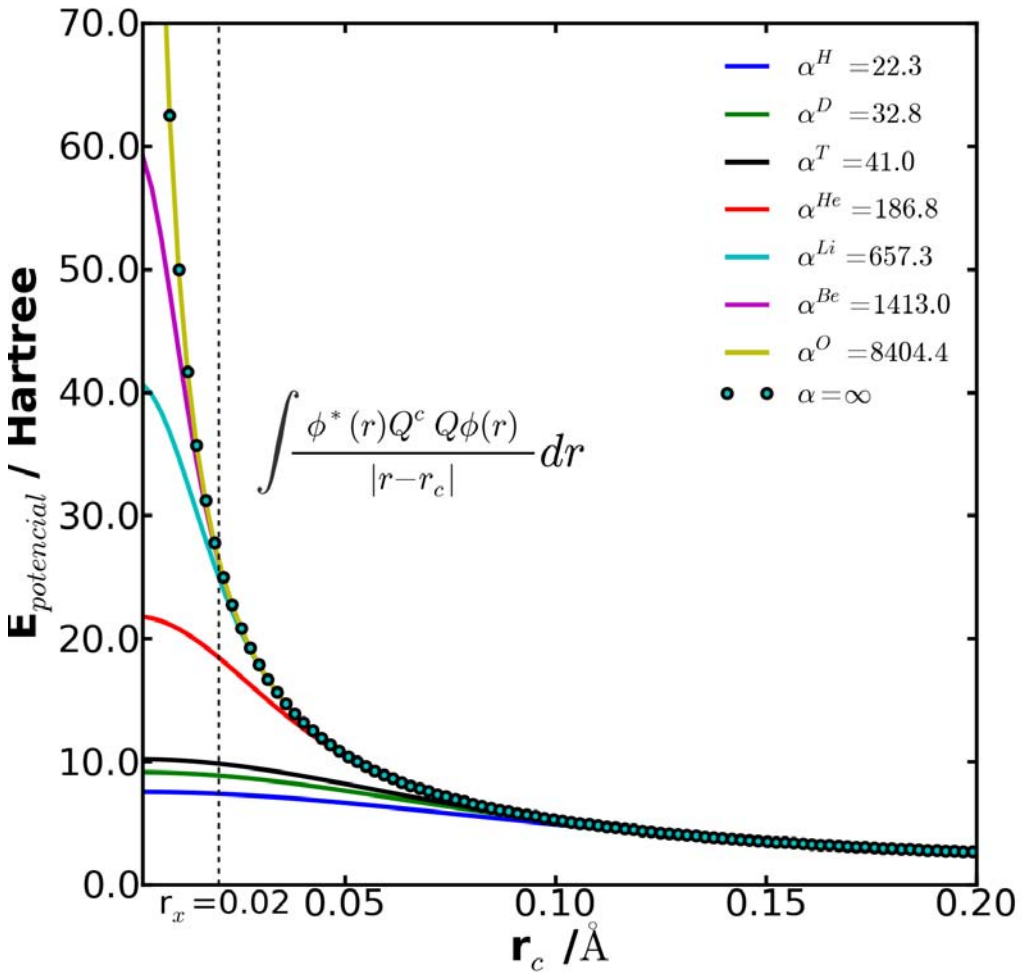

Figura 4.3: Energía repulsiva experimentada por una partícula cuántica y una carga puntual, con cargas unitarias. La partícula cuántica se representa con una base 1s con el exponente especificado.

Molécula[a]	**R_{n-n} /Å**	**Mulliken**	**Löwdin**	**Dipolo /a.u.**	**Energía /Hartree**
LiH	1.661388	0.1827 (Li)	0.0072 (Li)	2.3419	-7.943768
LiD	1.652289	0.1862 (Li)	0.0134 (Li)	2.3427	-7.954136
LiT	1.648204	0.1877 (Li)	0.0162 (Li)	2.3429	-7.958875
LiH[b]	1.629788	0.1935 (Li)	0.0286 (Li)	2.3423	-7.981340
HF	0.921832	-0.4500 (F)	-0.2965 (F)	0.8195	-99.970489
DF	0.915526	-0.4329 (F)	-0.2860 (F)	0.8035	-99.981871
TF	0.912890	-0.4250 (F)	-0.2813 (F)	0.7964	-99.987075
HF[b]	0.900524	-0.3866 (F)	-0.2594 (F)	0.7648	-100.01169

[a] Los núcleos de Li y F se trataron como cargas puntuales

[b] Cálculo de estructura electrónica convencional OM/HF

Tabla 4.3: Distancias de equilibrio inter-nucleares, cargas electrónicas parciales, momentos de dipolo y energías para LiH, HF y sus isotopólogos a nivel de teoría OMNE/HF [6-31G(d,p):1s]

H/D/T del HeH^+ y del $HeHHe^+$. El interés principal fue investigar los efectos de isótopo sobre las geometrías, las energías y las funciones de onda electrónica y nuclear. Los cálculos realizados nos permitieron ampliar la comprensión de los principios de la deslocalización nuclear en sistemas débilmente enlazados.

Los cálculos OM/HF, OM/MP2, OMNE/HF y OMNE/MP2 fueron realizados con el programa APMO, empleando la base electrónica 6-311++G(d,p). Los núcleos de hidrógeno fueron tratados al mismo nivel que los electrones con las bases nucleares DZSN,[41] DZSPN,[41] DZSPDN[41] y 5ZSP3DN.[78] Las funciones de onda electrónicas y nucleares fueron calculadas en el campo generado por los núcleos de helio, tratados como partículas fijas (dentro de la ABO). Las longitudes de enlace fueron calculadas como el valor esperado $< R >$, después de optimizar los centros de las funciones base nucleares. La convergencia en la optimización se fijo para valores del gradiente menores a $1x10^{-7}$a.u.

4.2.1. Efectos cuánticos nucleares en el HeH^+

No fue posible encontrar información experimental para el sistema $HeHHe^+$. De modo que para determinar la exactitud del estudio cuántico con el método OMNE, en primer lugar se analizaron los ECN sobre uno de sus constituyentes, el HeH^+, para el cual existe una abundante cantidad de información teórica y experimenta.

HeX^+	**Método**	**R_{He-X}/ Å**	**E/ Hartree**
HeH^+	HF [6-311++G(d,p)]	0.780	-2.929391
HeH^+	MP2 [6-311++G(d,p)]	0.785	-2.956637
HeH^+	MP4 [6-311++G(3df,3dp)][79]	0.775	-2.973643
HeH^+	Método variacional exacto.[80]	0.774	-2.978669
HeH^+	OMNE/HF [6-311++G(d,p):5ZSP3DN]	0.792	-2.904146
HeD^+	OMNE/HF [6-311++G(d,p):5ZSP3DN]	0.777	-2.910803
HeT^+	OMNE/HF [6-311++G(d,p):5ZSP3DN]	0.771	-2.913962
HeH^+	OMNE/MP2 [6-311++G(d,p):5ZSP3DN]	0.778	-2.933549
HeD^+	OMNE/MP2 [6-311++G(d,p):5ZSP3DN]	0.770	-2.939583
HeT^+	OMNE/MP2 [6-311++G(d,p):5ZSP3DN]	0.767	-2.942458
HeH^+	exp.[81]	0.774	

[a] El He se trató como una carga puntual

Tabla 4.4: Distancias de equilibrio y energías totales para el HeH^+ y sus isotopólogos

Figura 4.4: Representación esquemática del complejo HeH^+. Los núcleos cuánticos (Y=H,D,T) se representan como esferas distorsionadas.

La tabla 4.4 presenta las distancia inter-nucleares para el HeH^+, HeD^+ y HeT^+, calculados a nivel de teoría OMNE/HF y OMNE/MP2, junto con cálculos convencionales de estructura electrónica y datos experimentales. La figura 4.4 muestra una ilustración esquemática del sistema.

Como se muestra en la tabla 4.4, el cálculo de distancia inter-nuclear He−H a nivel OMNE/MP2 (0.778 Å) muestra el mejor acuerdo con el experimento (0.774 Å),[81] que las obtenidas a nivel OM/HF (0.780 Å), OM/MP2 (0.785 Å) y OMNE/HF (0.792 Å). La distancia de OMNE/HF obtenida es 0.012 Å más larga que la OM/HF. Este resultado indica que la inclusión de ECN debidos al hidrógeno mediante el método OMNE/HF lleva a un incremento de la distancia inter-nuclear. Un comportamiento similar ha sido observado por otros estudios teóricos OMNE/HF en sistemas diatómicos.[41,82] Este comportamiento ha sido entendido en términos de la anarmonicidad del potencial experimentado por el núcleo de hidrógeno y la incorporación de la EPC[41,82] con el método OMNE/HF. Como se observa en la tabla 4.4, hay un progresivo acortamiento de la distancia de enlace He−H con el incremento gradual de la masa del hidrógeno.

Se encontró que la distancia de enlace OMNE/MP2 es mucho más cercana al valor experimental que la OM/MP2 con un error de 0.004 Å. Este último resultado claramente indica que la inclusión de la correlación núcleo-electrónica y la deslocalización nuclear mediante el método OMNE/MP2 produce una substancial mejora en la descripción del sistema HeH^+. Como se encontró en el caso OMNE/HF, la distancia de enlace He−H, se reduce progresivamente con el incremento gradual de la masa del hidrógeno.

También se exploraron los ECN de H/D/T sobre la energía. La tabla 4.4 muestra que las energías OMNE/HF y OMNE/MP2 son más altas que las energías OM/HF y OM/MP2. Este resultado puede ser anticipado ya que las energías determinadas mediante el método OMNE incluyen la energía cinética de los núcleos tratados cuánticamente como se ha visto en secciones anteriores.

4.2.2. Efecto del tamaño de la base en las energías de correlación

El efecto del tamaño de la base en la correlación electrónica y núcleo-electrónica fue analizado en términos de los cambios en las energías de correlación. En la tabla 4.5 se presentan los resultados de las energías de correlación para las bases nucleares DZSPN, DZSPDN y 5ZSP3DN. Se encuentran cambios del orden de $7x10^{-5}$(0.27 %) y $5x10^{-6}$(0.02 %) en la correlación electrónica y $4x10^{-4}$(21.3 %) y $1x10^{-4}$(5.8 %) en la correlación núcleo-electrónica. Estos cambios son aún más pequeños para el HeD^+ y el HeT^+, de lo anterior se puede concluir que mientras la correlación electrónica permanece casi constante, la correlación núcleo-electrónica depende fuertemente del tamaño de la base nuclear. Estos resultados también indican que no se ha alcanzado la convergencia respecto a la base nuclear.

La correlación núcleo-electrónica da cuenta del 9 %, 6 % y 5 % de la energía total de correlación OMNE/MP2 para los sistemas HeH^+, HeD^+ y HeT^+, respectivamente. Estos resultados confirman la utilidad de la teoría OMNE/MP2 para la correcta descripción de la naturaleza deslocalizada de los núcleos de hidrógeno.

HeX^+	Base Nuclear	$E^{APMO/MP2}$	$E^{(0)}$	$E^{(2)}_{total}$	$E^{(2)b}_{e-e}$	$E^{(2)c}_{n-e}$
HeH^{+a}		-2.956637	-2.929377	-0.027260	-0.027260	-
HeH^+		-2.933549	-2.904121	-0.029428	-0.026796	-0.002631
HeD^+	5ZSP3DN	-2.939583	-2.910796	-0.028787	-0.026933	-0.001853
HeT^+		-2.942458	-2.913958	-0.028500	-0.026997	-0.001503
HeH^+		-2.933327	-2.904050	-0.029278	-0.026791	-0.002487
HeD^+	DZSPDN	-2.939386	-2.910714	-0.028672	-0.026929	-0.001743
HeT^+		-2.942424	-2.913950	-0.028474	-0.026998	-0.001476
HeH^+		-2.932234	-2.903321	-0.028913	-0.026863	-0.002050
HeD^+	DZSPN	-2.938703	-2.910268	-0.028435	-0.026981	-0.001454
HeT^+		-2.942017	-2.913754	-0.028263	-0.027027	-0.01236

[a] Cálculo convencional OM/MP2

[b] E_{e-e} energía de correlación MP2

[c] E_{n-e} energía de correlación núcleo-electrónica MP2. Ver expresiones 2.24 y 2.25 en el capítulo anterior

Tabla 4.5: Correcciones OMNE/MP2 a las energías totales de los isotopólogos de HeH^+, calculadas usando la base electrónica 6-311++G(d,p) y diferentes bases nucleares. Todas las energías están en hartrees

Figura 4.5: Representación esquemática del complejo $HeHHe^+$. Los núcleos cuánticos (Y=H,D,T) se representan como esferas distorsionadas.

4.2.3. Efecto de isótopo en las energías de correlación

También se analizaron los efectos de isótopo H/D/T sobre la energía total y las energías de correlación. Sin considerar el tamaño de la base nuclear, cuando incrementa la masa del isótopo, la correlación electrónica se incrementa en $\approx 1x10^{-4}$ y la núcleo-electrónica decrece en $\approx 8x10^{-4}$. La magnitud de estos cambios indica que los efectos de isótopo son más importantes sobre la función de onda nuclear que sobre la función de onda electrónica. Otros estudios OMNE-correlacionados han concluido que hay una relación directa entre la deslocalización nuclear y la correlación núcleo-electrónica,[83] por tanto de las tendencias en la energía de correlación núcleo-electrónica se puede concluir que la deslocalización nuclear sigue el orden H>D>T.

4.2.4. Efectos cuánticos nucleares en el $HeHHe^+$

Una vez analizados los ECN sobre el sistema HeH^+, se analizan los ECN sobre el sistema $HeHHe^+$. La figura 4.5 muestra un diagrama esquemático del sistema.

En la tabla 4.6 se presentan las geometrías optimizadas y las energías de estabilización calculadas a nivel de teoría OMNE/HF y OMNE/MP2, empleando las bases electrónicas 6-311++G(d,p) y la base nuclear DZSP3DN, en esta tabla también se incluyen resultados de estructura electrónica convencional a diferentes niveles de correlación.

A cualquier nivel de teoría, el sistema es lineal y el núcleo siempre adopta una posición centrosimétrica respecto a los núcleos de helio. Estos resultados sugieren que el potencial experimentado por el

núcleo de hidrógeno toma la forma de una pozo sencillo. No se encontró información experimental acerca de la geometría de complejo. Por tanto para poder comparar se tomó como referencia la distancia inter-nuclear He−H de 1.75 a.u. calculada a nivel CCSD(T).[84] Se encuentra que los cálculos de estructura electrónica convencional difieren en ± 0.01 a.u. de los cálculos CCSD(T), mientras las geometrías de los cálculos OMNE/HF y OMNE/MP2 difieren en 0.08 a.u. y 0.07 a.u. Estos resultados podrían sugerir que la inclusión de ECN mediante el método OMNE empeora la descripción del sistema. Sin embargo, en el sistema HeH^+ la descripción cuántica del núcleo de hidrógeno mejora la descripción del sistema al tener en cuenta la la deslocalización nuclear y la correlación núcleo-electrónica.

Método	$\mathbf{R}_{He-H}$ **/a.u.**	$\mathbf{D}_e/eV$
HF [6-311++G(d,p)]	1.76	0.411
MP2 [6-311++G(d,p)][85]	1.76	0.546
MP2 [6-311++G(3df,3pd)][85]	1.74	0.553
MP4 [6-311++G(3df,3pd)][85]	1.75	0.553
MRDCI [cc-PVTZ][86]	1.75	0.52
CCSD(T) [CBS][85]	1.75	0.574
CCSD(T) [d-aug-cc-PVTZ][84]	1.75	0.578
OMNE/HF [6-311++G(d,p):5ZSP3DN]	1.83	0.498
OMNE/MP2 [6-311++G(d,p):5ZSP3DN]	1.82	0.544

Tabla 4.6: Distancias inter-nucleares de equilibrio y energías de estabilización para el $HeHHe^+$ a diferentes niveles de teoría

Antes de sacar una conclusión final sobre los resultados obtenidos a nivel OMNE para el $HeHHe^+$, se trató de profundizar en que tan correcta es la descripción OMNE para estudiar el sistema $HeHHe^+$. Primero se analizaron las energías de estabilización reportadas en la tabla 4.6. Se encontró que la energía de disociación OMNE/MP2 es menor que la energía CCDS(T) en 0.03 eV. Lo resultados sobre el HeH^+ permiten pensar que la deslocalización nuclear y la correlación núcleo-electrónica podrían desempeñar un papel importante en la estructura de sistemas débilmente enlazados como el $HeHHe^+$. Sin embargo la deslocalización nuclear es completamente despreciada en cálculos de estructura electrónica. Por esta razón se quiso profundizar un poco más en el papel de la deslocalización nuclear.

Inicialmente se investigó el impacto del tamaño de la base nuclear sobre la energía total OMNE/MP2. En la tabla 4.7 se puede ver que el incremento en el tamaño de la base de DZSPN a DZSPDN produce reducciones del orden de $93x10^{-5}$ Hartree, $60x10^{-5}$ Hartree y $25x10^{-5}$ Hartree para $HeHHe^+$, $HeDHe^+$ y $HeTHe^+$ respectivamente, mientras el incremento del tamaño de la base de DZSPDN a 5ZSP3DN produce reducciones del orden de $5x10^{-5}$ Hartree, $4x10^{-5}$ Hartree y $1x10^{-5}$ Hartree para $HeHHe^+$, $HeDHe^+$ y $HeTHe^+$. La magnitud de estas reducciones, la cual es una consecuencia de la mejor descripción de la naturaleza cuántica del núcleo de hidrógeno, demuestra la importancia de los ECN sobre estos sistemas. Sin embargo, esto también indica que no se logró alcanzar la convergencia con respecto al tamaño de la base nuclear. Ya que el orden de estos cambios es menor en $\approx 0.001\,\%$ de la energía total y $\approx 1\,\%$ de la energía de estabilización (tras incrementar la base nuclear de DZSPN a DZSPDN), se espera que los resultados varíen ligeramente de los encontrados cuando se logre la convergencia de la base nuclear

La distancia de enlace es determinada como un compromiso entre la energía de orden-cero (OMNE/HF), la energía de correlación electrónica y la energía de correlación núcleo-electrónica por reducir la energía total. Como la energía de estabilización es obtenida restando de la energía total del complejo, las energías de los constituyentes (aproximación supramolecular), no se espera una relación directa entre el tamaño de la base nuclear, la distancia de enlace y la energía de estabilización.

Se determinaron los efectos de isótopo H/D/T sobre las energías OMNE/MP2. Las distancias de enlace, las energías de disociación y las constantes de fuerza He−He, son mostradas en la tabla 4.7. De estos datos se observan cuatro tendencias claras sin tener en cuenta la base nuclear empleada. El

	5ZSP3DN	**DZSPDN**	**DZSPN**	**DZSN**
HeHHe$^+$				
R_{HeH}/a.u.	1.822	1.821	1.814	1.821
E_{tot}/Hartree	-5.839034	-5.838988	-5.838058	-5.835813
D_e^a/eV	-0.544(-0.565)	-0.550(-0.570)	-0.556(-0.574)	-0.562(-0.576)
k/ J· m^{-2}	120.81	122.21	129.18	125.21
HeDHe$^+$				
R_{HeD}/a.u.	1.803	1.803	1.798	1.803
E_{tot}/Hartree	-5.845009	-5.844973	-5.844373	-5.842748
D_e^a/eV	-0.541(-0.563)	-0.548(-0.568)	-0.552(-0.570)	-0.560(-0.574)
k/ J· m^{-2}	130.01	130.01	135.28	132.49
HeTHe$^+$				
R_{HeT}/a.u.	1.795	1.795	1.793	1.796
E_{tot}/Hartree	-5.847825	-5.847818	-5.847558	-5.846153
D_e^a/eV	-0.539(-0.562)	-0.541(-0.563)	-0.548(-0.567)	-0.559(-0.573)
k/ J· m^{-2}	132.89	134.54	136.33	134.59

[a] Valores con corrección de contrapeso (counterpoise CP) por error de superposición de bases en paréntesis se muestran las energías de estabilización sin corregir

[b] La energía de un cálculo convencional OM/MP2 6-311++G(d,p) para HeHHe^{+1} es -5.861998 Hartree

Tabla 4.7: Distancia de equilibrio, energía total y energía de estabilización para el HeHHe$^+$ y sus isotopólogos calculados a nivel de teoría OMNE/MP2, con base electrónica 6-311++G(d,p) y diferentes bases nucleares

incremento de la masa de hidrógeno lleva a: 1) una gradual reducción en la energía total OMNE/MP2, 2) una reducción en la energía de disociación, 3) el acortamiento de la distancia de enlace y 4) el gradual incremento de la constante de fuerza He−He. De nuevo la reducción de la energía total OMNE/MP2 se puede anticipar sabiendo que el método OMNE tiene en cuenta la energía cinética del núcleo de hidrógeno y que cuando se incrementa la masa del isótopo, menor energía cinética se adiciona a la energía total. La tendencias en la energía de disociación indican que un incremento de la masa de hidrógeno lleva a una desestabilización gradual del complejo. A primera vista estos resultados contradicen lo que se podría predecir inspeccionando únicamente las distancias de enlace. Lo químicos con frecuencia pensamos que la reducción en la distancias de enlace se puede interpretar como una mayor estabilidad del enlace. Sin embargo, este no siempre es el caso. El acortamiento de la distancia de enlace solo esta relacionado a un incremento en la constante de fuerza vibracional armónica. De este modo no hay necesariamente una relación directa entre el acortamiento del enlace y las energías de disociación. En efecto las últimas son dadas no solamente en términos de la estabilidad del complejo, sino también en términos de la estabilidad de los complejos.

Aún cuando las tendencias para las constantes de fuerza He−He y las distancias de enlace concuerdan unas con otras, no hay una relación directa entre las constantes de fuerza He−He y las tendencias entre las energías de disociación. En relación a esto, se debe anotar que las constantes de fuerza calculadas corresponden al estiramiento de los dos átomos de He, simétrico respecto al núcleo cuántico. De este modo, esta vibración corresponde al canal de disociación 2 He+H^+, en contraposición al canal HeH^++He que se empleó para calcular la energía de disociación.

4.2.5. Deslocalización nuclear

Los resultados presentados anteriormente sugieren que entre más ligero sea el isótopo de hidrógeno, más deslocalizado está el núcleo en el complejo. La anterior conclusión no puede sacarse únicamente de los resultados mostrados hasta ahora, de modo que para determinar la relación entre la masa del isótopo y la deslocalización nuclear, se realizaron tres cálculos OMNE/MP2 (5ZSP3DN) de punto sencillo para HeHHe$^+$, HeDHe$^+$ y HeTHe$^+$ y un cálculo convencional de energía OM/MP2, todos a la geometría

optimizada del $HeTHe^+$. El grado de deslocalización nuclear puede ser determinado empleando las magnitudes de los términos de energía asociados a núcleos cuánticos. En la tabla 4.8 se muestran las componentes de orden-cero para las energías V_{N-N} (correspondientes a los núcleos fijos), las energías de repulsión H−He (cuántica-clásica) V_{n-N}, la energía de repulsión electrónica V_{e-e} y la energía de atracción V_{n-e} (núcleo cuántico-electrón).

Es claro, como también se mostró en la sección anterior, que los núcleos localizados pueden generar mayores energías de repulsión nuclear que los más deslocalizados. La tabla 4.8 muestra que el incremento de la masa de hidrógeno produce un incremento en la energía de repulsión V_{n-N}. De este modo, se puede concluir que el isotopólogo más pesado del $HeHHe^+$ contiene el núcleo más localizado. Esta conclusión también es confirmada por la mayor energía de repulsión, generada por núcleos de hidrógeno puntuales, calculada mediante el método OM/MP2. También se nota que entre más masivo sea el núcleo de hidrógeno, mayor es la energía de atracción V_{n-e}. Así, se puede concluir que los núcleos más pesados atraen de manera más efectiva la densidad electrónica. En otras palabras los isótopos más pesados son más electronegativos, tal como se ha encontrado de manera experimental.[9]

Comp. de Energía	$HeHHe^+$	$HeDHe^+$	$HeTHe^+$	$HeHHe^{+a}$
T_n^b	0.011098	0.008305	0.006970	-
V_{N-N}^c	1.114040	1.114040	1.114040	1.114040
V_{n-N}^d	2.225455	2.226623	2.227025	2.228080
V_{e-e}	3.291478	3.292419	3.292838	3.294757
V_{n-e}^e	-2.458158	-2.471144	-2.477004	-2.504252

[a] Método OM convencional

[b] Energía cinética para el núcleo de hidrógeno

[c] Energía de repulsión entre núcleos fijos de helio

[d] Energía de repulsión entre núcleo fijo de helio y núcleo de hidrógeno

[e] Energía de atracción entre el núcleo de hidrógeno y electrones

Tabla 4.8: Componentes de energía de orden-cero calculadas a la distancia de equilibrio para el $HeTHe^+$ (1.795 a.u.)

Los resultados mostrados demuestran la importancia de incluir los ECN con el fin de dar una correcta descripción de sistemas débilmente enlazados. Es importante anotar que la elección exclusiva del núcleo de hidrógeno como partícula cuántica fue arbitraria ya que existen pequeñas diferencias de masa entre H,D,T y He. También es importante tener en cuenta que los cálculos realizados no alcanzaron la convergencia respecto a la base nuclear. Sin embargo, aún cuando aumentar el tamaño de la base nuclear puede tener un impacto importante en las geometrías de equilibrio, se espera que el impacto se pequeño sobre la energías de disociación.

CAPÍTULO 5

APLICACIONES DEL MÉTODO OMNE/HF Y OMNE/MP2: EFECTOS DE ISÓTOPO EN EL DÍMERO DE AGUA.

Los cálculos que se presentan a continuación se llevaron a cabo con la base electrónica 6-31++G(d,p). Del Bene[54] recomienda esta base como la mínima requerida para el estudio de sistemas enlazados por puentes de hidrógeno, a nivel de teoría MP2. Las bases nucleares empleadas fueron TZS1PN y DZSPN. Los cálculos se hicieron a los niveles de teoría OM/HF, OM/MP2(full), OMNE/HF y OMNE/MP2(full)*. Todos los cálculos se corrieron empleando el paquete de estructura núcleo-electrónica APMO, implementado en el desarrollo de este trabajo. A nivel OMNE los núcleos de hidrógeno se consideraron como partículas cuánticas al mismo nivel que los electrones, mientras los núcleos de oxígeno de trataron como cargas puntuales de carga +8.

Los cálculos a nivel de teoría HF, fueron realizados únicamente con propósitos comparativos, pues dada la importancia de los efectos de dispersión, transferencia de carga, polarización e intercambio en los agregados de agua,[87,88] el mínimo nivel de teoría que recomienda es MP2.[54]

Los cálculos de energía y geometría corresponden a los niveles de teoría mencionados, mientras el análisis de propiedades de la función de onda electrónica a nivel OMNE/MP2, como: dipolos, cargas, potencial electrostático moléculas (PEM), entre otras corresponden a la componente de orden-cero en la expansión perturbacional. Lo anterior se debe, a que actualmente no se cuenta con la implementación de la corrección de la función de onda MP2, ni con un método de localización de dicha función de onda, el cual permitiría realizar el análisis de la propiedades mencionadas. Las densidades electrónicas y el PEM se calcularon con la función de onda afectada por efectos cuánticos nucleares, utilizando el programa de estructura electrónica GAMESS.[64]

La energía de estabilización de los agregados de agua se cálculo empleando la aproximación supramolecular. Las geometrías optimizadas para el complejo fueron obtenidas mediante optimización convencional y mediante optimización sobre superficies de energía OMNE libres de BSSE, empleando el método de Simon y Duran,[2] el cual se codificó en el programa APMO. La convergencia en la optimización se fijo para valores de gradiente menores a $1x10^{-5}$ a.u. En el caso de optimizaciones convencionales (sin considerar el BSSE), las energías de estabilización fueron corregidas mediante el método de counterpoise de Boys y Bernadi.[89]

*Los cálculos OMNE/MP2 y OM/MP2 realizados, fueron cálculos MP2 completos (full), es decir no se desprecian excitaciones desde los orbitales de core.

5.1. Efectos de isótopo en la molécula de agua

Como se argumentó al inicio de este trabajo, el objetivo fundamental de implementar una metodología más allá de la aproximación de Born-Oppenheimer, es dar cuenta del efecto de isótopo en la geometría, la simetría, la estructura electrónica y la energía de estabilización de dímeros de agua. Antes de iniciar la discusión sobre los dímeros de agua se analizará el efecto de la masa y el movimiento nuclear sobre las propiedades geométricas y electrónicas de la molécula aislada. En la figura 5.1 se muestra una representación de molécula de agua y los parámetros geométricos de interés.

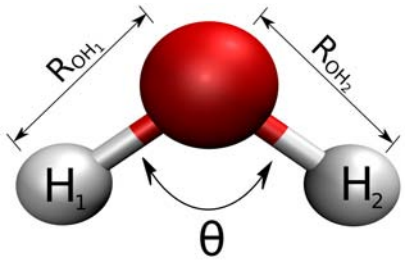

Figura 5.1: Representación de molécula de agua y definición de sus parámetros geométricos.

5.1.1. Efecto de la base nuclear

La tabla 5.1 muestra las energías y geometrías optimizadas para el molécula de agua y sus isotopólogos empleando las bases nucleares TZS1PN y DZSPN y la base electrónica 6-31++G(d,p). Dado el alto costo computacional de los cálculos OMNE usando APMO, no se realizó un estudio de convergencia de la base electrónica.

Un estudio preliminar a nivel OMNE/HF,[36] empleando la base nuclear 1s para los núcleos de hidrógeno, nos permitió obtener resultados cualitativamente correctos para las geometrías de un conjunto de sistemas moleculares. Sin embargo, la base 1s no es suficiente para describir correctamente la estructura nuclear de un sistema molecular. Un trabajo reciente[90] sobre el efecto geométrico de isótopo en complejos $[XO_3SO{-}H{-}OSO_3X]^-$ (X=H,K), realizado en nuestro grupo, muestra un ejemplo de lo anterior. En el presente estudio se eligieron las bases nucleares TZS1PN y DZSPNB. La base DZSPNB se considera mejor debido a la flexibilidad que posee en términos de componentes de momento angular no simétricas (dos funciones de momento angular uno). Las bases nucleares usadas permiten la descripción de la anarmonicidad en el puente de hidrógeno.[18,40,90]

En la tabla 5.1 se muestran los parámetros geométricos y la energía para la molécula de agua a nivel de teoría OMNE/HF. Los cambios en las distancias de enlace R_{OH}, ángulo y energía, son máximo 0.31 %,0.06 % y 1.54x10^{-4} % respectivamente, al pasar de la base TZS1PN a la DZSPN. Al nivel de teoría OMNE/MP2 los cambios son 0.29 % para la distancia R_{OH}, 0.28 % para el ángulo y 2.74x10^{-4} % para la energía, al cambiar entre las mismas bases. Los cambios pequeños observados para las bases usadas, evidencian la convergencia de la base nuclear para la base electrónica utilizada. En todos los casos las energías obtenidas con la base nuclear DZSPN son más negativos que los obtenidos con la base TZS1PN, lo que indica que desde el punto de vista variacional, la base DZSPN permite una mejor descripción del sistema.

5.1.2. Efecto de isótopo sobre las geometrías

Los datos experimentales reportados para las geometrías de los isotopólogos de la molécula de agua,[1] muestran disminuciones en la distancia de enlace R_{OH} de 0.0037 Å y en del ángulo de enlace de 0.15° cuando se cambia protio (H) por deuterio(D) en agua normal, estos cambios representan el 0.38 % y el 0.14 % para la distancia de enlace y el ángulo θ respectivamente. Los resultados de los cálculos a nivel

Molécula(H_1O_2)	**Método**	**Energía / a.u.**	R_{OH_1}/Å	R_{OH_2}/Å	θ/°
HOH	OMNE/HF [6-31++(d,p):TZS1PN]	-75.947138	0.9355	0.9355	107.538
HOD	OMNE/HF [6-31++(d,p):TZS1PN]	-75.958838	0.9396	0.9394	107.416
DOD	OMNE/HF [6-31++(d,p):TZS1PN]	-75.970485	0.9348	0.9348	107.355
HOH	OMNE/HF [6-31++(d,p):DZSPN]	-75.947252	0.9384	0.9384	107.477
HOD	OMNE/HF [6-31++(d,p):DZSPN]	-75.958939	0.9385	0.9375	107.423
DOD	OMNE/HF [6-31++(d,p):DZSPN]	-75.970602	0.9375	0.9375	107.292
HOH^{OM}	OM/HF [6-31++(d,p)]	–76.031309	0.9432	0.9432	107.093
HOH	OMNE/MP2 [6-31++(d,p):TZS1PN]	-76.157512	0.9511	0.9511	105.789
HOD	OMNE/MP2 [6-31++(d,p):TZS1PN]	-76.172831	0.9539	0.9525	105.849
DOD	OMNE/MP2 [6-31++(d,p):TZS1PN]	-76.178915	0.9512	0.9512	105.660
HOH	OMNE/MP2 [6-31++(d,p):DZSPN]	-76.157786	0.9488	0.9488	105.774
HOD	OMNE/MP2 [6-31++(d,p):DZSPN]	-76.173070	0.9511	0.9499	105.785
DOD	OMNE/MP2 [6-31++(d,p):DZSPN]	-76.179180	0.9486	0.9486	105.627
HOH	OM/MP2 [6-31++(d,p)]	-76.236209	0.9629	0.9629	105.391
HOH	exp[a]	-	0.9724	0.9724	104.50
HOH	exp[b]	-	0.9560	0.9560	105.10
DOD	exp[a]	-	0.9687	0.9687	104.35

[a] Geometrías promedio obtenidas para combinaciones de diferentes constantes de momento de inercia.[1]
[b] Geometría efectiva de equilibrio.[1]

Tabla 5.1: Geometrías y energías de equilibrio para molécula de agua a diferentes niveles de teoría

de teoría OMNE/HF muestran cambios de máximo de 0.001 Å en R_{OH} y 0.19° en el ángulo (estos valores son aproximadamente iguales para las dos bases nucleares). Al nivel OMNE/HF se observan las mismas tendencias experimentales de reducción en la distancia y el ángulo de enlace.

En la tabla 5.2 se registran los cambios de las geometrías calculadas respecto a los valores experimentales promedio y efectivos de la molécula de agua normal. La geometría promedio hace referencia a la obtenida de promediar parámetros geométricos para combinaciones de diferentes constantes momentos de inercia empleando varios isotopólogos. Mientras la geometría efectiva se determina únicamente para el isotopólogo en cuestión.[1]

La comparación de los parámetros geométricos calculados respecto a los valores experimentales de la tabla 5.1, se presenta en la tabla 5.2. En todos los casos, las mayores variaciones en distancias y ángulos respecto a los valores experimentales son para la base nuclear TZS1PN tanto a nivel HF como MP2; mientras las diferencias más bajas son para los cálculos de estructura electrónica OM. Si bien (desde el punto de vista de las geometrías encontradas para la molécula de agua), los cálculos mediante teoría OM parecen mejores, las diferencias pequeñas entre ángulos y distancias a nivel OM y OMNE, junto con la posibilidad la metodología OMNE de dar cuenta del efecto geométrico de isótopo, hace evidente el potencial del método OMNE.

Se encontró que incluir correlación inter-partículas mediante teoría de perturbaciones MP2, hace que las diferencias geométricas respecto a los valores experimentales sean menores a las obtenidas a nivel HF. En todos los casos la base nuclear DZSPN produce diferencias más bajas a nivel OMNE/MP2 respecto a la base TZS1PN.

Al observar la geometría de la molécula HOD, se encuentra que la distancia R_{OH} es 0.11 % y 0.15 % mayor respecto a la distancia R_{OD} a niveles de teoría OMNE/HF y OMNE/MP2 respectivamente, este resultado concuerda con el hecho experimental, que las distancias de enlace R_{OH} son mayores que las distancias R_{OD}.[6] La asimetría calculada entre las longitudes de enlace O−H y O−D, indica que la metodología OMNE es capaz de dar cuenta de cambios en la simetría entre moléculas homo-isotópicas y hetero-isotópicas. Para la molécula de agua normal se observa un cambio del grupo puntual C_{2v} al C_1, cuando se sustituye H por D (ver figura 5.2). Los mismos resultados no pueden obtenerse mediante métodos de estructura electrónica sin realizar correcciones posteriores.[25]

Un análisis de la geometría del HOD registrada en la tabla 5.1, muestra que para todos los casos excepto para el nivel de teoría OMNE/HF [6-31++G(d,p):DZSPN], las distancias R_{OH} y R_{OD}, son

Referencia	Base Nuclear	$\Delta R_{OH}/Å$	ΔR % relativo	$\Delta\theta/°$	$\Delta\theta$ % relativo
			HF		
H2O exp. promedio	TZS1PN	-0.0369	-3.79	3.038	2.91
	DZSPN	-0.0340	-3.50	2.977	2.85
	OM[a]	-0.0292	-3.00	2.593	2.48
D2O exp. promedio	TZS1PN	-0.0339	-3.50	3.005	2.88
	DZSPN	-0.0312	-3.22	2.942	2.82
	OM	-	-	-	-
H2O exp. efectivo	TZS1PN	-0.0205	-2.14	2.438	2.320
	DZSPN	-0.0176	-1.84	2.377	2.262
	OM	-0.0128	-1.34	1.993	1.896
			MP2		
H2O exp. promedio	TZS1PN	-0.0213	-2.19	1.289	1.23
	DZSPN	-0.0236	-2.43	1.274	1.22
	OM	-0.0095	-0.01	0.891	0.85
D2O exp. promedio	TZS1PN	-0.0175	-1.81	1.439	1.38
	DZSPN	-0.0201	-0.60	1.277	1.22
	OM	-	-	-	-
H2O exp. efectivo	TZS1PN	-0.0049	-0.51	0.689	0.656
	DZSPN	-0.0072	-0.75	0.674	0.641
	OM	0.0069	0.72	0.291	0.277

[a] Cálculo convencional de estructura electrónica

Tabla 5.2: Variaciones en parámetros geométricos respecto a valores experimentales.[1] Se uso la base electrónica 6-31++G(d,p)

mayores que las correspondientes distancias R_{OH} y R_{OD} en la molécula completamente protonada o completamente deuterada. Los únicos valores experimental reportados por Benedict[3] para la molécula de HOD son la distancia de enlace de 0.9571 Å y el ángulo de 104.529°. Aunque Benedict no especifica a cual enlace corresponde dicha longitud (OH o OD), una comparación con la distancia efectiva del enlace R_{OH} en la tabla 5.1, indica que dicha distancia es más larga para el caso asimétrico. A pesar que no se cuenta con la distancia efectiva para la molécula deuterada, la comparación parece ser un buen indicativo de los resultados obtenidos mediante la teoría OMNE. Una prueba adicional de lo anterior es el hecho que recientes estudios de difracción de rayos-x y difracción de neutrones, indican que la longitud del enlace OH es mayor que la de OD en la molécula de D_2O.[6] Sin embargo, se debe ser cuidadoso en las anteriores observaciones, ya que los valores de geometría reportados por Benedict y colaboradores[3] parecen diferir de resultados recientes para la molécula con deuterio o con protio.[1]

La desigualdad $R_{OH} > R_{OD}$ encontrada mediante el método OMNE puede comprenderse considerando la naturaleza anarmónica de la curva de potencial en la dirección O-H, donde el valor esperado de la distancia inter-nuclear para un núcleo ligero, es mayor que para uno de mayor masa, ya que el núcleo ligero tiene mayor EPC. Como el método OMNE tiene en cuenta la energía cinética nuclear, el efecto anterior es naturalmente tenido en cuenta en un cálculo OMNE.[40]

En la figura 5.2 se hace una representación gráfica de los resultados geométricos obtenidos para la molécula de agua a nivel de teoría OMNE/MP2, comparados con los resultados experimentales.

5.1.3. Efecto de isótopo sobre las energías totales

Un análisis de los datos de energía total para la molécula de agua, reportados en la tabla 5.1, indica que la molécula más ligera (H_2O) presenta la energía total menos negativa respecto a los isotopólogos de D_2O y HOD a cualquier nivel de teoría (OMNE/HF y OMNE/MP2), este resultado es consecuencia

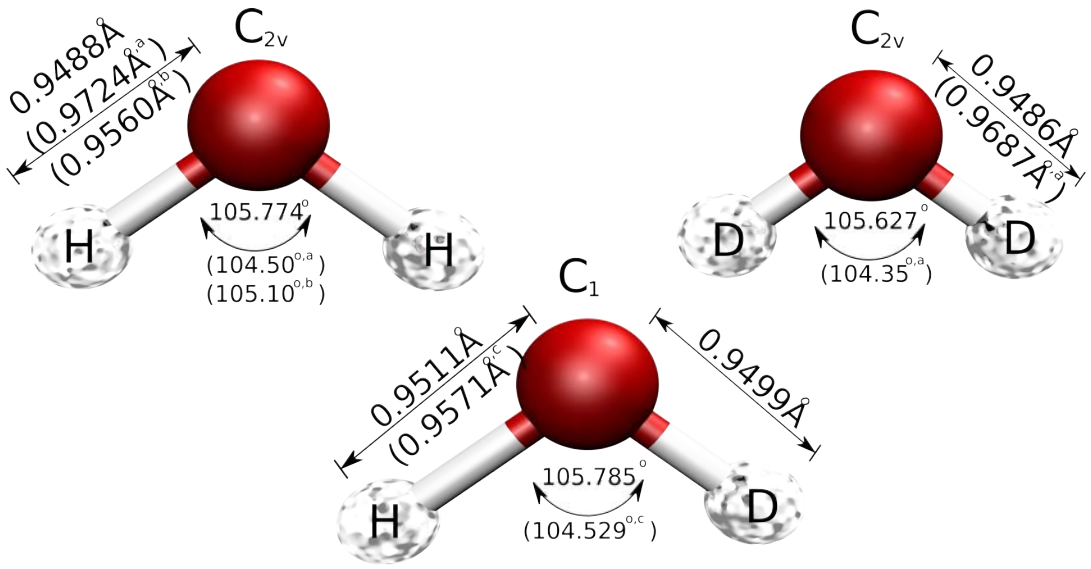

Figura 5.2: Parámetros geométricos obtenidos a nivel de teoría OMNE/MP2 [6-31++G(d,p):DZSPN] y comparación con valores experimentales: [a]Geometrías promedio,[1] [b]Geometría efectiva[1] y [c] Geometría para HOD.[3] La distancias de enlace han sido exageradas y los núcleos considerados como partículas cuánticas se representan como esferas distorsionadas

directa de la mayor energía cinética de los núcleos de protio. Por su parte la energía total para la molécula de agua calculada mediante los métodos convencionales OM/HF y OM/MP2 presenta la energía más negativa, este resultado esta en concordancia con el hecho que los cálculos convencionales de estructura electrónica corresponden al límite de masa infinita (ver capítulo 4). Los resultados de la energía total siguen la tendencia $E_{H_2O} > E_{HOD} > E_{D_2O} > E_{H_2O^{OM}}$, la cual esta de acuerdo con la tendencia $M_{H_2O} < M_{HOD} < M_{D_2O} < M^{\infty}_{H_2O^{OM}}$ para la masa molecular y con el hecho que la energía cinética de los núcleos ligeros es mayor que la de los más masivos.

5.1.4. Efecto de isótopo sobre la estructura electrónica

Los resultados que se muestran a continuación para las propiedades basadas en la función de onda electrónica, han sido calculados con la componente de orden-cero de la función de onda electrónica, obtenida de lo cálculos OMNE/MP2. También se reportan algunas propiedades de la función de onda electrónica al nivel OMNE/HF.

Efecto sobre cargas parciales

Un análisis de las cargas parciales mostradas en la tabla 5.3 indica que para todos los casos la carga negativa sobre el átomo de oxígeno sigue la tendencia $Q_{H_2O} > Q_{HOD} > Q_{D_2O} > Q_{H_2O^{OM}}$, esta tendencia es consecuencia del aumento de la electronegatividad de los isótopos de hidrógeno con el incremento de su masa como se ha comprobado tanto teórica[25,36,76,82,91] como experimentalmente.[9]

En el límite masa infinita (equivalente al cálculo de estructura electrónica convencional OM), se encuentra la menor carga sobre el oxígeno debido a la mayor electronegatividad de los núcleos de hidrógeno fijos, respecto a los isótopos cuánticos. Los mayores cambios observados al sustituir un núcleo de hidrógeno de masa infinita por un núcleo cuántico son 7.9 % para cargas de Mulliken y 4.9 % para cargas Löwdin.

Como era de esperar, en la molécula homo-isotópica H_2O, la carga sobre cada uno de los núcleos de

hidrógeno es igual; lo mismo sucede en el D_2O. Cuando se sustituye completamente protio por deuterio en H_2O, la carga de Mulliken sobre los núcleos de deuterio es aproximadamente 2.3 %(2.4 %) menor a nivel de teoría OMNE/MP2(OMNE/HF) que cuando se tenía la molécula de H_2O. Para las cargas de Löwdin, la reducción de carga en los núcleos de hidrógeno fue 1.8 %(2.0 %) al sustituir completamente protio por deuterio.

En relación a la molécula de agua hetero-isotópica (HOD), se encontró que existe una descompensación de carga sobre núcleo de deuterio respecto al de protio. Si se cambia un solo hidrógeno por deuterio en el H_2O, la carga sobre el protón no sustituido es prácticamente igual que en el H_2O, mientras la carga sobre el oxígeno se reduce en $\approx$ 1 %. Por su parte, el isótopo de deuterio presenta una carga menor en $\approx$ 2 % respecto al núcleo sustituido en el H_2O, esto es debido al mayor poder atractor de electrones del deuterio.[9]

Si se analizan los cambios en cargas de Mulliken entre H y D en el HOD, se tiene que el núcleo de protio es 2.0 % más positivo que el de deuterio, mientras que las cargas de Löwdin indican que el protio es 2.6 % más positivo. A primera vista las cargas Löwdin presentan un mejor comportamiento respecto a las de Mulliken, ya que en el caso de la molécula HOD el núcleo de deuterio tiene una menor competencia para atraer electrones que en el isotopólogo de D_2O; por lo que se espera que los cambios porcentuales de carga entre deuterio y protio dentro la misma molécula, sean mayores que los encontrados cuando se comparan los cambios de carga entre las moléculas H_2O y D_2O.

	Cargas de Mulliken			**Cargas de Löwdin**		
Sistema H_1OH_2	Q_{H_1}	Q_O	Q_{H_2}	Q_{H_1}	Q_O	Q_{H_2}
			HF			
HOH	0.3894	-0.7787	0.3894	0.2811	-0.5621	0.2811
HOD	0.3891	-0.7703	0.3811	0.2811	-0.5546	0.2735
DOD	0.3800	-0.7600	0.3800	0.2754	-0.5508	0.2754
HOH^{OM}	0.3584	-0.7167	0.3584	0.2674	-0.5347	0.2674
			MP2			
HOH	0.3884	-0.7769	0.3884	0.2867	-0.5734	0.2867
HOD	0.3888	-0.7698	0.3810	0.2881	-0.5687	0.2806
DOD	0.3794	-0.7588	0.3794	0.2815	-0.5630	0.2815
HOH^{OM}	0.3581	-0.7162	0.3581	0.2771	-0.5541	0.2771

Tabla 5.3: Cargas parciales de Mulliken y Löwdin a niveles de teoría OM/HF, OM/MP2, OMNE/HF y OMNE/MP2 empleando la base electrónica 6-31++G(d,p) y la base nuclear DZSPN. A nivel MP2 las cargas obtenidas son para la componente de orden-cero del la función de onda.

Efecto sobre el potencial electrostático molecular (PEM)

Una manera de analizar el efecto del movimiento nuclear sobre la estructura electrónica, puede realizarse observando el potencial electrostático molecular para los isotopólogos de la molécula de agua. En la figura 5.3 se muestra el PEM calculado sobre una superficie de isodensidad ρ =0.05 u.a. para las moléculas H_2O, HOD, D_2O. Dado que los cambios que se producen en geometrías y cargas tras la sustitución isotópica son pequeños, es difícil observar diferencias entre las superficies de los isotopólogos de agua en la figura 5.3. Una forma de analizar el efecto sobre el PEM es observando el potencial electrostático a lo largo de direcciones de interés. En la figura 5.4 se gráfico el PEM a lo largo de las direcciones de enlace y de las direcciones aproximadas de los pares libres.

Con el propósito de separar el efecto del movimiento nuclear del efecto geométrico sobre la estructura electrónica, se calculó el PEM de la componente de orden-cero de la función de onda electrónica OM/MP2 6-31++G(d,p) a las geometrías obtenidas a nivel OMNE/MP2 [6-31++G(d,p):DZSPN] (gráficas c-f en 5.4), si dichas PEM se comparan con la curvas a-c (obtenidas para las componentes de orden-cero de la función de onda), de un cálculo OMNE/MP2, se pueden encontrar diferencias entre

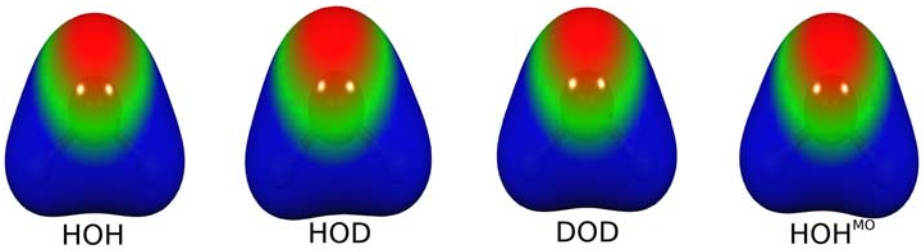

Figura 5.3: Cálculo del PEM para isotopólogos de agua sobre superficie de isodensidad ρ =0.05 u.a. y máximo valor de potencial 0.05 a.u.

las diferentes PEM. Una comparación de las gráficas b y e (ampliaciones de a y d en 5.4), evidencia que el efecto del movimiento y la masa nuclear produce corrimientos hacia la derecha de los mínimos de las PEM OM/MP2, lo que indica que la interacción de una carga puntual con la densidad electrónica sobre el núcleo de oxígeno se estabilizaría a distancias mayores que las que se obtienen con cálculos OM. La profundidad del mínimo en las PEM (OM/MP2) también se ve alterada al incluir efectos nucleares. En el caso de las moléculas homo-isotópicas el mínimo es menos profundo en 0.1 kcal mol^{-1} y 0.2 kcal mol^{-1} para el protio y el deuterio respectivamente, mientras que para la molécula HOD el mínimo es más profundo en 0.3 kcal mol^{-1}. Los anteriores cambios, aunque pequeños, son debidos al efecto nuclear sobre la estructura electrónica. El máximo cambio en el mínimo del PEM debido a cambios netamente geométricos es de aproximadamente 1 kcal mol^{-1} (debe recordarse que este cambio geométrico también es inducido por efectos de isótopo).

El PEM obtenido mediante el método OMNE siempre presenta un mínimo menos profundo respecto a las PEM obtenidas de un cálculo convencional OM, esto indica que en el límite de masa infinita las interacciones electrostáticas se sobrestiman.

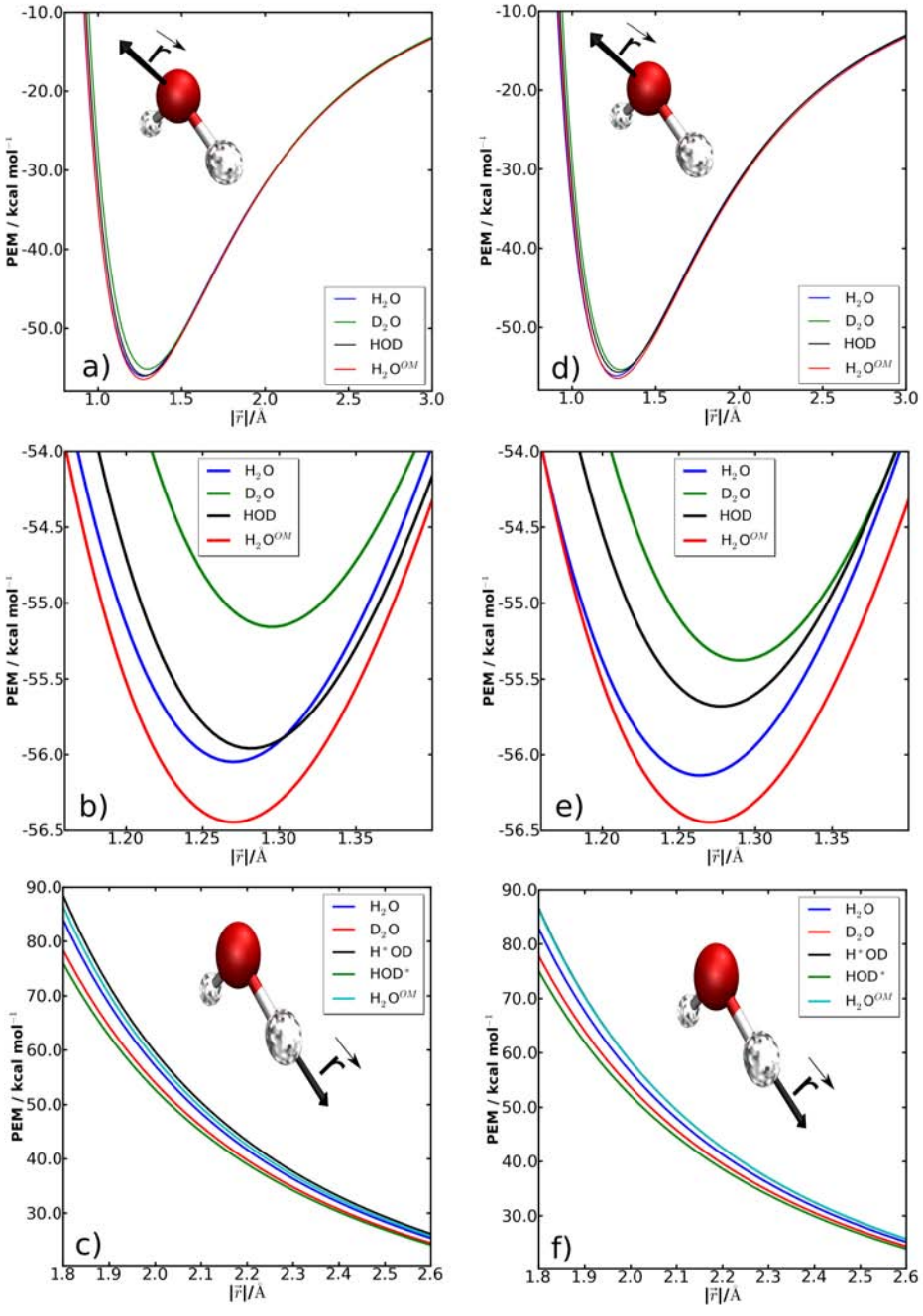

Figura 5.4: PEM a lo largo de las direcciones de enlace y de los pares libres, para la componente de orden-cero de una función de onda MP2 calculada mediante métodos OM/MP2 6-31++G(d,p) y OMNE/MP2 [6-31++G(d,p):DZSPN]. a-c corresponden a PEM de cálculos OMNE/MP2. d-f corresponde a PEM de cálculos OM/MP2, con geometrías de cálculos OMNE/MP2. b y e son ampliaciones de las curvas a y d respectivamente.

5.1.5. Funciones onda nucleares

La tabla 5.4 registra los valores y vectores propios de más baja energía para la función de onda nuclear. Un análisis de estas energías orbitales indica que tanto para molécula de H_2O como de D_2O, se tienen orbitales degenerados, siendo los orbitales para el deuterio más estables que los asociados núcleos de protio. Este resultado es correcto si se tiene en cuenta que la mayor masa de los núcleos de deuterio implica estados roto-vibracionales de más baja energía (como se obtendría en análisis vibracional convencional). La degeneración orbital en las moléculas homo-isotópicas H_2O y D_2O, es el resultado esperado si se tiene en cuenta la indistinguibilidad de los núcleos de hidrógeno en dichas moléculas. Si se analizan las componentes de cada orbital se encuentra que los orbitales se componen únicamente de las funciones base centradas sobre el núcleo de interés y fundamentalmente de funciones simétricas s. Los aportes de las funciones base p_y y p_z son de 10 % y 4 % respectivamente (la molécula se localiza en el plano y-z).

	HOH		**DOD**		**HOD**	
Componente	H_1=H	H_2=H	H_1=D	H_2=D	H_1=H	H_2=D
s_{H_1}	-0.375626	0.000000	0.354993	0.000000	0.406701	-
s_{H_1}	-0.611635	0.000000	0.632863	0.000000	0.586087	-
p_{x,H_1}	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	-
p_{y,H_1}	0.103216	0.000000	-0.070515	0.000000	-0.050891	-
p_{z,H_1}	0.042884	0.000000	-0.027904	0.000000	-0.068372	-
p_{x,H_1}	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	-
p_{y,H_1}	0.076170	0.000000	-0.099947	0.000000	-0.053654	-
p_{z,H_1}	0.032143	0.000000	-0.037725	0.000000	-0.058821	-
s_{H_2}	0.000000	0.375624	0.000000	0.354991	-	-0.393218
s_{H_2}	0.000000	0.611637	0.000000	0.632864	-	-0.600319
p_{x,H_2}	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	-	0.000000
p_{y,H_2}	0.000000	0.103218	0.000000	0.070516	-	-0.008225
p_{z,H_2}	0.000000	-0.042886	0.000000	-0.027904	-	-0.050140
p_{x,H_2}	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	-	0.000000
p_{y,H_2}	0.000000	0.076171	0.000000	0.099948	-	-0.001555
p_{z,H_2}	0.000000	-0.032143	0.000000	-0.037725	-	-0.099094
Energía/ Hartree	-0.91495	-0.91495	-0.93737	-0.93737	-0.91448	-0.93844

Tabla 5.4: Vectores y valores propios de más baja energía para función de onda nuclear de la molécula de agua obtenida mediante el método OMNE

5.2. Efectos de isótopo en el dímero de agua

Con el fin de reducir el esfuerzo computacional y teniendo en cuenta que para la molécula de agua el cambio en la energía total al pasar de la base TZS1PN a la DZSPN es de aproximadamente 2.5x10^{-4}Hartree (5x10^{-4} %), se decidió realizar los cálculos para el dímero con la base nuclear TZS1PN (esto reduce en 8 componentes la función de onda nuclear).

5.2.1. Efecto de isótopo sobre la geometría

Distancias: En las tablas 5.5 y 5.6 se presentan los resultados de geometría** para el dímero de agua y algunos de sus isotopólogos, obtenidos a nivel de teoría OMNE/HF y OMNE/MP2 con la

**A no ser que se indique lo contrario, las geometrías reportadas corresponden a optimizaciones convencionales.

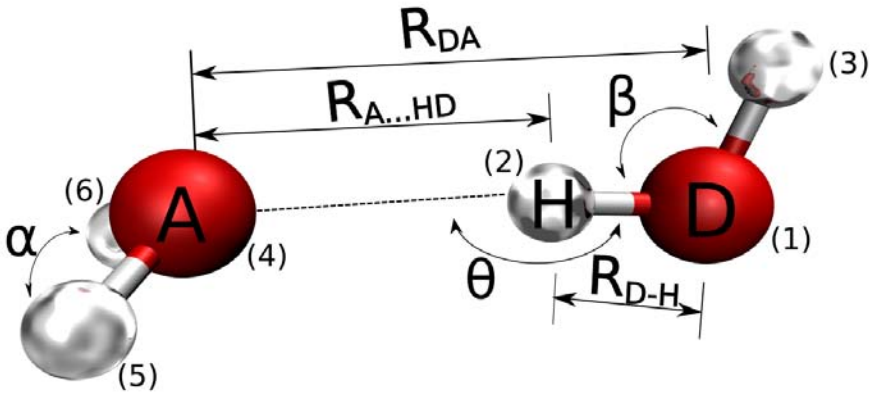

Figura 5.5: Estructura del dímero de agua y definición de parámetros geométricos. La molécula donora se marca como D y la aceptora como A. Los núcleos tratados como partículas cuánticas se representan como esferas distorsionadas.

[6-31++G(d,p):TZS1PN]. Una representación esquemática del sistema se presenta en la figura 5.5.

En las tablas 5.5 y 5.6 se observa que la distancia donor aceptor (R_{DA}) es 0.39 % y 0.29 % más corta en agua ligera que en agua pesada a nivel de teoría OMNE/HF y OMNE/MP2 respectivamente, mientras los cambios en la distancia del puente de hidrógeno $R_{O_A\cdots H}$ son 0.63 % y 0.46 % para cálculos OMNE/HF y OMNE/MP2 respectivamente. Los resultados anteriores indican que los cambios en R_{DA} son menores que en $R_{O_A\cdots H}$.

Tomando como referencia la distancia R_{DA} en el dímero $(H_2O)_2$ y comparándola con la misma distancia en los otros isotopólogos, se observa que el mayor cambio porcentual a nivel OMNE/HF es de 0.39 % y se da cuando se compara con el dímero de agua deuterada. En los otros casos los cambios son menores, siendo el más bajo de 0.04 % cuando se tiene el dímero $DOH\cdots OH_2$. A nivel de teoría OM/MP2 el mayor y menor cambio son de 0.29 % y 0.01 % de nuevo para los dímeros $(D_2O)_2$ y $DOH\cdots OH_2$. En todos los casos las variaciones porcentuales de R_{DA} respecto a la del dímero de agua normal, son siempre menores a nivel OMNE/MP2.

Soper y Benmore[6] reportan un aumento del 0.40 % en la distancia $R_{O_A\cdots H}$ del dímero $(D_2O)_2$ respecto a la de $(H_2O)_2$; este resultado concuerda bien con el obtenido a nivel de teoría OMNE/MP2. Para la distancia R_{DA}, no hay información experimental acerca del cambio entre los isotopólogos con H y D. Sin embargo, a partir de las funciones de distribución radial $g(r)$[6,20,92] para agua normal y ligera, se puede inferir que el cambio en R_{DA} debe ser pequeño en comparación con el cambio en $R_{O_A\cdots H}$.[6] Lo anterior también concuerda con nuestros resultados. Los cambios porcentuales indicados para $R_{O_A\cdots H}$ y R_{DA} no podrían obtenerse mediante cálculos de estructura electrónica convencional.

A nivel OMNE/HF la distancia $R_{O_A\cdots H}$ para el dímero de H_2O y para el de D_2O es 1.924 Å y 1.933 Å respectivamente. Estos valores son 15.3 % y 11.5 % mayores respecto a los valores experimentales[6] de 1.74 Å y 1.81 Å para el dímero de agua normal y el de agua deuterada. Por su parte, la distancia $R_{O_A\cdots H}$ (2.041 Å) obtenida a nivel de teoría OM/HF es 17.3 % mayor que la experimental. Lo anterior indica que el método OMNE/HF reduce en 2 % la discrepancia entre un cálculo OM/HF y el experimento. Un análisis similar al anterior pero a nivel de teoría OMNE/MP2 indica que la distancia $R_{O_A\cdots H}$ para el $(H_2O)_2$ (1.924 Å) y para el $(D_2O)_2$ (1.933 Å) es 10.6 % y 6.8 % mayor que la experimental para los mismos dímeros, mientras la distancia obtenida a nivel de teoría OM/MP2 es 11.5 % más larga para el $(H_2O)_2$. Las diferencias porcentuales encontradas al incluir correlación por medio del método MP2, indican una mejora en el acuerdo con el experimento a todos los niveles de teoría empleados, siendo mejor dicho acuerdo cuando se tienen en cuenta efectos de isótopo a través del método OMNE/MP2.

Al analizar la distancia $R_{O_A\cdots H}$ en los dímeros con mezclas de H/D, se encuentra que para todos los

Dímero	R_{DA}/Å	R_{H-O_D}/Å	$R_{O_A\cdots H}$/Å	α/°	β/°	θ/°
$HOH\cdots OH_2$	2.9487	0.9449	2.0056	107.813	107.546	175.608
$DOD\cdots OD_2$	2.9603	0.9435	2.0184	107.619	107.332	175.941
$HOH\cdots OH_2{}^{OM}$	2.9876	0.9474	2.0408	107.253	106.977	176.993
$HOH\cdots OH_2{}^{exp}$	2.952[18]	-	1.74[6]	-	-	-
$DOD\cdots OD_2{}^{exp}$	-	-	1.81[6]	-	-	-
Efecto de isótopo primario- Donor						
$HOD\cdots OH_2$	2.9562	0.9463	2.0113	107.831	107.358	176.307
$DOH\cdots OD_2$	2.9528	0.9472	2.0076	107.665	107.459	175.568
Efecto de isótopo secundario- Donor						
$DOH\cdots OH_2$	2.9474	0.9445	2.0047	107.834	107.471	175.662
$HOD\cdots OD_2$	2.9613	0.9429	2.0201	107.616	107.394	175.884
Efecto de isótopo secundario - Aceptor						
$HOH\cdots OD_2$	2.9541	0.9453	2.0106	107.665	107.553	175.657
$DOD\cdots OH_2$	2.9549	0.9423	2.0138	107.815	107.363	176.317

Tabla 5.5: Geometrías para isotopólogos del dímero de agua obtenidas a nivel de teoría OMNE/HF [6-31++G(d,p):TZS1PN]

casos y niveles de teoría (excepto para el sistema $DOD\cdots OH_2$ a nivel OMNE/MP2), que la distancia es mayor cuando el deuterio esta en la posición enlazante; esto concuerda con los resultados antes discutidos para el dímero completamente deuterado respecto al de agua normal.

La desigualdad $R_{O_A\cdots H}^{(D_2O)_2} > R_{O_A\cdots H}^{(H_2O)_2}$ puede entenderse teniendo en cuenta que el cambio en la distancia R_{DA} entre diferentes isotopólogos es pequeño (0.29 % a nivel OMNE/MP2 entre $(H_2O)_2$ y $(D_2O)_2$) y menor que $R_{O_A\cdots H}$, por tanto el cambio en $R_{O_A\cdots H}$ se puede asociar a propiedades locales de cada molécula en el dímero. De los resultados presentados en la sección anterior, para la molécula de agua aislada, se puede concluir que el aumento en $R_{O_A\cdots H}^{(D_2O)_2}$ respecto a $R_{O_A\cdots H}^{(H_2O)_2}$ es consecuencia de la disminución en la longitud del enlace R_{O-D} respecto a R_{O-H} en las moléculas aisladas.

Ángulos: Un análisis de los ángulos de enlace tanto en la molécula donora como aceptora de PH, indica que hay una reducción en el ángulo α y β (ver figura 5.5), cuando la masa total del complejo aumenta, estas tendencias son las mismas que las encontradas para la moléculas de agua aisladas, en las que $\measuredangle HOH > \measuredangle DOD$. La tendencia de reducción en los ángulos α y β del dímero de agua, es un indicativo de que los cambios geométricos en el dímero, se deben en gran medida a cambios geométricos locales de cada molécula en él. La misma conclusión han sido obtenida experimentalmente solo teniendo en cuenta cambios en distancias del enlace R_{O_D-H} y $R_{O_A\cdots H}$.[6]

Efecto geométrico primario y secundario: Los efectos de isótopo primario-donor*** H/D sobre la distancia $R_{O_A\cdots H}$, pueden obtenerse de los datos en las tablas 5.5 y 5.6. Si se compara el cambio en la longitud del PH cuando se sustituye el protón de la posición enlazante en el $(H_2O)_2$ por D, se observa un aumento del 0.25 % en $R_{O_A\cdots H}$ a nivel OMNE/HF y de 0.20 % a nivel OMNE/MP2. Cuando se sustituye D por H en el dímero $(D_2O)_2$, se produce una reducción en la distancia $R_{O_A\cdots H}$ de 0.25 % y 0.10 % para los niveles de teoría OMNE/HF y OMNE/MP2. Los cambios observados siguen la misma tendencia que la obtenida para los dímeros completamente protonados o deuterados.

Cuando se sustituye H por D en la molécula aceptora de PH**** en el dímero $(H_2O)_2$, se observa un incremento en la distancia de enlace del PH de 0.25 % y 0.23 % a niveles OMNE/HF y OMNE/MP2

***Se entiende como el debido a la sustitución del núcleo de hidrógeno directamente implicado en el PH. Este es opuesto al efecto de isótopo secundario-donor, que hace referencia al protón no enlazante de la molécula donora.

****Efecto de isótopo secundario-aceptor. La sustitución se realizó de forma simultánea sobre los dos núcleos de hidrógeno de la molécula aceptora.

Dímero	R_{DA}/Å	R_{H-O_D}/Å	$R_{O_A\cdots H}$/Å	$\alpha/^\circ$	$\beta/^\circ$	$\theta/^\circ$
$HOH\cdots OH_2$	2.8812	0.9604	1.9243	106.203	106.121	173.978
$DOD\cdots OD_2$	2.8895	0.9595	1.9331	106.010	105.895	174.334
$HOH\cdots OH_2{}^{OM}$	2.9065	0.9693	1.9397	105.646	105.513	175.000
$HOH\cdots OH_2{}^{exp}$	2.952[18]	-	1.74[6]	-	-	-
$DOD\cdots OD_2{}^{exp}$	-	-	1.81[6]	-	-	-
Efecto de isótopo primario- Donor						
$HOD\cdots OH_2$	2.8871	0.9604	1.9294	106.180	105.976	174.674
$DOH\cdots OD_2$	2.8867	0.9622	1.9280	106.021	106.065	174.036
Efecto de isótopo secundario- Donor						
$DOH\cdots OH_2$	2.8809	0.9606	1.9235	106.216	106.056	174.308
$HOD\cdots OD_2$	2.8891	0.9598	1.9324	106.014	105.974	174.397
Efecto de isótopo secundario - Aceptor						
$HOH\cdots OD_2$	2.8851	0.9600	1.9287	106.027	106.116	173.906
$DOD\cdots OH_2$	2.8851	0.9596	1.9283	106.191	105.872	174.614

Tabla 5.6: Geometrías de equilibrio para isotopólogos del dímero de agua nivel de teoría OMNE/MP2 [6-31++G(d,p):TZS1PNB]

respectivamente. Para la sustitución de D por H en la molécula aceptora del dímero $(D_2O)_2$, se encuentra una disminución de 0.23 % y 0.25 % para los métodos OMNE/HF y OMNE/MP2. Las tendencias encontradas pueden interpretarse en términos de la disponibilidad de densidad de electrónica sobre el oxígeno de la molécula aceptora, como se discute a continuación.

5.2.2. Efecto de isótopo en las cargas parciales

En la tabla 5.7 se muestran las cargas parciales de Mulliken y Löwdin sobre los oxígenos donor y aceptor de algunos isotopólogos deuterados del dímero de agua, a nivel de teoría OMNE/MP2 [6-31++G(d,p)]. En todos los casos las cargas de Mulliken son mayores de que las de Löwdin y las tendencias entre los valores de unas y otras son las mismas, por lo que una discusión de las tendencias de uno u otro tipo de carga es equivalente.

Al observar las cargas parciales sobre el oxígeno aceptor para todos los isotopólogos de la tabla 5.7, se encuentra que estas siempre son menores (en valor absoluto) que las cargas sobre el oxígeno de la molécula donora. Se encuentra que al igual que en la molécula aislada, la carga sobre cualquiera de los oxígenos (donor o aceptor) siempre es menor cuando se tiene su equivalente deuterada, por ejemplo: Q_{O_A} en la molécula donora sigue la tendencia DOD<HOD<HOH. El anterior resultado permite explicar el aumento en la distancia $R_{O_A\cdots H}$ del dímero $HOH\cdots OD_2$ respecto a la misma distancia en el dímero $DOD\cdots OH_2$, esta vez no en términos de la longitud del enlace OH de la molécula donora de PH, sino en términos de la disminución de la densidad de carga negativa de la molécula aceptora.

5.2.3. Efecto de isótopo sobre la energía

En las tablas 5.8 y 5.9 se muestran las energías totales y las energías de estabilización para el dímero de agua protonada y para algunos de sus isotopólogos. Al analizar la energía total de los diferentes isotopólogos, se encuentra que ésta sigue la tendencia $E_{tot}((H_2O)_2) > E_{tot}(HOD{-}OH_2) \approx E_{tot}(DOH{-}OH_2) > E(DOD{-}OH_2) \approx E_{tot}(HOH{-}OD_2) > E(HOD{-}OD_2) \approx E_{tot}(DOH{-}OD_2) > E_{tot}((D_2O)_2) > E_{tot}((H_2O)_2{}^{OM})$, tanto a nivel OMNE/HF como OMNE/MP2. Esta tendencia esta de acuerdo al peso molecular del complejo. La energía calculada a nivel OM toma el valor más bajo de energía, debido a que el caso OM corresponde al límite de masa infinita para los núcleos tratados como partículas cuánticas (protones). Lo anterior es de esperarse debido a que el método OMNE tiene en cuenta la energía cinética de los

Dímero	Cargas de Mulliken Q_{O_D}	Cargas de Mulliken Q_{O_A}	Cargas de Löwdin Q_{O_D}	Cargas de Löwdin Q_{O_A}
$HOH\cdots OH_2$	-0.8433	-0.8287	-0.6009	-0.5682
$DOD\cdots OD_2$	-0.8247	-0.8107	-0.5897	-0.5583
$HOD\cdots OH_2$	-0.8339	-0.8283	-0.5952	-0.5683
$DOH\cdots OD_2$	-0.8338	-0.8107	-0.5973	-0.5589
$DOH\cdots OH_2$	-0.8357	-0.8288	-0.5979	-0.5683
$HOD\cdots OD_2$	-0.8343	-0.8106	-0.5971	-0.5583
$HOH\cdots OD_2$	-0.8426	-0.8105	-0.6005	-0.5583
$DOD\cdots OH_2$	-0.8253	-0.8289	-0.5899	-0.5682

Tabla 5.7: Cargas parciales de Mulliken y Löwdin sobre los oxígenos donor y aceptor de isotopólogos del dímero de agua. La cargas están en unidades atómicas y corresponden a cálculos OMNE/MP2 [6-31++G(d,p):TZS1PN]

núcleos tratados cuánticamente.

Dímero	E_{tot}/Hartree	E_{estab} / kcal mol^{-1}
$HOH\cdots OH_2$	-151.903714	-5.48 (-5.92)
$DOD\cdots OD_2$	-151.949979	-5.25 (-5.65)
$HOH\cdots OH_2{}^{OM}$	-152.070627	-2.22 (-2.84)
$HOH\cdots OH_2{}^{exp.}$	-	-3.59±0.7 [5]
$DOH\cdots OH_2$	-151.915441	-5.51 (-5.94)
$HOD\cdots OH_2$	-151.915091	-5.30 (-5.72)
$DOH\cdots OD_2$	-151.938595	-5.43 (-5.82)
$HOD\cdots OD_2$	-151.938252	-5.21 (-5.60)
$HOH\cdots OD_2$	-151.926870	-5.39 (-5.80)
$DOD\cdots OH_2$	-151.926809	-5.32 (-5.76)

^{OM} La energía de estabilización incluye la contribución de EPC a nivel OM/HF (2.18 kcal/mol).

Tabla 5.8: Energías totales y energías de estabilización para isotopólogos del dímero de agua, obtenidas a nivel de teoría OMNE/HF [6-31++G(d,p):TZS1PN]. Entre paréntesis energías sin corrección por BSSE.

Al comparar las energías de estabilización para los diferentes isotopólogos, se encontró que las energías calculadas a nivel OMNE son aproximadamente 2 kcal/mol mayores que la experimentales. Se encontró que el dímero más estable es el de $(H_2O)_2$ tanto a nivel OMNE/HF como OMNE/MP2, y que los isotopólogos más estables son aquellos en los que el protio se encuentra en la posición enlazante. Este resultado es contrario a los otros estudios teóricos [10,21,22] y a trabajos experimentales [5] que indican que los dímeros más estables son aquellos en los que el deuterio, ocupa la posición enlazante en el PH.

5.2.4. Efectos de BSSE en la geometría y las energías de estabilización

En la tabla 5.6 se muestra que a nivel de teoría OMNE/MP2 la distancia R_{DA} difiere en ≈-0.07 Å del valor experimental. En otros estudios teóricos [14,63] realizados con métodos que también incluyen correlación como OM/MP2, DFT o CISD también se encuentra que la la distancia R_{DA} es menor que la experimental. En la tabla 5.10 se registran las distancias R_{DA} obtenidas a varios niveles de teoría de estructura electrónica convencional con correlación incluida. R_{DA} alcanza el valor máximo de 2.931 Å a nivel de teoría MP4SQD(full) [DP5++(d,p)]. [63] A nivel de teoría CISD [6-31$^+$(d)] [14] R_{DA} es 2.911 Å. La distancia experimental es de 2.952 Å después de correcciones de anarmonicidad (2.976 Å, antes

Dímero	E_{tot}/Hartree	E_{estab} / kcal mol^{-1}
$HOH\cdots OH_2$	-152.326505	-5.88 (-7.20)
$DOD\cdots OD_2$	-152.368795	-5.12 (-6.88)
$HOH\cdots OH_2{}^{OM}$	-152.482729	-2.19 (-3.91)
$HOH\cdots OH_2{}^{exp.}$	-	-3.59±0.7 [5]
$DOH\cdots OD_2$	-152.361188	-4.17 (-5.92)
$HOD\cdots OH_2$	-152.339035	-4.17 (-5.45)
$DOH\cdots OH_2$	-152.339273	-4.30 (-5.60)
$HOD\cdots OD_2$	-152.360785	-4.45 (-5.67)
$HOH\cdots OD_2$	-152.347774	-5.87 (-7.12)
$DOD\cdots OH_2$	-152.347586	-5.68 (-7.00)

^{OM} La energía de estabilización incluye la contribución de EPC a nivel OM/MP2 (2.56kcal/mol).

Tabla 5.9: Energía total y de estabilización para isotopólogos del dímero de agua obtenidas a nivel de teoría OMNE/MP2 [6-31++G(d,p):TZS1PNB]. En paréntesis las energías sin corrección por BSSE

de correcciones). [18] En la literatura [15,18,63] se argumenta que la distancia R_{DA}, calculada teóricamente mediante métodos OM correlacionados, es menor que la experimental debido a la incorrecta descripción de la anarmonicidad en los cálculos de estructura electrónica. El mismo resultado (de distancia más corta), se encontró al nivel de teoría OMNE/MP2, a pesar que el método OMNE tiene en cuenta efectos de anarmonicidad. [40,41,82] Lo anterior sugiere que la discrepancia en R_{DA} puede deberse a efectos adicionales a la anarmonicidad del potencial de la interacción por PH.

Nivel de teoría	$\mathbf{R}_{DA}$
MP2(full) [6-311++(2d,2p)] [14]	2.911
MP2(full) [6-311++G(3df,3p)]	2.908
MP2(full) [cc-pV6Z]	2.892
MP2(full) [aug-cc-pVQZ]	2.893
MP2(full) [aug-cc-pV5Z]	2.904
MP2(full) [cc-pCVTZ]	2.907
MP2(full) [cc-pCV5Z]	2.898
MP2(full) [DP5++(d,p)] [63]	2.906
MP4SQD(full) [DP5++(d,p)] [63]	2.931
DFT [B3PW91/DP5++(d,p)] [63]	2.878
DFT [B3LYP/DP5++(d,p)] [63]	2.880
CISD [6-31^{+}(d)] [14]	2.911

Tabla 5.10: Distancias donor-aceptor calculadas a diferentes niveles correlacionados de teoría OM.

Simon y Duran [2,63] han sugerido que la diferencia en la distancia R_{DA} calculada y experimental, puede deberse al error por superposición de bases en la superficie de potencial, para el dímero de agua. Para probar el argumento de Simon y Duran se implementó en APMO el método de optimización de geometría libre de BSSE. [2] Con el fin de mejorar la descripción del sistema, se decidió aumentar un poco las funciones base hasta ahora empleadas. Para los cálculos libres de BSSE se usó la base electrónica 6-311++(d,p) (con 12 funciones adicionales) y la nuclear DZSPN (con 8 funciones adicionales). Como actualmente, el costo computacional de los cálculos OMNE/MP2 con APMO, es elevado ($\approx$ 20 días por dímero) y se solo se quiso probar el argumento de Simon en la metodología OMNE; se optimizaron solamente los dímeros de agua normal y de agua deuterada a nivel de teoría OMNE/MP2. Estos cálculos permitieron tener en cuenta el efecto del BSSE en la optimización de los centros de las funciones base,

y en las posiciones de núcleos de oxígeno obtenidos con la metodología OMNE. En la tabla 5.11 se muestran los resultados.

En la tabla 5.11 se muestra que las tendencias en la distancia R_{DA} y $R_{O_D-H\cdots O_A}$ se siguen manteniendo respecto a nuestros cálculos previos (sin tener en cuenta el BSSE en la optimización), y por tanto coinciden con los resultados experimentales. La distancia teórica $R_{O_D-H\cdots O_A}$ para el $(H_2O)_2$ que más se acerca al valor experimental es al nivel OM/MP4SQD(full) [DP5++(d,p)][63] (2.931 Å) es 0.68 % menor que la experimental (2.952 Å). La distancia OMNE/MP2 (2.881 Å) reportada en la tabla 5.6 es 2.88 % menor que la experimental, mientras la distancia OMNE/MP2 sin BSSE (2.972 Å) es 0.68 % mayor que la experimental. Los resultados indican que tener en cuenta el BSSE en el método OMNE/MP2, produce una mejora considerable en el acuerdo de la distancia $R_{O_D-H\cdots O_A}$ con el valor experimental.

En la tabla 5.11 también se observa que las tendencias en estabilidad toman los valores correctos $|D_o^{(D_2O)_2}| > |D_o^{(H_2O)_2}|$, es decir, tal como se encuentra experimentalmente el dímero más estable es aquel en el que el núcleo más masivo ocupa la posición de puente.[5]

Los resultados de optimización libre de BSSE para los dímeros $(H_2O)_2$ y $(D_2O)_2$ podrían sugerir que los cálculos OMNE pueden brindar una correcta descripción de las interacciones por puente de hidrógeno, dando cuenta de los efectos geométricos de isótopo y de movimiento nuclear, en un solo cálculo de estructura núcleo-electrónica. Sin embargo para sacar una conclusión definitiva acerca de la idea anterior y extender la aplicación del método OMNE a agregados de agua de mayor tamaño, se deben calcular otros isotopólogos del dímero (por ejemplo los de la tabla 5.9), mediante el método OMNE/MP2 libre de BSSE.

Dímero	E_{tot}	D_o / kcal mol^{-1}	R_{DA}/Å	$R_{O_D-H\cdots O_A}$/Å
$HOH\cdots OH_2$	-152.442879	-1.25	2.9720	2.0375
$DOD\cdots OD_2$	-152.488113	-2.54	2.9833	2.0482
$HOH\cdots OH_2{}^{exp}$	-	-3.59±0.7[5]	2.952[18]	1.74
$DOD\cdots OD_2{}^{exp}$	-	-3.66±0.7[5]	-	1.81

Tabla 5.11: Energías de estabilización y distancias de PH calculadas mediante optimización libre de BSSE[2] a nivel de teoría OMNE/MP2 [6-311++G(d,p):DZSPN]

CONCLUSIONES

- Se logró implementar la metodología OMNE a nivel de teoría HF y MP2 en el paquete computacional APMO. APMO se diseño de manera que facilita la implementación de otros niveles de teoría como por ejemplo: CI, MCSCF o DFT, tanto en en la teoría de orbital molecular convencional como en la del orbital molecular núcleo-electrónico. La flexibilidad de APMO será de utilidad para estudios futuros que impliquen alto grado de exactitud, no de solo sistemas enlazados por puentes de hidrógeno, sino de otros en los cuales el efectos de isótopo o los efectos cuánticos nucleares sean importantes.
- Fue posible dar cuenta de los efectos geométricos de isótopo en la molécula de agua y en sus dímeros para algunas de sus variantes isotópicas. Aunque los cambios encontrados fueron pequeños, estos siguen de manera correcta los cambios hallados experimentalmente.
- De los resultados parciales obtenidos para algunos isotopólogos del dímero de agua, se logró establecer que la metodología OMNE/MP2 empleando la base electrónica 6-311++G(d,p) y la nuclear DZSPN, y realizando optimizaciones de centros de funciones nucleares y de las posiciones de los núcleos fijos libres de BSSE; es el mínimo nivel de teoría requerido para una correcta descripción de agregados de agua empleando en método OMNE.

BIBLIOGRAFÍA

[1] Cook, R. L.; De Lucia, F. C.; Helminger, P. *J. Mol. Spectrosc.* **1974**, *53*, 62–76.

[2] Simon, S.; Miquel, D. *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, 11024–11031.

[3] Benedict, W.; Gailar, N.; Plyler, E. K. *J. Chem. Phys.* **1956**, *24*, 1139–1165.

[4] Franks, F.; Water, P. *Water a Matrix of Life*; Royal Society of Cambridge, Cambridge., 2000.

[5] Curtiss, L.; Frurip, D.; Blnader, M. b. *J. Chem. Phys.* **1979**, *71*, 2703–27–11.

[6] Soper, A. K.; Benmore, C. *Phys. Rev. Lett.* **2008**, *101*, 065502.

[7] Bakhmutov, V. *Dihydrogen Bonds: Principles, Experiments, and Applications*; Wiley-InterScience, New Jersey., 2008.

[8] *IUPAC Compendium of Chemical Terminology - The Gold Book, [online]. Disponible en internet: http://goldbook.iupac.org. [Citado en Octubre de 2009]*; McNaught, A. D., Wilkinson, A., Eds.; Blackwell Scientific Publications.

[9] Meyer, W. L.; Lobo, A. P.; Ernstbrunner, E. E.; Giddings, M. R.; Hudec, J. *Tetrahedron Lett.* **1978**, *19*, 1771–1774.

[10] Scheiner, S. *Hydrogen Bonding*; Oxford University Press, New York., 1997.

[11] Marechal, Y. *The hydrogen Bond and the water Molecule*; Elsevier, Amsterdam., 2007.

[12] Keutsch, F.; Saykally, R. J. *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A.* **2001**, *11*, 10533–10540.

[13] Pugliano, N.; Saykally, R. *Science* **1992**, *275*, 1937–1940.

[14] Frish, M. J.; Del Bene, J. E.; Binkley, J. S.; Schaefer III, H. F. *J. Chem. Phys.* **1986**, *84*, 2279–2289.

[15] Duijneveldt-van, J.; Duijneveldt, v. F. *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 5019–5030.

[16] Scheiner, S. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1994**, *45*, 23–56.

[17] Dyke, T. R.; Mack, K. M.; Muenter, J. *J. Chem. Phys.* **1977**, *66*, 498–510.

[18] Odutola, J.; Dyke, T. *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 5062–5070.

[19] Bouteiller, Y.; Perchard, J. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *305*, 1–12.

[20] Tomberli, B.; Benmore, C.; Egelstaff, P.; Neuefeind, J.; Honkimaki, V. *J. Phys.: Condens. Matter* **2000**, *12*, 2597–2612.

[21] Slanina, Z. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **1988**, *122*, 153–160.

[22] Slanina, Z. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **1991**, *153*, 439–449.

[23] Aguirre, N. F. M.Sc. thesis, Universidad Nacional de Colombia, Sede Bogotá, 2008.

[24] Mohallem, J.; Rolim, F.; Gonçalves, C. P. *Mol. Phys.* **2001**, *99*, 87–90.

[25] Gonçalves, C. P.; Mohallem, J. R. *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *380*, 378–382.

[26] Gauss, J.; Tajti, A.; Kallay, M.; Stanton, J. F.; Szalay, P. G. *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 144111–144120.

[27] Hirata, S.; Miller, E. B.; Ohnishi, Y.-y.; Yagi, K. *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 12461–12469.

[28] Mielke, S. L.; Schwenke, D. W.; Schatz, G. C.; Garrett, B. C.; Peterson, K. A. *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 4479–4488.

[29] Born, M.; Oppenheimer, J. R. *Ann. Physik.* **1927**, *84*, 457–484.

[30] Handy, N.; Yamaguchi, Y.; Schaefer III, H. F. *J. Chem. Phys.* **1986**, *84*, 4481–4484.

[31] Tachikawa, M.; Osamura, Y. *Theor. Chem. Acc.* **2000**, *104*, 29–39.

[32] Nakai, H. *Int. J. Quantum Chem.* **2007**, *107*, 2849–2869.

[33] Tachiwaka, M. *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *360*, 494.

[34] Nakai, H. *Int. J. Quantum Chem.* **2002**, *56*, 511.

[35] Webb, S. P.; Iordanov, T.; Hammes-Schiffer, S. *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 511.

[36] González, S. A.; Aguirre, N. F.; Reyes, A. *Int. J. Quantum Chem.* **2008**, *108*, 1742–1749.

[37] González, S. A.; Aguirre, N. F.; Reyes, A. *Rev. Colomb. Quim.* **2008**, *37*, 93–103.

[38] González, S. A.; Reyes, A. *Rev. Colomb. Quim.* **2009**, *38*, 117–125.

[39] González, S. A.; Reyes, A. *Int. J. Quantum Chem.* **2010**, *110*, 689–696.

[40] Tachiwaka, M. *Mol. Phys.* **2002**, *100*, 881–901.

[41] Reyes, A.; Pak, M. V.; Hammes-Schiffer, S. *J. Chem. Phys.* **2005**, *123*, 064104.

[42] Udagawa, T.; Ishimoto, T.; Tokiwa, H.; Tachikawa, M.; Nagashima, U. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 7279–7285.

[43] Nakai, H.; Ikabata, Y.; Tsukamoto, Y.; Imamura, Y.; Miyamoto, K.; Hoshino, M. *Mol. Phys.* **2007**, *105*, 2649–2657.

[44] Auer, B.; Pak, M. V.; Hammes-Schiffer, S. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 5582–5588.

[45] Szabo, A.; Ostlund, N. *Modern quantum chemistry*; Dover Publications, Inc., New York., 1996.

[46] Tachiwaka, M. *Integr. Ferroelectr.* **2008**, *100*, 72–78.

[47] Tachikawa, M. *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *350*, 269 – 276.

[48] OpenMP, *The OpenMP API specification for parallel programming [Online]. Disponible en internet: http://openmp.org/wp/. [Citada en Mayo de 2010].*

[49] MPI, O. *Open Source High Performance Computing [Online]. Disponible en internet: http://www.open-mpi.org/. [Citada en Mayo de 2010].*

[50] Yamaguchi, Y.; Goddard, J.; Osamura, Y.; Schaefer, H. *A new dimension to quantum chemistry analytic derivative methods in ab initio molecular electronic structure theory*; Oxford University Press, New York., 1994.

[51] Obara, S.; Saika, A. *J. Chem. Phys.* **1987**, *84*, 3963–3974.

[52] Feynmann, R. P. *Phys. Rev.* **1939**, *56*, 340–343.

[53] Swalina, C.; Pak, M. V.; Hammes-Schiffer, S. *Chem. Phys. Lett.* **2005**, *404*, 394–399.

[54] Del Bene, J. E.; Jordan, M. J. T. *J. Mol. Struct.* **2001**, *573*, 11–23.

[55] Hoshino, M.; Nakai, H. *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 194110.

[56] Nakai, H.; Sodeyama, K. *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 1119–1127.

[57] Ishimoto, T.; Tachiwaka, M.; Nagashima, U. *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 144103.

[58] Møller, C.; Plesset, M. S. *Phys. Rev.* **1934**, *46*, 618–622.

[59] Helgaker, T.; Jørgensen, P.; Olsen, J. *Molecular Electronic-Structure Theory*; John Wiley & Sons, Ltd. Chichester., 2000.

[60] Campos, D. *Fundamentos de física atómica y molecular*; Editorial Universidad Nacional, Bogotá., 1997.

[61] Yamamoto, S.; Nagashima, U. *Comput. Phys. Commun.* **2005**, *166*, 58–65.

[62] Liu, B.; McLean, D. *J. Chem. Phys.* **1973**, *59*, 4557–4558.

[63] Simon, S.; Miquel, D. *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 1640–1643.

[64] Schmidt, M.; Baldridge, K.; Boatz, J.; Elbert, S.; Gordon, M.; Jensen, J.; Koseki, S.; Matsunaga, N.; Nguyen, K. A.; Su, S.; Windus, T.; Dupuis, M.; Montgomery, J. *J. Comput. Chem.* **1993**, *14*, 1347–1363.

[65] EXPAT, *XML parser library, [online]. Disponible en internet: http://expat.sourceforge.net/. [Citada en Mayo de 2010].*

[66] GSL, *GNU Scientific Library, [online]. Disponible en internet: http://www.gnu.org/software/gsl/. [Citado en Mayo de 2010].*

[67] Kendall, R.; Apra, E.; Bernholdt, D.; Bylaska, E.; Dupuis, M.; Fann, G.; Harrison, R.; Ju, J.; Nichols, J.; Nieplocha, J.; Straatsma, T.; Windus, T.; Wong, A. *Comput. Phys. Commun.* **2000**, *128*, 260–283.

[68] *González, S. APMO: Guia de usuario. Grupo de Química Teórica, Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Colombia, 2010.*

[69] Bader, R. F. *Atoms in Molecules: A quantum theory*; Oxford University Press, Oxford., 1990.

[70] Schaftenaar, G.; Noordik, J. H. *J. Comput. Aided Mol. Des.* **2000**, *14*, 123–134.

[71] Ortiz-Verno, I.; González, S. A.; Reyes, A. *Rev. Colomb. Quim.* **2009**, *38*, 143–150.

[72] Forero, N.; González, S. A.; Reyes, A. *Rev. Colomb. Quim.* **2009**, *38*, 135–141.

[73] Ditchfield, R.; Hehre, W.; Pople, J. *J. Chem. Phys.* **1971**, *54*, 724.

[74] Hariharan, P.; Pople, J. *Theor. Chim. Acta* **1973**, *28*, 213.

[75] Francl, M.; Pietro, W.; Hehre, W.; Binkley, J.; Gordon, D., M.S.and DeFrees; Pople, J. *J. Chem. Phys.* **1982**, *77*, 3654.

[76] Ishida, M.; Tachikawa, M.; Tokiwa, H.; Mori, K.; Ishii, A. *Surf. Sci.* **1999**, *438*, 47 – 57.

[77] Huber, K.; Herzberg, G. *Molecular Spectra and Molecular Structure*; Van Nostrand Reinhold, New York., 1979.

[78] Schmidt, M. W. et al. *GAMESS User's Guide*; 2007.

[79] Schutte, C. *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *353*, 389.

[80] Wolniewicz, L. *J. Chem. Phys.* **1965**, *43*, 1087.

[81] Kim, S.; Lee, J. *Bull. Kor. Chem. Soc.* **1995**, *16*, 1232.

[82] Tachikawa, M.; Mori, K.; Nakai, H.; Iguchi, K. *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *290*, 437 – 442.

[83] Adamson, P.; Duan, X.; Burggraf, L.; Pak, M.; Swalina, C.; Hammes-Schiffer, S. *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 1346.

[84] Panda, N.; Sathyamurthy, A. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 7125.

[85] Kim, S.; Lee, J. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 4413.

[86] Dykstra, C. *J. Mol. Struct.* **1983**, *103*, 131.

[87] Kitaura, K.; Morokuma, K. *Int. J. Quantum Chem.* **1976**, *10*, 325–340.

[88] Umeyama, H.; Morokuma, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 1316–1332.

[89] Boys, S. F.; Bernardi, F. *Mol. Phys.* **1970**, *19*, 553–566.

[90] Moncada, F.; González, S. A.; Reyes, A. *Mol. Phys.* **2010**, *en imprenta*, year.

[91] Bubin, S.; Leonarski, F.; Stanke, M.; Adamowicz, L. *J. Chem. Phys.* **2009**, *130*, 124120.

[92] Soper, A. K. *J. Phys.: Condens. Matter* **2007**, *19*, 335206.