



BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

**Facultad de Ciencias Químicas
Centro de Química-Instituto de Ciencias**

Posgrado en Ciencias Químicas

**ESTUDIO TEÓRICO
DEL ESPECTRO DE INVERSIÓN DEL NH₃**

Tesis presentada para obtener el título de:
Maestría en Ciencias Químicas en el área de Fisicoquímica

presenta:

Quim. Lucia Pancoatl Moyotl

Director:

Dr. Francisco Javier Meléndez Bustamante

Junio 2016

Agradecimientos

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por la beca otorgada para la realización de la Maestría en Ciencias Químicas y por la beca mixta para la realización de la estancia académica en la Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, ambas con el numero de becario 304792.



Así mismo agradezco a la Vicerrectoría de Investigación y Estudios de Posgrado de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla por los apoyos otorgados para la presentación de este trabajo en diversos congresos nacionales e internacionales y por la beca otorgada para la conclusión de este trabajo.



También deseo expresar mi agradecimiento al Dr. Francisco Javier Meléndez, director del proyecto, por sus aportaciones a mi formación profesional, así como a los demás integrantes del comité tutorial: Dra. María Eugenia Castro Sánchez, Dr. Ramsés Elías Ramírez Gutiérrez y Dr. Norberto Aquino Aquino.

De igual forma, agradezco a la comisión revisora, integrada por la Dra. Norma Angelica Caballero Concha, el Dr. Ramsés Elías Ramírez Gutiérrez, el Dr. Norberto Aquino Aquino y el Dr. Julio Manuel Hernández Pérez, por sus observaciones y comentarios, los cuales contribuyeron significativamente al enriquecimiento de la presente tesis.

En particular agradezco al Dr. Norberto por su valiosa asesoría a lo largo del proyecto y por su hospitalidad durante la estancia realizada en el departamento de Física de la Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa.



BUAP

A QUIEN CORRESPONDA:

Por este conducto la Comisión Revisora formada por el Dr. Julio Manuel Hernández Pérez, Dr. Norberto Aquino Aquino, Dra. Norma Angélica Caballero Concha y Dr. Ramsés Elías Ramírez Gutiérrez, informan haber leído y aprobado para su impresión, la tesis denominada **“Estudio teórico del espectro de inversión del amoniaco, NH_3 ”**, que presenta la alumna **Lucia Pancoatl Moyotl** con número de matrícula 214470187 para obtener el grado de Maestra en Ciencias Químicas.

Se extiende la presente a los veintinueve días del mes de abril del año dos mil dieciséis.

ATENTAMENTE

Dr. Julio Manuel Hernández Pérez

Dr. Norberto Aquino Aquino

Dra. Norma Angélica Caballero Concha

Dr. Ramsés Elías Ramírez Gutiérrez



Presentación en Congresos y Simposios

Este trabajo ha sido presentado en los siguientes congresos y simposios:

- **XIX Simposio Interno del Posgrado en Ciencias Químicas.** Puebla, Puebla; 2014.
- **X Congreso de la World Association of Theoretical and Computational Chemists.** Santiago, Chile; 2014.
- **XIII Reunión Mexicana de Físico Química Teórica.** Morelia, Michoacan; 2014.
- **Congreso de Químicos Teóricos de Expresión Latina.** Torino, Italia; 2015.
- **XX Simposio Interno del Posgrado en Ciencias Químicas.** Puebla, Puebla; 2015.
- **XIV Reunión Mexicana de Fisicoquímica Teórica.** Tonalá, Jalisco; 2015.

Resumen

El amoniaco es una molécula de gran interés en diversas áreas de la ciencia, en espectroscopia ha sido ampliamente estudiada dado su basto espectro de absorción. El presente trabajo se centra en el estudio del modo de inversión que presenta esta molécula, un movimiento impedido que da lugar a un efecto de tunelaje. Se provee una metodología para el cálculo de las frecuencias de tunelaje a partir del modelado del potencial de inversión en una dimensión dentro del marco de la química teórica, particularmente empleando los métodos B3LYP y CCSD(T), con los conjuntos base DGDZVP y cc-pVQZ. Se estudiaron también las frecuencias de inversión de uno de los isotopólogos simétricos del amoniaco, el ND₃, así como de la molécula de fosfina, PH₃. Los resultados obtenidos para el amoniaco están en gran concordancia con los reportes experimentales, mientras en el caso del ND₃ existe mayor discrepancia de los resultados. Respecto al PH₃, no existen reportes experimentales, pero las frecuencias de inversión se estimaron en varios ordenes de magnitud menos que las estimadas para el amoniaco, lo cual esta en concordancia con el hecho de que la barrera de inversión es mayor en la fosfina que en el amoniaco. A partir de la información derivada del estudio se concluye que la metodología desarrollada es adecuada para el estudio de modos de inversión simétricos, donde la masa reducida no varíe significativamente con el movimiento.

Palabras clave: amoniaco, potencial de inversión, frecuencias de tunelaje, masa reducida, métodos B3LYP y CCSD(T)

A mis padres

Índice General

Lista de Acrónimos	IX
Lista de Símbolos	X
Lista de Figuras	XII
Lista de Tablas	XVI
1 Introducción	1
2 Antecedentes	6
3 Justificación, Hipótesis y Objetivos	17
3.1 Justificación	17
3.2 Hipótesis	18
3.3 Objetivos	18
3.3.1 General	18
3.3.2 Particulares	18
4 Fundamentos Teóricos	19
4.1 Ecuación de Onda de Schrödinger	19
4.2 Método Variacional	21
4.3 Unidades Atómicas	25
4.4 Átomos Polieletrónicos	27
4.4.1 Determinante de Slater y Principio de Pauli	29
4.4.2 El Método del Campo Autoconsistente de Hartree-Fock	30
4.4.3 Correlación Electrónica	33
4.5 Estructura Electrónica Molecular	34

4.5.1	Aproximación de Born-Oppenheimer	34
4.5.2	El Método de Hartree-Fock para Moléculas	37
4.6	Métodos de Estructura Electrónica	40
4.6.1	Teoría de Perturbaciones Møller-Plesset	41
4.6.2	Interacción de Configuraciones	41
4.6.3	Teoría de Funcionales de la Densidad	42
4.6.4	Método de Clusters Acoplados	43
4.7	Conjuntos Base	46
4.7.1	Conjunto Base Mínimo	47
4.7.2	Conjunto Base Extendido	47
4.7.3	Bases CGTF	48
4.8	Superficie de Energía Potencial	49
4.9	Clasificación de Estados por Simetría	50
5	Metodología	51
5.1	Cálculo de la PES	51
5.2	Modelado del Potencial de Inversión	53
5.3	Cálculo de las Frecuencias de Inversión	54
5.4	Calculo del Amoniaco Deuterado y la Fosfina	60
6	Discusión de Resultados	61
6.1	Curva de Energía Potencial	61
6.2	Potencial de Inversión	69
6.3	Frecuencias de Inversión de Gran Amplitud	75
6.4	Tratamiento del Amoniaco Deuterado	80
6.5	Aplicación al Caso de Fosfina	85
7	Conclusiones	93
	Bibliografía	97

Lista de Acrónimos

PES	Superficie de Energía Potencial. pág. 49
TS	estado de transición. pág. 2
STO	orbitales tipo Slater. pág. 33
SCF	método del campo autoconsistente. pág. 31
B3LYP	funcional híbrido de tres parámetros de intercambio de Becke y correlación de Lee-Yang-Parr. pág. 43
HF	método Hartree Fock. pág. 30
CC	método de Cluster Acoplados. pág. 43
CCSDT	método de Cluster Acoplados simples dobles y triples. pág. 46
DFT	Teoría de Funcionales de la Densidad. pág. 40
MPn	Teoría de perturbaciones Møller-Plesset de orden n . pág. 41
cc-pVnZ	conjunto base consistente para correlación y polarización en la capa de valencia n -Zeta. pág. 49
aug-cc-pVnZ	conjunto base consistente para correlación y polarización en la capa de valencia n -Zeta aumentada con funciones difusas. pág. 49

Lista de Símbolos

ε	unidad de energía. pág. 56
μ	masa reducida. pág. 4
x	coordenada de inversión. pág. 2
x_e	coordenada de inversión en el equilibrio. pág. 2
H	barrera de inversión. pág. 2
ν_0	frecuencia fundamental. pág. 2
a_1	variable de inversión, definida como el ángulo formado entre los átomos X-N-H. pág. 52
β_e	ángulo de inversión en el equilibrio. pág. 5
Δ_0	desdoblamiento del estado fundamental. pág. 3
Δ_1	desdoblamiento del primer estado excitado. pág. 3

Lista de Figuras

1.1	Variables geométricas de interés, x y β , en el NH_3	2
1.2	Representación esquemática de la curva de energía potencial de doble pozo para la molécula de NH_3	3
2.1	Curva de energía potencial usada por Wall y Glocker ¹ para describir el doble mínimo en el amoníaco y sus especies deuteradas, correspondiente a la frecuencia paralela ν_3	7
2.2	Estructura fina del espectro de inversión del amoníaco a $T = 298 \text{ K}$ determinado por W. E. Good. ²	8
4.1	Representación de una superficie de potencial con máximos, mínimos y puntos de silla.	50
5.1	Matriz-Z y variable de inversión a_1 del NH_3	52
6.1	Curva de energía potencial para la inversión del NH_3 calculada con 10 diferentes métodos y el conjunto base cc-pVTZ.	63
6.2	Curva de energía potencial para la inversión del NH_3 calculada con 4 diferentes métodos y los conjuntos base cc-pVTZ y aug-cc-pVTZ.	64
6.3	Curva de energía potencial para la inversión del NH_3 calculada con 2 diferentes métodos y los conjuntos base DGDZVP y cc-pVQZ.	66
6.4	Geometría optimizada del NH_3 , a nivel B3LYP/DGDZVP y CCSD(T)/cc-pVQZ.	68
6.5	Curva de potencial para la inversión del NH_3 ajustada a una función polinomial de 4° grado. Se compara con la respectiva curva sin ajustar. Cálculos a nivel (a) B3LYP/DGDZVP y (b) y CCSD(T)/cc-pVQZ.	71

6.6	Curva de potencial para la inversión del NH_3 ajustada a una función polinomial de 12° grado. Se compara con la respectiva curva sin ajustar. Cálculos a nivel (a) B3LYP/DGDZVP y (b) y CCSD(T)/cc-pVQZ.	73
6.7	Geometría optimizada del PH_3 , a nivel B3LYP/DGDZVP y CCSD(T)/cc-pVQZ.	86
6.8	Curva de potencial para la inversión del PH_3 , ajustada a una función polinomial de 4° grado. Se compara con la respectiva curva sin ajustar. Cálculos a nivel (a) B3LYP/DGDZVP y (b) y CCSD(T)/cc-pVQZ.	88
6.9	Curva de potencial para la inversión del PH_3 , ajustada a una función polinomial de 12° grado. Se compara con la respectiva curva sin ajustar. Cálculos a nivel (a) B3LYP/DGDZVP y (b) y CCSD(T)/cc-pVQZ.	89

Lista de Tablas

2.1	Niveles de energía para el NH ₃ y el ND ₃ calculados por M. F. Manning. ³ . . .	7
2.2	Frecuencias de tunelaje, en s ⁻¹ , para compuestos del grupo 15 calculadas por R. S. Berry.	10
2.3	Constantes moleculares del amoniaco calculadas por Swalen e Ibers. ⁴	10
2.4	Niveles de energía del NH ₃ y ND ₃ calculados por Swalen e Ibers. Valores dados en cm ⁻¹	11
2.5	Energías vibracionales de NH ₃ , en cm ⁻¹ , calculadas por Bunker y colaboradores. ⁵	11
2.6	Energías de vibración a lo largo de la coordenada de inversión para el NH ₃ y ND ₃ , en cm ⁻¹ , calculados por Campoy y colaboradores.	12
2.7	Constantes moleculares del amoniaco calculadas por Aquino y colaboradores. ⁶	13
2.8	Espectro de vibración a lo largo de la coordenada de inversión para el NH ₃ , ND ₃ , NH ₂ D y NHD ₂ , en cm ⁻¹ , calculados por Aquino y colaboradores. ⁶ . . .	13
2.9	Desdoblamientos (o splitting) energéticos del estado fundamental y primer excitado para el NH ₃ , ND ₃ , NH ₂ D y NHD ₂ , en cm ⁻¹ , calculados por Aquino y colaboradores. ⁶	13
2.10	Niveles de inversión para especies isotópicas del amoniaco, en cm ⁻¹ , calculados a nivel CBS-QCI/CBS5 por Rush y Wiberg. ⁷	14
2.11	Energías de vibración a lo largo de la coordenada de inversión para el ¹⁴ NH ₃ , en cm ⁻¹ , calculados por Aquino y colaboradores ⁸ a nivel de teoría DFT. . . .	15
2.12	Niveles de inversión para el amoniaco, en cm ⁻¹ , calculados por Pesonen y colaboradores. ⁹	15
2.13	Niveles de inversión para el amoniaco, en cm ⁻¹ , basados en superficies de energía potencial IRC, calculados por Halpern y Glendening. ¹⁰	16

2.14	Niveles de inversión para el ND_3 , en cm^{-1} , basados en superficies de energía potencial IRC, calculados por Halpern y Glendening. ¹⁰	16
2.15	Ajuste de los niveles de energía de vibración de especies isotópicas del amoníaco calculados por D. K. Russell. ¹¹ Valores dados en cm^{-1}	16
5.1	Definición de la matriz-Z del amoníaco	52
6.1	Barrera de inversión, H , del NH_3 y diferencias, $H_{\text{teo}} - H_{\text{exp}}$, en cm^{-1} ; calculadas usando 10 diferentes métodos y el conjunto base cc-pVTZ.	63
6.2	Barrera de inversión, H , del NH_3 y diferencias $H_{\text{teo}} - H_{\text{exp}}$, en cm^{-1} , calculadas usando 4 diferentes métodos y los conjuntos base cc-pVTZ y aug-cc-pVTZ.	65
6.3	Barrera de inversión, H , del NH_3 y diferencias $H_{\text{teo}} - H_{\text{exp}}$, en cm^{-1} , calculadas usando 2 diferentes métodos y los conjuntos base DGDZVP y cc-pVQZ.	66
6.4	Parámetros geométricos optimizados a nivel B3LYP/DGDZVP y CCSD(T)/cc-pVQZ para el NH_3	68
6.5	Constantes moleculares del NH_3 a nivel B3LYP/DGDZVP y CCSD(T)/cc-pVQZ.	68
6.6	Coefficientes de ajuste para la curva de inversión del NH_3 , correspondientes a los diferentes polinomios considerados; $2n$ es el grado del polinomio.	70
6.7	Coordenada de inversión (x), energía relativa (E_{relat}), valores ajustados (E_{ajs}) y residuo ($E_{\text{ajs}} - E_{\text{relat}}$) del NH_3 para el ajuste a una función polinomial de 4° grado. Cálculos a nivel (a) B3LYP/DGDZVP y (b) CCSD(T)/cc-pVQZ.	72
6.8	Coordenada de inversión (x), energía relativa (E_{relat}), valores ajustados (E_{ajs}) y residuo ($E_{\text{ajs}} - E_{\text{relat}}$) del NH_3 para el ajuste a una función polinomial de 12° grado. Cálculos a nivel (a) B3LYP/DGDZVP y (b) CCSD(T)/cc-pVQZ.	74
6.9	Barrera de inversión, H , del NH_3 , ajustada a diferentes potenciales polinomiales. Cálculos a nivel B3LYP/DGDZVP y CCSD(T)/cc-pVQZ.	75
6.10	Valores propios asociados a los primeros niveles vibracionales del NH_3 , a lo largo de la coordenada de inversión, calculados a nivel B3LYP/DGDZVP y CCSD(T)/cc-pVQZ.	76
6.11	Unidad de energía, ε , y frecuencia fundamental de vibración, ν_0 , del NH_3 , para diferentes potenciales polinomiales. Cálculos a nivel B3LYP/DGDZVP y CCSD(T)/cc-pVQZ.	77
6.12	Frecuencias vibracionales del NH_3 , a lo largo de la coordenada de inversión, para diferentes potenciales polinomiales. Cálculos a nivel B3LYP/DGDZVP y CCSD(T)/cc-pVQZ.	78

6.13	Frecuencias de tunelaje del estado fundamental y primer excitado del NH_3 , expresadas en cm^{-1} , para diferentes potenciales polinomiales. Cálculos a nivel B3LYP/DGDZVP y CCSD(T)/cc-pVQZ.	78
6.14	Errores relativos en porcentaje, para las frecuencias de vibración del NH_3 calculadas a nivel B3LYP/DGDZVP y CCSD(T)/cc-pVQZ, con diferentes potenciales polinomiales.	79
6.15	Errores relativos en porcentaje para las frecuencias de tunelaje del NH_3 calculadas a nivel B3LYP/DGDZVP y CCSD(T)/cc-pVQZ, con diferentes potenciales polinomiales.	79
6.16	Valores propios asociados a los primeros niveles vibracionales del ND_3 , a lo largo de la coordenada de inversión, calculados a nivel B3LYP/DGDZVP y CCSD(T)/cc-pVQZ.	81
6.17	Unidad de energía, ε , y frecuencia fundamental de vibración, ν_0 , del ND_3 , para diferentes potenciales polinomiales. Cálculos a nivel B3LYP/DGDZVP y CCSD(T)/cc-pVQZ.	82
6.18	Frecuencias vibracionales del ND_3 , a lo largo de la coordenada de inversión, para diferentes potenciales polinomiales. Cálculos a nivel B3LYP/DGDZVP y CCSD(T)/cc-pVQZ.	83
6.19	Frecuencias de tunelaje del estado fundamental y primer excitado del ND_3 , expresadas en cm^{-1} , para diferentes potenciales polinomiales. Cálculos a nivel B3LYP/DGDZVP y CCSD(T)/cc-pVQZ.	83
6.20	Errores relativos en porcentaje, para las frecuencias de vibración del ND_3 calculadas a nivel B3LYP/DGDZVP y CCSD(T)/cc-pVQZ, con diferentes potenciales polinomiales.	84
6.21	Errores relativos en porcentaje, para las frecuencias de tunelaje del ND_3 calculadas a nivel B3LYP/DGDZVP y CCSD(T)/cc-pVQZ, con diferentes potenciales polinomiales.	84
6.22	Parámetros geométricos optimizados a nivel B3LYP/DGDZVP y CCSD(T)/cc-pVQZ para el PH_3	86
6.23	Constantes moleculares del PH_3 a nivel B3LYP/DGDZVP y CCSD(T)/cc-pVQZ.	86
6.24	Coefficientes de ajuste para la curva de inversión del PH_3 , correspondientes a los diferentes polinomios considerados; $2n$ es el grado del polinomio.	87
6.25	Barrera de inversión, H , del PH_3 , ajustada a diferentes potenciales polinomiales. Cálculos a nivel B3LYP/DGDZVP y CCSD(T)/cc-pVQZ.	90

6.26	Valores propios asociados a los primeros niveles vibracionales del PH ₃ , a lo largo de la coordenada de inversión, calculados a nivel B3LYP/DGDZVP y CCSD(T)/cc-pVQZ.	91
6.27	Unidad de energía, ε , y frecuencia fundamental de vibración, ν_0 , del PH ₃ , para diferentes potenciales polinomiales. Cálculos a nivel B3LYP/DGDZVP y CCSD(T)/cc-pVQZ.	91
6.28	Frecuencias vibracionales del PH ₃ , a lo largo de la coordenada de inversión, para diferentes potenciales polinomiales. Cálculos a nivel B3LYP/DGDZVP y CCSD(T)/cc-pVQZ.	92
6.29	Frecuencias de tunelaje del estado fundamental y primer excitado del PH ₃ , expresadas en cm ⁻¹ , para diferentes potenciales polinomiales. Cálculos a nivel B3LYP/DGDZVP y CCSD(T)/cc-pVQZ.	92

CAPÍTULO 1

Introducción

En la presente tesis se expone el trabajo de investigación desarrollado para obtener el grado de Maestría en Ciencias Químicas. A continuación se hace una introducción al trabajo y se da una breve descripción del contenido del mismo.

La aplicación de los principios de la mecánica cuántica al tratamiento de problemas de índole químico constituye el área conocida como química teórica y computacional^a. La química teórica ha mostrado ser eficaz en la resolución de problemas tales como la elucidación de mecanismos de reacción; análisis conformacionales, termoquímicos y de reactividad; caracterización espectroscópica de moléculas; desarrollo de nuevos materiales, fármacos y catalizadores; entre otros problemas de interés.

En el caso particular de la espectroscopia, la mecánica cuántica ha sido indispensable para el entendimiento y predicción de los fenómenos de interacción de la radiación electromagnética con la materia. La mecánica cuántica ha hecho posible, entre otras cosas, calcular frecuencias de transición teóricamente de modo que es posible asignar señales experimentales de manera certera, establecer reglas de selección para las diversas espectroscopias, calcular desdoblamientos de niveles energéticos, u obtener información estructural sobre las moléculas a través del cálculo de constantes espectroscópicas.

^aEn un sentido estricto existe una diferencia fundamental entre la química teórica y la química computacional; refiriéndose a la química teórica como el área bajo la cual se desarrollan los métodos, programas y algoritmos para la resolución de los problemas de índole químico, mientras la química computacional se refiere a la utilización de software computacional ya existente para la resolución de dichos problemas.¹² En cualquier caso se tiene en común el interés por la resolución de problemas químicos bajo los principios de la mecánica cuántica y comúnmente se interrelacionan de modo que en el presente trabajo se usará el término química teórica como un sinónimo de química computacional.

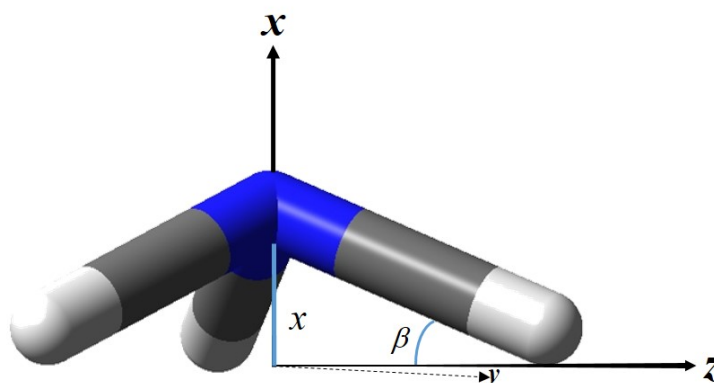


Figura 1.1: Variables geométricas de interés en el NH_3 . La coordenada de inversión, x , es la distancia perpendicular del átomo de nitrógeno al plano formado por los hidrógenos; en este caso dentro del plano y - z . El ángulo de inversión, β , está formado entre el enlace N-H y el plano de los hidrógenos. El eje y sale 70° hacia atrás del plano de la hoja mientras el eje z lo hace 20° hacia adelante.

Una molécula que ha sido objeto de numerosos estudios espectroscópicos y que sigue siendo de gran interés debido a su vasto espectro de absorción y a su utilidad como referencia o modelo en el desarrollo de nuevas metodologías de estudio, es el amoníaco.

El amoníaco presenta un interesante *efecto de tunelaje*^b debido a la inversión de su estructura. La inversión de la molécula corresponde al movimiento del átomo de nitrógeno respecto a la llamada coordenada de inversión, x ; esta coordenada provee una medida de la distancia entre el nitrógeno y el centro del plano formado por los átomos de hidrógeno (ver Figura 1.1). El átomo de nitrógeno se va acercando al plano de los hidrógenos hasta atravesarlo y pasar así al otro lado. La geometría de equilibrio corresponde a una pirámide trigonal, donde el nitrógeno se encuentra en la cúspide y los hidrógenos en los vértices de la base triangular, el valor de la coordenada de inversión en esta conformación de equilibrio se denota como x_e . El *estado de transición (TS)* para la inversión, corresponde a la conformación donde los cuatro átomos se encuentran dentro del mismo plano triangular, estando el átomo de nitrógeno en el centro y los hidrógenos en los vértices.

El potencial debido al movimiento de inversión no es un potencial armónico simple sino un potencial de doble pozo simétrico, tal como se representa en la Figura 1.2. Se puede observar que los mínimos de energía en cada pozo corresponden a conformaciones de equilibrio, mientras que la barrera de energía potencial, H , que separa a los dos mínimos está asociada a la conformación de transición planar.

^bEl término *efecto túnel* denota la penetración de una partícula en una región prohibida clásicamente o el paso de una partícula a través de una barrera de potencial cuya altura es superior a la energía de la partícula.¹³

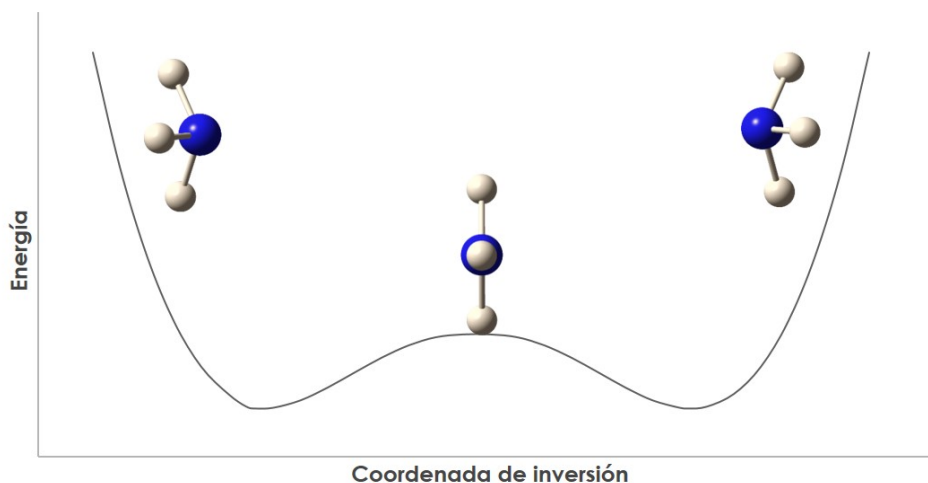


Figura 1.2: Representación esquemática de la curva de energía potencial de doble pozo para la molécula de NH_3 .

En este punto es importante distinguir dos movimientos de interés que ocurren en la molécula, uno es la inversión como tal de la molécula, que ya se ha descrito como ocurre y el otro movimiento es una oscilación o vibración de la molécula donde el nitrógeno se acerca al plano de los hidrógenos pero sin atravesarlo^c. El movimiento de oscilación es más rápido que el de inversión y ocurre varias veces antes de que se de la inversión de la molécula. Así se tienen que la molécula oscila durante cierto tiempo en uno de los pozos del potencial para luego invertir su estructura y pasar entonces al otro pozo de potencial donde continúa oscilando cierto número de veces para luego volverse a invertir. La frecuencia fundamental a la cual oscila la molécula en cada uno de los pozos se denota como ν_0 . Además, cada uno de los pozos corresponde a estados de vibración ya sean simétricos (+) o antisimétricos (-). Los niveles energéticos para estos estados se acercan en pares simétrico-antisimétrico.

Así, el espectro de vibración asociado al modo de inversión presenta señales dobles, un miembro del doblete corresponde a la transición a un estado simétrico y el otro a una transición a un estado antisimétrico, ambas desde el estado fundamental. La diferencia de energía entre los miembros de los dobletes, referida en ocasiones como *desdoblamiento* (o *splitting*) de los niveles energéticos, corresponde justamente a las *frecuencias de tunelaje* o *inversión* y se denomina así pues esta diferencia de energía equivale al paso de la molécula del pozo simétrico al antisimétrico. De manera que las frecuencias de tunelaje correspondientes al estado fundamental, Δ_0 y al primer excitado, Δ_1 , se calculan respectivamente

^cEste movimiento es uno de los seis modos normales de vibración que están presentes en la molécula.

como

$$\Delta_0 = |0^- - 0^+| \quad (1.1a)$$

$$\Delta_1 = |1^- - 1^+| \quad (1.1b)$$

donde 0^- y 1^- son frecuencias las vibracionales correspondientes a los estados antisimétricos y 0^+ y 1^+ las frecuencias de transición correspondientes a los estados simétricos.

A través del tiempo se han planteado diversas maneras de calcular las frecuencias de inversión, ya sea experimentalmente, empleando cálculos mecano-cuánticos, o a través de tratamientos semi-empíricos. Los principales trabajos que se han hecho al respecto se exponen en el Cap. 2.

Por su parte, el presente trabajo tiene como meta principal el cálculo del espectro de inversión del amoniaco, esto es, los desdoblamientos energéticos de los niveles vibracionales asociados al modo de inversión, dentro del marco de la química teórica. Esto se establece y delimita en el Cap. 3, donde se plantea la hipótesis de investigación y se definen los objetivos de estudio, así como la justificación del trabajo.

Los conceptos mecano-cuánticos necesarios para el desarrollo del trabajo se presentan en el Cap. 4.

En el Cap. 5 se detalla la metodología que se siguió para lograr los objetivos establecidos; en este punto vale mencionar que un aspecto importante en el cálculo de las frecuencias de inversión es la correcta descripción del potencial de inversión, así, es posible proponer diversas formas analíticas para dicho potencial, desde potenciales unidimensionales hasta potenciales en seis dimensiones que consideran todos los modos normales de vibración de la molécula, o incluso potenciales empíricos derivados de observaciones experimentales.

Otro aspecto importante, ahora durante la resolución del movimiento nuclear de inversión, es la consideración que se haga sobre la masa reducida, μ , de la molécula. En general, la masa reducida varía como una función de la coordenada de inversión, aunque la forma analítica como se exprese esta dependencia varía de un caso a otro, pudiendo aproximarse como una constante.

Si se considera que los átomos de hidrógeno forman un triángulo rígido, la coordenada de inversión se toma directamente como la distancia entre el nitrógeno y el plano del triángulo, de modo que si m_H es la masa de los hidrógenos y m_N la masa del nitrógeno, la masa reducida es

$$\mu = \frac{3m_H m_N}{3m_H + m_N} \quad (1.2)$$

Sin embargo, en la realidad los átomos de hidrógeno no forman un triángulo rígido du-

rante el movimiento de inversión, en cambio, los enlaces H-N-H varían con el movimiento; de modo que la coordenada de inversión se expresa como $x = R \sin \beta$, donde R es la distancia N-H y β es el ángulo formado entre el enlace N-H y el plano de los átomos de hidrógeno (ver Figura 1.1), en este caso la masa reducida viene dada según la expresión:

$$\mu = \frac{3m_H(m_N + 3m_H \sin^2 \beta)}{m_N + 3m_H} \quad (1.3)$$

Si la masa reducida no varía demasiado con respecto a β , como ocurre en el caso del amoníaco, es posible asumir que la masa reducida permanece constante en el valor de β correspondiente a la conformación de equilibrio, β_e .

A lo anterior se suma otro aspecto que enriquece más el estudio del espectro del amoníaco, la existencia de isotopólogos^d para esta molécula. Existen isotopólogos simétricos como el ND₃, ND₃ y ¹⁵NH₃ y otros asimétricos como el NHD₂ o el NH₂D, todas estas especies isotópicas exhiben diferentes frecuencias de inversión o tunelaje y su masa reducida varía de manera diferente. En el caso del NH₃, ND₃ y NT₃ Rush y Wiberg⁷ expresan la masa reducida como un polinomio en función de la coordenada y muestran como la variación de la masa reducida del NH₃ respecto a la coordenada de inversión es menor comparada con la variación que presenta el ND₃, mientras el NT₃ es la especie que mayor variación presenta de la masa reducida a lo largo de la coordenada de inversión.

Por último, con el fin de comprobar la aplicabilidad del modelo de estudio en especies distintas al amoníaco y sus isotopólogos, se implementó la metodología desarrollada al caso de la molécula de fosfina, PH₃.

La discusión de los resultados obtenidos para el amoníaco, la correspondiente especie isotópica triplemente deuterada y para la fosfina, así como las conclusiones derivadas del análisis de dichos resultados se exponen en los Capítulos 6 y 7 respectivamente.

^dEl término isotopólogo se refiere a una entidad molecular que difiere solo en su composición isotópica (número de sustituciones isotópicas)¹⁴

CAPÍTULO 2

Antecedentes

Numerosos estudios se han realizado en torno al fenómeno de inversión del amoniaco, tanto experimentales como teóricos y semiempíricos. Experimentalmente el espectro del amoniaco ha sido obtenido a diferentes longitudes de onda en las regiones de infrarrojo y microondas. Respecto a los estudios teóricos, en general, se puede observar que la mayor parte de los esfuerzos se han centrado en proponer una forma analítica para el potencial de inversión, resolver la ecuación de Schrödinger correspondiente a dicho potencial y subsecuentemente obtener los niveles de inversión. En algunos casos las funciones propuestas se ajustan a una serie de datos, bien sean experimentales, dando lugar a estudios semiempíricos, o bien datos calculados por medio de métodos de estructura electrónica, ab initio o DFT.

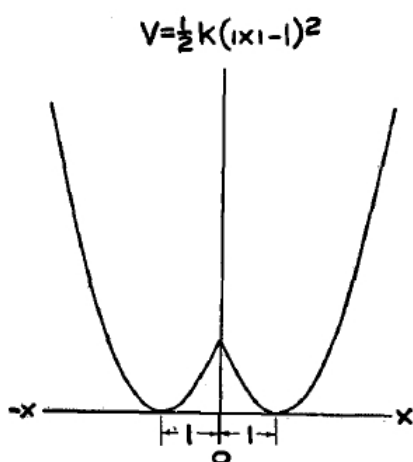
A continuación se hace un breve resumen sobre los principales estudios que se han realizado sobre la inversión del amoniaco y que sirven de antecedente al estudio que en esta tesis se expone.

En 1935 M. F. Manning³ calculó los niveles de energía para el NH_3 y el ND_3 empleando un potencial de la forma $V = -C \sinh^2 r/2\rho + D \sinh^4 r/2\rho$, mediante solución numérica de fracciones continuas. Los niveles de energía calculados por Manning se muestran en la Tabla 2.1. De igual manera Manning estimó una altura para la pirámide de amoniaco en el equilibrio de 0.37 \AA y una altura para la barrera de inversión de 2076 cm^{-1} .

Posteriormente Migeotte y Barker¹⁵ en 1936, realizaron un estudio experimental sobre especies deuteradas del amoniaco. En dicho estudio observaron las cuatro bandas fundamentales de vibración del ND_3 en la región de absorción infrarroja. En el caso de las vibra-

Tabla 2.1: Niveles de energía para el NH_3 y el ND_3 calculados por M. F. Manning.³

	NH_3	ND_3
0^s	0	0
0^a	0.83	< 0.2
1^s	935	746.0
1^a	961	748.5
2^s	1610	1379
2^a	1870	1434
3^s	2360	1852
3^a	2840	2140

**Figura 2.1:** Curva de energía potencial usada por Wall y Glockler¹ para describir el doble mínimo en el amoníaco y sus especies deuteradas, correspondiente a la frecuencia paralela ν_3 .

ciones paralelas los valores determinados por Migoette y Barker fueron, en cm^{-1} : $\nu_1 = 2420$ y $\nu_3 = 749.2, 745.8$, siendo esta última una banda doble como en el caso del amoníaco. Los valores observados para las bandas perpendiculares fueron, también en cm^{-1} : $\nu_2 = 2556$ y $\nu_4 = 1191.3$. Adicionalmente, este grupo determinó los momentos de inercia a partir de la estructura de la banda ν_3 y por comparación con el NH_3 . Los valores calculados por Migoette y Barker para los momentos de inercia son como siguen, $C = 8.985 \times 10^{-40} \text{ gcm}^2$ con respecto al eje de simetría, y $A = 5.397 \times 10^{-40} \text{ gcm}^2$ para cualquier eje perpendicular. A partir de los momentos de inercia calculados obtuvieron las dimensiones de la molécula, la altura de la pirámide resultó ser $0.360 \times 10^{-8} \text{ cm}$.

En 1937 Wall y Glockler¹ calcularon la separación de los dobletes para las frecuencias paralelas del amoníaco, a través de un desarrollo mecano-cuántico, usando un potencial aproximado de la forma $V = \frac{1}{2}k(|x| - l)^2$ considerando el pico en el medio de la curva como una perturbación al potencial verdadero (Figura 2.1). Los valores estimados por Wall y

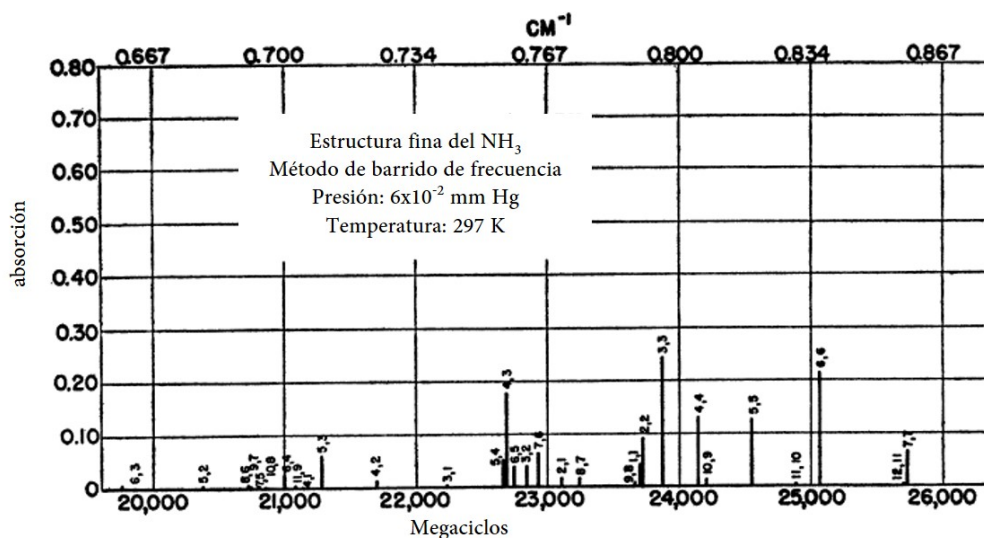


Figura 2.2: Estructura fina del espectro de inversión del amoníaco a $T = 298 \text{ K}$ determinado por W. E. Good.²

Glockler para los desdoblamientos fueron NH_2D (21), NHD_2 (11) y ND_3 (5.8 cm^{-1}). Adicionalmente, calcularon un valor para la altura de la barrera de inversión de 3317 cm^{-1} .

Los estudios experimentales continuaron en 1946 cuando William E. Good² publicó sus resultados sobre el espectro de inversión del amoníaco. Good realizó un barrido de frecuencia en la región de 0.8 cm^{-1} observando 30 líneas de la estructura fina del amoníaco determinando las correspondientes frecuencias e intensidades a dos diferentes temperaturas; además derivó una expresión empírica para las frecuencias en términos de sus números cuánticos rotacionales. El espectro obtenido por Good a 297 K se muestra en la Figura 2.2. En el mismo sentido Townes¹⁶ presenta en 1946 su trabajo sobre el espectro del amoníaco en la región cercana a una longitud de onda de 1.25 cm , las líneas de inversión observadas en esta región fueron resueltas, de manera que la frecuencia, forma e intensidad fueron medidas y correlacionadas con la teoría.

Para el año 1948 R. R. Newton y L. H. Thomas¹⁷ desarrollaron un método general para describir teóricamente movimientos moleculares de gran amplitud; empleando la llamada aproximación cero, en la cual todas las vibraciones excepto aquella correspondiente al doble mínimo se consideran rápidas, derivaron una ecuación de Sturm-Liouville en una variable. El método que desarrollaron fue aplicado al caso de la vibración simétrica de doble mínimo del amoníaco. De esta manera, Newton y Thomas calcularon los niveles de rotación-vibración evaluándolos como números característicos de la mencionada ecuación de Sturm-Liouville. Las frecuencias de absorción para el $^{14}\text{NH}_3$ y para el $^{15}\text{NH}_3$ y el espectro de rotación puro en el infrarrojo lejano también fueron calculados. De su estudio,

se derivan los siguientes valores para la barrera de inversión y altura de la pirámide en el amoníaco: 2225 cm^{-1} y $0.377 \times 10^{-8} \text{ cm}$, respectivamente.

Otro estudio experimental importante respecto al amoníaco fue el realizado por Weiss y Strandberg¹⁸ en 1951. Su trabajo consistió en medir el espectro de rotación-vibración de especies deuteradas del amoníaco en la región de 4000-Mc/sec a 8000-Mc/sec. Weiss y Strandberg lograron medir e identificar 50 líneas del NH_2D y NHD_2 a través del efecto Stark, así mismo, determinaron los desdoblamientos de inversión como sigue: 24000 Mc/sec para el NH_3 , 12000 Mc/sec para el NH_2D , 5000 Mc/sec para el NHD_2 y 2000 MC/sec para el ND_3 .

Hacia 1952 Costain y Sutherland¹⁹ desarrollaron un método para determinar las barreras de inversión del amoníaco y de dos moléculas más del tipo XY_3 , la fosfina y la arsina, a partir de las constantes de fuerza vibracionales. Para lograr su objetivo, Costain y Sutherland asumieron que la inversión del amoníaco se puede dar por un incremento gradual de la amplitud de la vibración de deformación simétrica, así las constantes de fuerza que controlan esta inversión pueden ser usadas para graficar un potencial parabólico de la forma $V = A(\Delta\alpha)^2$ en cualquier lado de la configuración planar de la molécula, el mismo razonamiento fue aplicado a la fosfina y la arsina. Con esto, lograron calcular la altura de la barrera de inversión para el amoníaco con un valor de 2070 cm^{-1} (5.9 kcal/mol), mientras para las barreras de inversión de la fosfina y la arsina calcularon valores de 6000 cm^{-1} (17.1 kcal/mol) y 11200 cm^{-1} (32.1 kcal/mol) respectivamente.

Berry²⁰ en 1960 presenta un método para derivar las frecuencias de tunelaje empleando la aproximación WKB y así poder correlacionar las frecuencias de tunelaje para miembros de series homólogas de moléculas. Este método fue aplicado a compuestos con elementos del grupo 15 de la tabla periódica. Para poder implementar la metodología que propone Berry los datos requeridos son la velocidad de tunelaje de uno de los miembros de las series y parámetros estructurales y frecuencias vibracionales para todos los miembros de interés. Berry usó, en su caso, al amoníaco como molécula de referencia (molécula cuya velocidad de tunelaje se conoce) y calculó las frecuencias de tunelaje del HD_3 , NF_3 , PH_3 y AsH_3 empleando dos diferentes potenciales aproximados, ya sea una función cuadrática cuadrática o una función coseno. Los valores para las frecuencias de tunelaje derivados de este estudio se presentan en la Tabla 2.2.

Ya en el año 1962 Swalen e Ibers⁴ llevaron a cabo un estudio teórico en el cual realizan un ajuste por mínimos cuadrados de los datos obtenidos por Benedict y Plyler²¹ para el NH_3 y ND_3 con una función potencial que corresponde a un oscilador armónico con barrera gaussiana a la cual añaden un término de anarmonicidad cuártica con el fin de analizar su efecto en los valores calculados; de modo que, o bien se tiene una función de cinco va-

Tabla 2.2: Frecuencias de tunelaje, en s^{-1} , para compuestos del grupo 15 calculadas por R. S. Berry.²⁰ Los valores superiores se obtuvieron considerando la base de la pirámide como un triángulo rígido y los inferiores considerando constante la distancia del átomo central a uno de los átomos en la base.

	aproximación cuadrática	aproximación coseno
ND ₃	1.84x10 ⁻⁹	1.43x10 ⁻⁹ 1.6x10 ⁻⁹
NF ₃	0.031 0.023	0.015 0.012
PH ₃	156 45.2	78.5 21.4
AsH ₃	0.130 0.020	5.9x10 ⁻² 1.5x10 ⁻³

Tabla 2.3: Constantes moleculares del amoniaco calculadas por Swalen e Ibers.⁴

	Solución de 4 variables	Solución de 5 variables
μ (g)	4.250x10 ⁻²⁴	4.251x10 ⁻²⁴
ν_0 (cm ⁻¹)	885.6±3.9	789.9
H (cm ⁻¹)	2022±12	2018
x_e (Å)	0.374±0.004	0.382

riables (la proporción de masas reducidas NH₃ a ND₃, el término armónico, la altura de la barrera, la altura de la pirámide y la anarmonicidad cuártica) o bien una función de solo 4 variables (cuando no incluyen la anarmonicidad cuártica). Los resultados que obtuvieron Swalen e Ibers se muestran en Tablas 2.3 y 2.4

Por su parte, Bunker y colaboradores⁵ publicaron en 1984 una investigación sobre las energías de rotación-vibración del HN₃ realizada a nivel teórico. En el estudio se reportan 54 puntos de la superficie de energía potencial del estado fundamental de la molécula de amoniaco, con energías arriba de 9700 cm⁻¹ en torno al equilibrio, calculados dentro del marco de la teoría de Interacción de Configuraciones. Para obtener los niveles de energía de rotación-vibración Bunker y colaboradores primero ajustan, a través de los datos calculados, una función potencial analítica de la forma $V_{inv} = K_1 h^2 + K_2 h^4 + K_3 h^6 + K_4 h^8$, donde h es la distancia perpendicular entre el átomo de nitrógeno y el plano formado por los átomos de hidrógeno, y las K_i son determinadas por el ajuste; posteriormente hacen uso de un llamado hamiltoniano inversor rígido para obtener los correspondientes valores propios. A continuación se presentan las energías calculadas por Bunker y colaboradores (Tabla 2.5).

En 1989 continuaron los estudios sobre la inversión del amoniaco, Campoy y colaboradores²² propusieron un método para resolver numéricamente la ecuación de Schrödinger con un potencial polinomial. Así, con el fin de implementar el método propuesto, Campoy

Tabla 2.4: Niveles de energía del NH_3 y ND_3 calculados por Swalen e Ibers. Valores dados en cm^{-1} .

	Solución de 4 variables		Solución de 5 variables	
	NH_3	ND_3	NH_3	ND_3
0^s	0	0	0	0
0^a	0.98	0.21	0.83	0.04
1^s	928	739	930	744
1^a	967	744	966	747
2^s	1601	1361	1596	1365
2^a	1884	1428	1882	1427
3^s	2387	1830	2385	1829
3^a	2893	2107	2897	2101
4^s	3450	2466	3464	2459

Tabla 2.5: Energías vibracionales de NH_3 , en cm^{-1} , calculadas por Bunker y colaboradores.⁵

ν_1	ν_2^+	ν_3^l	ν_4^l	Valores calculados
0	0^s	0^0	0^0	0.0
0	0^a	0^0	0^0	1.02
0	1^s	0^0	0^0	986.7
0	1^a	0^0	0^0	1032.3
0	2^s	0^0	0^0	1682.0
0	2^a	0^0	0^0	2011.06
1	0^s	0^0	0^0	3481.7
1	0^a	0^0	0^0	3483.8
0	0^s	1^1	0^0	3455.2
0	0^a	1^1	0^0	3455.8
0	0^s	0^0	1^1	1633.7
0	0^a	0^0	1^1	1635.1

Tabla 2.6: Energías de vibración a lo largo de la coordenada de inversión para el NH_3 y ND_3 , en cm^{-1} , calculados por Campoy y colaboradores.

	NH_3	ND_3
0^s	0	0
0^a	0.995	0.048
1^s	924.12	756.01
1^a	981.04	760.84
2^s	1559.57	1338.91
2^a	1931.34	1442.98
3^s	2473.40	1818.64
3^a	3065.91	2151.52

y colaboradores tomaron algunos puntos de la superficie calculada por el grupo de Bunker y obtuvieron un potencial polinomial de octavo grado para la inversión del amoniaco para el cual resolvieron la ecuación de Schrödinger correspondiente, empleando el método que desarrollaron. Los resultados derivados de su trabajo se muestran en Tabla 2.6.

A principios de la década de los 90 Schwerdtfeger y colaboradores²³ realizaron un estudio teórico ab initio sobre las barreras de inversión en las moléculas de NH_3 , PH_3 , AsH_3 , SbH_3 y BiH_3 . En primera instancia, Schwerdtfeger y colaboradores, llevaron a cabo una optimización de geometría a nivel de teoría Hartree-Fock y Møller-Plesset de segundo orden, para encontrar el mínimo de energía y el estado de transición correspondiente para cada molécula. Posteriormente, proponen un potencial de la forma $V(x) = (a + bx^2 + cx^4)e^{-dx^2}$ para el cual determinan los valores de los coeficientes de ajuste a , b , c y d a partir de las condiciones límite impuestas y finalmente realizan una integración numérica empleando el método de aproximación WKB para así obtener las frecuencias y velocidades de tunelaje. Entre los resultados que obtuvieron cabe mencionar, el calculo del desdoblamiento de la frecuencia ν_2 del estado vibracional fundamental ($0^+/0^-$) tanto para el NH_3 como para el ND_3 , obteniendo valores de 0.729 cm^{-1} y 0.041 cm^{-1} respectivamente, a nivel MP2; y el calculo de la barrera de inversión del amoniaco, estimada en 25.1 kJ/mol también a nivel MP2.

Continuando los esfuerzos por modelar el potencial de inversión para el amoniaco a partir de calculos de primeros principios, Aquino y colaboradores,⁶ en 1995, tomando los mismos datos que el grupo de Campoy en su trabajo de 1989, ajustan un potencial de inversión polinomial de cuarto grado para el cual resuelven la ecuación de Schrödinger, para así obtener el espectro de inversión del amoniaco y de tres especies isotópicas de este compuesto (a partir de la misma curva de energía potencial). En los cálculos realizados por Aquino y colaboradores emplean una aproximación de masa reducida constante, la cual se

Tabla 2.7: Constantes moleculares del amoniaco calculadas por Aquino y colaboradores.⁶

Valores estimados	
μ (g)	4.263×10^{-24}
ν_0 (cm^{-1})	790.3
H (cm^{-1})	1894.5
x_e (Å)	0.399
β_e	22°44'

Tabla 2.8: Espectro de vibración a lo largo de la coordenada de inversión para el NH_3 , ND_3 , NH_2D y NHD_2 , en cm^{-1} , calculados por Aquino y colaboradores.⁶

	NH_3	ND_3	NH_2D	NHD_2
0^s	0	0	0	0
0^a	0.969	0.047	0.342	0.133
1^s	928.92	757.55	854.16	799.17
1^a	981.46	761.91	877.32	809.58
2^s	1561.41	1344.31	1443.16	1379.14
2^a	1393.56	1438.90	1681.40	1536.35
3^s	2435.88	1811.33	2122	1930.49
3^a	2998.67	2127.62	2580.77	2313.36

define como $\mu = 3m(M + 3m \sin^2 \beta) / (M + 3m)$, donde m es la masa del átomo de hidrógeno, M la masa del respectivo isótopo de nitrógeno y β es el ángulo formado entre el enlace N-H y el plano formado por los átomos de hidrógeno (en la conformación de equilibrio); β es determinado por interpolación de los datos de energía potencial usados. Las constantes moleculares del amoniaco, los espectros de inversión y desdoblamientos del estado fundamental y primer excitado para las moléculas de NH_3 , ND_3 , NH_2D y NHD_2 determinados por el grupo de Aquino se presentan a partir de las Tablas 2.7 a 2.9.

A comienzos de 1997 Rush y Wiberg⁷ publicaron los resultados de su estudio sobre el modo de inversión del amoniaco. En dicho trabajo, se emplean métodos post-Hartree-Fock para calcular la superficie de energía potencial para el modo de inversión en el amoniaco. Subsecuentemente, a través de la resolución numérica de la ecuación de Schrödinger unidimensional obtuvieron los niveles de energía para diferentes especies isotópicas del amo-

Tabla 2.9: Desdoblamientos (o splitting) energéticos del estado fundamental y primer excitado para el NH_3 , ND_3 , NH_2D y NHD_2 , en cm^{-1} , calculados por Aquino y colaboradores.⁶

	NH_3	NH_2D	NHD_2	ND_3
Δ_1	0.969	0.342	0.133	0.047
Δ_1	52.54	23.16	10.41	4.36

Tabla 2.10: Niveles de inversión para especies isotópicas del amoniaco, en cm^{-1} , calculados a nivel CBS-QCI/CBS5 por Rush y Wiberg.⁷

	$^{14}\text{NH}_3$	$^{15}\text{NH}_3$	$^{14}\text{ND}_3$	$^{15}\text{ND}_3$	$^{14}\text{NT}_3$	$^{15}\text{NT}_3$
ZEP	498.11	495.84	379.26	376.48	328.43	325.15
0^s	0	0	0	0	0	0
0^a	0.99	0.94	0.06	0.05	0.01	0.01
1^s	905.50	902.45	726.15	720.95	637.12	631.00
1^a	946.84	942.24	729.86	724.33	637.88	631.65
2^s	1553.20	1548.10	1327.58	1321.01	1205.73	1196.25
2^a	1852.91	1842.46	1399.37	1388.41	1226.66	1214.93
3^s	2353.99	2340.04	1790.35	1778.47	1625.86	1615.56
3^a	2869.27	2050.76	2067.56	2048.55	1782.25	1763.29
4^s	3439.37	3416.46	2437.30	2413.56	2087.05	2064.33
4^a	4046.53	4019.06	2825.38	2796.10	2382.78	2353.27
5^s	4687.78	4655.65	3243.06	3208.37	2714.21	2678.94

niaco. Cabe mencionar que en este caso Rush y Wiberg emplean una masa reducida que está en función de la coordenada de inversión q : $\mu(q) = \mu_0 + \mu_1 q^2 + \mu_3 q^6 + \mu_4 q^8$. Así, entre otros resultados se debe destacar el cálculo de los niveles de energía de vibración para el $^{14}\text{NH}_3$, $^{15}\text{NH}_3$, $^{14}\text{ND}_3$, $^{15}\text{ND}_3$, $^{14}\text{NT}_3$ y $^{15}\text{NT}_3$, cuyos valores se reportan en la Tabla 2.10.

En 1998, continuando sus estudios sobre la inversión del amoniaco, Aquino en colaboración con Campoy y Yee-Madeira⁸ proponen modelar el potencial de inversión a lo largo de la coordenada de inversión por ajuste a una función polinomial de los datos calculados dentro del marco de la Teoría de Funcionales de la Densidad y posterior resolución de la correspondiente ecuación de Schrödinger; en contraste con los estudios previamente realizados que emplean cálculos de estructura electrónica de primeros principios. Aquino y colaboradores muestran que los métodos DFT también resultan ser adecuados para el estudio de los niveles de inversión en el amoniaco (Tabla 2.11). Los valores de las energías se obtuvieron por evaluación recursiva de la ecuación de Schrödinger, aumentando el grado del polinomio en cada paso hasta obtener convergencia de los valores estimados. Además, en esta ocasión emplean una aproximación diferente para la masa reducida, en la cual se expresa la dependencia que tiene ésta con la coordenada de inversión según la ecuación $\mu = \mu_0 + \frac{3mx^2}{r_0^2 - x^2}$. Aquino y colaboradores estiman una barrera de inversión en el amoniaco de 2013.5 cm^{-1} y valores en el equilibrio para la coordenada de inversión y para el ángulo β de 0.3854 \AA y $22^\circ 13'$ respectivamente.

Ya en el año 2001 Pesonen y colaboradores⁹ proponen una alternativa para el cálculo de los niveles de inversión en el amoniaco. Para ello, definen una nueva coordenada de inversión en función de ángulos de valencia, la cual usan para llevar a cabo un cálculo en

Tabla 2.11: Energías de vibración a lo largo de la coordenada de inversión para el $^{14}\text{NH}_3$, en cm^{-1} , calculados por Aquino y colaboradores⁸ a nivel de teoría DFT.

Valores estimados	
0^s	0
0^a	0.837
1^s	931.72
1^a	968.67
2^s	1596.76
2^a	1885.33
3^s	2389.14
3^a	2902.99

Tabla 2.12: Niveles de inversión para el amoniaco, en cm^{-1} , calculados por Pesonen y colaboradores.⁹

	B3LYP/DZVP	CCSD(T)/aug-cc-pVTZ	CCSD(T)/cc-pVQZ	CCSD(T)/aug-cc-pVQZ
0^s	0	0	0	0
0^a	0.74	0.79	0.62	0.96
1^s	959.72	936.01	960.66	922.92
1^a	994.39	971.23	990.37	964.74
2^s	1650.00	1606.52	1652.58	1577.97
2^a	1941.24	1889.58	1918.60	1882.32
3^s	2455.60	2394.76	2427.48	2387.96
3^a	2987.68	2907.65	2937.04	2909.76
4^s	3573.99	3477.95	3507.42	3485.55
4^a	4196.56	4080.17	4110.81	4093.93

dos dimensiones que incluye el estiramiento totalmente simétrico y el modo de inversión. Pesonen y colaboradores prueban una variedad niveles de teoría con el fin de hallar aquel que mejor describa el sistema. Consideran los métodos B3LYP y CCSD(T) y los conjuntos base de Dunning, doble, triple y cuádruple zeta, así como las correspondientes versiones aumentadas. Así, una vez determinado el mejor nivel de teoría obtienen una superficie de energía potencial en dos dimensiones. Los correspondientes valores propios son calculados variacionalmente usando como conjunto base un oscilador de Morse para el estiramiento y un conjunto base armónico para la inversión. Los niveles de inversión para el amoniaco calculados por Pesonen y colaboradores empleando la PES bidimensional se muestran en la Tabla 2.12.

Halpern y Glendening¹⁰ en 2001 llevaron a cabo cálculos IRC (coordenada intrínseca de reacción) para el movimiento de inversión/flexión en el estado fundamental y el más bajo excitado del NH_3 y ND_3 . Los estados vibracionales fueron obtenidos directamente de tales potenciales IRC. Los desdoblamientos de inversión 0^\pm del estado \tilde{X} para el NH_3 y ND_3

Tabla 2.13: Niveles de inversión para el amoniaco, en cm^{-1} , basados en superficies de energía potencial IRC, calculados por Halpern y Glendening.¹⁰

ν_2	MP2/ 6-31+G*	MP2/aug-cc-pVTZ	MP4(SDQ)/aug-cc-pVTZ
0^s	0	0	0
0^a	2.74	1.72	1.17
1^s	902.31	874.53	921.25
1^a	997.38	939.72	976.64
2^s	1565.73	1504.92	1572.27
2^a	1989.90	1866.74	1921.06
3^s	2552.27	2391.74	2471.46
3^a	3161.10	2957.88	3020.57

Tabla 2.14: Niveles de inversión para el ND_3 , en cm^{-1} , basados en superficies de energía potencial IRC, calculados por Halpern y Glendening.¹⁰

ν_2	MP2/ 6-31+G*	MP2/aug-cc-pVTZ	MP4(SDQ)/aug-cc-pVTZ
0^s	0	0	0
0^a	0.24	0.15	0.09
1^s	757.77	730.51	762.0
1^a	772.12	739.82	768.29
2^s	1318.46	1292.08	1361.34
2^a	1491.75	1427.86	1473.22
3^s	1892.37	1814.39	1869.24
3^a	2287.79	2175.04	2217.13

calculados por Halpern y Glendening resultaron ser 1.7 y 0.89 cm^{-1} , respectivamente, a nivel de teoría MP4(SQD)/aug-cc-pVTZ, mientras que la barrera de inversión que estiman tiene un valor de 1899 cm^{-1} . Los valores para los niveles de inversión del NH_3 y ND_3 se muestran en la Tablas 2.13 y 2.14, respectivamente.

En 2005, aplicando el concepto de contracción de un álgebra de Lie, Russell¹¹ desarrolla un método para calcular los desdoblamientos de tunelaje en un potencial unidimensional con mínimos simétricos. Russel aplica el método desarrollado al amoniaco y calcula algunos niveles de energía de vibración para diversos isótopos de la molécula (Tabla 2.15).

Tabla 2.15: Ajuste de los niveles de energía de vibración de especies isotópicas del amoniaco calculados por D. K. Russell.¹¹ Valores dados en cm^{-1} .

	$^{14}\text{NH}_3$	$^{14}\text{ND}_3$	$^{14}\text{NT}_3$	$^{15}\text{NH}_3$	$^{15}\text{ND}_3$
0^a	0.519	0.021	0.003	0.494	0.019
1^s	930.76	748.58	658.14	927.68	743.32
1^a	963.53	750.72	658.47	959.18	245.26

Justificación, Hipótesis y Objetivos

3.1. Justificación

Atendiendo a lo expuesto en el capítulo anterior, es posible ver que aun cuando el problema del doble mínimo en el amoniaco ha sido ya ampliamente estudiado, han sido pocos los investigadores que han extendido sus estudios a otras moléculas más allá del amoniaco y sus especies isotópicas. Por otra parte, es importante reconocer la necesidad de contar con metodologías que sean aplicables a más de una molécula, de modo que se cuente con herramientas de mayor alcance para la predicción de propiedades espectroscópicas, en este caso de frecuencias de inversión de gran amplitud. De estas dos ideas subyace la motivación para realizar el presente estudio.

Así, sabiendo que el amoniaco es una molécula típica que exhibe el fenómeno de inversión y para la cual se tiene una gran disponibilidad de información espectroscópica, resulta conveniente que sea elegida como referencia para desarrollar modelos de estudio para otras moléculas estructuralmente similares; este razonamiento ha llevado a elegir a la molécula de amoniaco como objeto de estudio en el trabajo aquí expuesto. De este modo, el objetivo principal consiste en calcular las frecuencias de inversión de gran amplitud del amoniaco, pero atendiendo a ciertos requerimientos que permitan desarrollar una metodología sencilla que a su vez provea exactitud en los resultados, además de flexible para que pueda ser aplicada a otras moléculas. Para lograr el primer punto se propone un potencial unidimensional con una expresión analítica sencilla, el cual se obtiene a partir de cálculos de estructura electrónica de alta precisión y , además, se emplea una aproximación de

masa reducida constante. La flexibilidad se logra haciendo que el desarrollo metodológico esté exento del uso de datos experimentales. Con base en lo anterior se plantea la siguiente hipótesis y objetivos

3.2. Hipótesis

Es posible calcular el espectro de inversión de moléculas con estructura tipo XY_3 , a través de un modelo mecano-cuántico de alta precisión, independiente de datos experimentales, que considere un potencial unidimensional de tipo polinomial y use una aproximación de masa reducida constante.

3.3. Objetivos

3.3.1. General

- Desarrollar una metodología para el cálculo teórico del espectro de inversión de gran amplitud del amoniaco en su estado electrónico fundamental, que sea aplicable a moléculas estructuralmente similares.

3.3.2. Particulares

- Hallar el método mecano-cuántico que mejor describan la superficie de energía potencial para el movimiento de inversión.
- Analizar el efecto de la forma del potencial (grado del polinomio) en el cálculo de las frecuencias de inversión de gran amplitud.
- Observar el comportamiento de las especies isotópicas *simétricas* del amoniaco, en concreto del ND_3 .
- Implementar el modelo de inversión desarrollado en la molécula de fosfina, PH_3 .

CAPÍTULO 4

Fundamentos Teóricos

En este capítulo se exponen los conceptos básicos de la química cuántica^{13,24} fundamentales para el desarrollo de cualquier investigación dentro del campo de la química teórica y computacional, así como algunos conceptos de la mecánica cuántica²⁵ (Sec. 4.9) necesarios para el correcto desarrollo del presente trabajo de investigación.

4.1. Ecuación de Onda de Schrödinger

Para encontrar las ondas estacionarias pertenecientes a un sistema clásico particular se necesita de una ecuación de onda. De la misma forma, existe la necesidad de contar con una ecuación de onda para el caso de las ondas de materia. Schrödinger obtuvo tal ecuación tomando la expresión para la ecuación de onda clásica independiente del tiempo

$$\nabla^2 \psi = - \left(\frac{2\pi}{\lambda} \right)^2 \psi \quad (4.1)$$

y sustituyendo la relación de de Broglie para λ

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m(E - V)}} \quad (4.2)$$

con lo que se tiene

$$\left[- \left(\frac{h^2}{8\pi^2 m} \right) \nabla^2 + V(x, y, z) \right] \psi(x, y, z) = E\psi(x, y, z) \quad (4.3)$$

donde

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad (4.4)$$

de modo que la Ec. (4.3) se puede reescribir como

$$\left[-\left(\frac{h^2}{8\pi^2 m}\right) \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right) + V(x, y, z) \right] \psi(x, y, z) = E\psi(x, y, z) \quad (4.5)$$

La Ec. (4.5) es la ecuación de onda de Schrödinger independiente del tiempo para una partícula de masa m moviéndose en un campo de potencial V en tres dimensiones.

En mecánica clásica se tienen ecuaciones separadas para el movimiento de onda y de partícula, en mecánica cuántica se tiene una sola, la ecuación de Schrödinger.

Comparando ahora la ecuación clásica para una partícula con la ecuación de Schrödinger, se observa que clásicamente para una partícula moviéndose en tres dimensiones, la energía total es la suma de las energías cinética y potencial:

$$\left(\frac{1}{2m}\right)(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + V = E \quad (4.6)$$

donde p_i es el momento lineal en la coordenada i , con $i = x, y, z$. Comparando con la ecuación de Schrödinger (4.5) se puede observar que está ligada a la cantidad entre corchetes de (4.5) por una relación que asocia el momento clásico con un operador de derivada parcial:

$$p_x \longleftrightarrow \left(\frac{h}{2\pi i}\right) \left(\frac{\partial}{\partial x}\right) \quad (4.7)$$

y de manera similar para p_y y p_z . El lado izquierdo de la Ec. (4.6) es el *hamiltoniano* del sistema. Por esta razón el operador entre corchetes de la Ec. (4.5) es llamado *operador hamiltoniano*, \hat{H} .

Las ecuaciones de onda clásica y mecano-cuántica forman parte de una clase especial de ecuaciones llamadas *ecuaciones de valor propio*. Las ecuaciones de valor propio tienen la característica que al operar sobre una función, devuelven la misma función multiplicada por una constante. La función que satisface tal tipo de ecuación se llama *función propia* del operador y la constante que multiplica a la función se llama *valor propio* asociado a la función propia. De modo que la ecuación de Schrödinger puede ser escrita como

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (4.8)$$

donde ψ es la función propia de \hat{H} y E es el valor propio asociado a ψ . A menudo, un operador tiene asociado un gran número de funciones propias y valores propios de interés.

4.2. Método Variacional

Uno de los métodos de aproximación comúnmente usado en la química teórica es el método variacional. Siendo de particular interés en el presente trabajo, puesto que a partir de éste se calcularon las energías del sistema en estudio.

Principio variacional. Dado un sistema cuyo operador hamiltoniano \hat{H} es independiente del tiempo y cuyo valor propio de energía más bajo es E_1 , si ϕ es cualquier función dependiente de las coordenadas del sistema, normalizada, que se comporta bien y que satisface las condiciones límite del problema, entonces

$$\int \phi^* \hat{H} \phi d\tau \geq E_1, \quad \text{si } \phi \text{ está normalizada} \quad (4.9)$$

A través del principio variacional es posible calcular un límite superior a la energía del estado fundamental del sistema. Cuanto más bajo sea el valor de la integral variacional, mejor será la aproximación que se obtenga para E_1 .

Para una función ϕ que no está normalizada es necesario multiplicar ϕ por una constante de normalización N , de tal modo que $N\phi$ esté normalizada. Reemplazando ϕ por $N\phi$ en Ec. (4.9), se obtiene

$$|N|^2 \int \phi^* \hat{H} \phi d\tau \geq E_1 \quad (4.10)$$

aplicando ahora la condición de normalización a $N\phi$ para determinar N se tiene que la Ec. (4.10) se transforma en

$$\frac{\int \phi^* \hat{H} \phi d\tau}{\int \phi^* \phi d\tau} \geq E_1 \quad (4.11)$$

La función ϕ se llama *función variacional de prueba* y la integral en Ec. (4.9) o el cociente de integrales en Ec. (4.11) se denomina *integral variacional*.

Funciones Variacionales Lineales

Un tipo especial de función variacional ampliamente usado en el estudio de moléculas es la función variacional lineal. Una *función variacional lineal* es una combinación lineal de n funciones linealmente independientes f_1, f_2, \dots, f_n

$$\phi = c_1 f_1 + c_2 f_2 + \dots + c_n f_n = \sum_{j=1}^n c_j f_j \quad (4.12)$$

Los coeficientes c_j son parámetros a determinar minimizando la integral variacional y las f_j , llamadas *funciones base*, han de satisfacer las condiciones límite del problema.

Aplicando el principio variacional (4.11) a funciones variacionales lineales reales se tiene, para el denominador

$$\int \phi^* \phi d\tau = \int \sum_{j=1}^n c_j f_j \sum_{k=1}^n c_k f_k d\tau = \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n c_j c_k \int f_j f_k d\tau \quad (4.13)$$

Definiendo la *integral de solapamiento*

$$S_{jk} \equiv \int f_j^* f_k d\tau \quad (4.14)$$

entonces

$$\int \phi^* \phi d\tau = \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n c_j c_k S_{jk} \quad (4.15)$$

Mientras que el numerador de (4.11) es

$$\int \phi^* \hat{H} \phi d\tau = \int \sum_{j=1}^n c_j f_j \hat{H} \sum_{k=1}^n c_k f_k d\tau = \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n c_j c_k \int f_j \hat{H} f_k d\tau \quad (4.16)$$

Utilizando la notación

$$H_{jk} \equiv \int f_j^* \hat{H} f_k d\tau \quad (4.17)$$

es posible escribir

$$\int \phi^* \hat{H} \phi d\tau = \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n c_j c_k H_{jk} \quad (4.18)$$

Con esto, la integral variacional W es

$$W = \frac{\int \phi^* \hat{H} \phi d\tau}{\int \phi^* \phi d\tau} = \frac{\sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n c_j c_k H_{jk}}{\sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n c_j c_k S_{jk}} \quad (4.19)$$

$$W \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n c_j c_k S_{jk} = \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n c_j c_k H_{jk} \quad (4.20)$$

A continuación se ha de minimizar W para obtener el valor más próximo a E_1 . La condición necesaria para que W tenga un mínimo, es que sus derivadas parciales con respecto a cada una de las variables^a se anule en el mínimo, esto es

$$\frac{\partial W}{\partial c_i} = 0, \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (4.21)$$

^aLa integral W es una función de las n variables independientes c_1, c_2, \dots, c_n : $W = W(c_1, c_2, \dots, c_n)$

Tomando las derivadas parciales de (4.20) respecto a cada c_i se obtienen n ecuaciones

$$\frac{\partial W}{\partial c_i} \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n c_j c_k S_{jk} + W \frac{\partial}{\partial c_i} \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n c_j c_k S_{jk} = \frac{\partial}{\partial c_i} \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n c_j c_k H_{jk}, \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (4.22)$$

Ahora,

$$\frac{\partial}{\partial c_i} \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n c_j c_k S_{jk} = \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n \left[\frac{\partial}{\partial c_i} (c_j c_k) \right] S_{jk} = \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n \left(c_k \frac{\partial c_j}{\partial c_i} + c_j \frac{\partial c_k}{\partial c_i} \right) S_{jk} \quad (4.23)$$

los coeficientes c_j son variables independientes, por lo tanto,

$$\frac{\partial c_j}{\partial c_i} = 0 \quad \text{si } j \neq i, \quad \frac{\partial c_j}{\partial c_i} = 1 \quad \text{si } j = i, \quad \text{es decir } \frac{\partial c_j}{\partial c_i} = \delta_{ij} \quad (4.24)$$

así se tiene

$$\frac{\partial}{\partial c_i} \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n c_j c_k S_{jk} = \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n c_k \delta_{ij} S_{jk} + \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n c_j \delta_{ik} S_{jk} = \sum_{k=1}^n c_k S_{ik} + \sum_{j=1}^n c_j S_{ji} \quad (4.25)$$

Ahora, puesto que se está tratando con funciones reales

$$S_{ji} = S_{ij}^* = S_{ij} \quad (4.26)$$

Con lo que se obtiene

$$\frac{\partial}{\partial c_i} \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n c_j c_k S_{jk} = \sum_{k=1}^n c_k S_{ik} + \sum_{j=1}^n c_j S_{ji} = \sum_{k=1}^n c_k S_{ik} + \sum_{k=1}^n c_k S_{ik} = 2 \sum_{k=1}^n c_k S_{ik} \quad (4.27)$$

Remplazando S_{jk} por H_{jk} en los desarrollos anteriores

$$\frac{\partial}{\partial c_i} \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n c_j c_k H_{jk} = 2 \sum_{k=1}^n c_k H_{jk} \quad (4.28)$$

este resultado se deriva de las igualdades

$$H_{ji} = H_{ij}^* = H_{ij} \quad (4.29)$$

Sustituyendo Ecs. (4.21), (4.27) y (4.28) en la Ec. (4.22), se obtiene

$$2W \sum_{k=1}^n c_k S_{ik} = 2 \sum_{k=1}^n c_k H_{ik}, \quad i = 1, 2, \dots, n$$

$$\sum_{k=1}^n [(H_{ik} - S_{ik}W) c_k] = 0, \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (4.30)$$

La Ec. (4.30) es un conjunto de n ecuaciones lineales homogéneas simultáneas en las incógnitas c_1, c_2, \dots, c_n (es decir en los coeficientes de la función variacional lineal (4.12)).

Para el caso general de n ecuaciones lineales

$$\begin{aligned} (H_{11} - S_{11}W) c_1 + (H_{12} - S_{12}W) c_2 + \dots + (H_{1n} - S_{1n}W) c_n &= 0 \\ (H_{21} - S_{21}W) c_1 + (H_{22} - S_{22}W) c_2 + \dots + (H_{2n} - S_{2n}W) c_n &= 0 \\ \vdots & \\ (H_{n1} - S_{n1}W) c_1 + (H_{n2} - S_{n2}W) c_2 + \dots + (H_{nn} - S_{nn}W) c_n &= 0 \end{aligned} \quad (4.31)$$

Para que exista una solución al sistema de ecuaciones lineales homogéneas (4.31) distinta de la trivial $c_1 = c_2 = \dots = c_n = 0$, el determinante de los coeficientes debe ser cero

$$\det(H_{ij} - S_{ij}W) = 0 \quad (4.32)$$

$$\begin{vmatrix} (H_{11} - S_{11}W) & (H_{12} - S_{12}W) & \dots & (H_{1n} - S_{1n}W) \\ (H_{21} - S_{21}W) & (H_{22} - S_{22}W) & \dots & (H_{2n} - S_{2n}W) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ (H_{n1} - S_{n1}W) & (H_{n2} - S_{n2}W) & \dots & (H_{nn} - S_{nn}W) \end{vmatrix} = 0 \quad (4.33)$$

El desarrollo del determinante en la Ec. (4.33) genera una ecuación algebraica de grado n en la incógnita W . Esta ecuación algebraica tiene n raíces, todas ellas reales. Agrupando estas raíces en orden de valores crecientes

$$W_1 \leq W_2 \leq \dots \leq W_n \quad (4.34)$$

mientras que los estados del sistema en orden de energía creciente son

$$E_1 \leq E_2 \leq \dots \leq E_n \leq E_{n+1} \leq \dots \quad (4.35)$$

donde E_n son las energías exactas de los distintos estados. Por el principio variacional, se tiene que:

$$E_1 \leq W_1, \quad E_2 \leq W_2, \quad E_3 \leq W_3, \dots, \quad E_n \leq W_n \quad (4.36)$$

Así pues, el método de variaciones lineal proporciona límites superiores a las energías de los n estados enlazantes más bajos del sistema. Las raíces W_1, W_2, \dots, W_n son aproximaciones a las energías de los estados más bajos.

El álgebra matricial es la técnica computacionalmente más eficiente para resolver las ecuaciones del método variacional lineal. Si las funciones base f_1, \dots, f_n de la función variacional lineal $\phi = \sum_{k=1}^n c_k f_k$ se escogen de manera que sean ortonormales, entonces $S_{ij} \equiv \int f_i^* f_j d\tau = \delta_{ij}$ y el sistema de ecuaciones homogéneas dado en la Ec. (4.31) para los coeficientes c_k que minimizan la integral variacional, queda como sigue

$$\begin{aligned} H_{11}c_1 + H_{12}c_2 + \dots + H_{1n}c_n &= Wc_1 \\ H_{21}c_1 + H_{22}c_2 + \dots + H_{2n}c_n &= Wc_2 \\ \vdots & \\ H_{n1}c_1 + H_{n2}c_2 + \dots + H_{nn}c_n &= Wc_n \end{aligned} \quad (4.37a)$$

$$\begin{pmatrix} H_{11} & H_{12} & \dots & H_{1n} \\ H_{21} & H_{22} & \dots & H_{2n} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ H_{n1} & H_{n2} & \dots & H_{nn} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_n \end{pmatrix} = W \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_n \end{pmatrix} \quad (4.37b)$$

$$\mathbf{H}\mathbf{c} = W\mathbf{c} \quad (4.37c)$$

donde \mathbf{H} es la matriz cuadrada formada por los elementos $H_{ij} = \langle f_i | \hat{H} | f_j \rangle$, y \mathbf{c} es el vector de coeficientes c_1, \dots, c_n (vector propio o característico de \mathbf{H}). En la Ec. (4.37c), \mathbf{H} es una matriz conocida, mientras que \mathbf{c} y W (valor propio o característico de \mathbf{H}) son las incógnitas a determinar. La ecuación matricial de valores propios Ec. (4.37c) tiene solución no trivial para los coeficientes c_i si, y solo si:

$$\det(H_{ij} - \delta_{ij}W) = 0 \quad (4.38)$$

La Ec. (4.38) se denomina *ecuación característica* de \mathbf{H} . Cuando se desarrolla el determinante de orden n (4.38) se obtiene un polinomio en W (llamado *polinomio característico*) cuya potencia más elevada es W^n . El polinomio característico tiene n raíces para W .

4.3. Unidades Atómicas

En el área de la química teórica es habitual reportar resultados empleando *unidades atómicas*. Considerando en primer lugar el sistema de unidades Gausiano (cgs) se tiene que el hamiltoniano del átomo de hidrógeno es en estas unidades

$$-\left(\frac{\hbar^2}{2m_e}\right)\nabla^2 - \frac{e'^2}{r} \quad (4.39)$$

de modo que las unidades atómicas basadas en el sistema Gaussiano se definen como sigue: La unidad de masa es la masa del electrón, m_e , en lugar del gramo; la unidad de carga es la carga del protón, e' , en lugar del statcoulomb o unidad electrostática de carga; la unidad de momento angular es \hbar , en lugar de $\text{g cm}^2/\text{s}$. Cuando se emplean unidades atómicas, \hbar , m_e y e' tienen todas el valor 1. Por tanto, para cambiar una expresión dada en unidades gaussianas a unidades atómicas, simplemente se hacen tales cantidades igual a la unidad. Así en unidades atómicas el hamiltoniano del átomo de hidrógeno se expresa como $-\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{1}{r}$, donde ahora r se mide en unidades atómicas de longitud, en lugar de centímetros. La energía del estado fundamental del átomo de hidrógeno está dada como $-\frac{1}{2}(e'^2/a_0)$. Como $a_0 = \hbar^2/m_e e'^2$, el valor de a_0 (radio de Bohr) en unidades atómicas es 1 y la energía del estado fundamental del átomo de hidrógeno tiene el valor de $-\frac{1}{2}$. La unidad atómica de energía, e'^2/a_0 se llama *hartree* (E_h):

$$1 \text{ hartree} \equiv E_h \equiv e'^2/a_0 = e^2/4\pi\epsilon_0 a_0 = 27.2114 \text{ eV} \quad (4.40)$$

La energía del átomo de hidrógeno es, pues, $-\frac{1}{2}$ hartree. La unidad atómica de longitud recibe la denominación de *bohr*:

$$1 \text{ bohr} \equiv a_0 \equiv \hbar^2/m_e e'^2 = 0.529177 \text{ \AA} \quad (4.41)$$

Considerando ahora el Sistema Internacional (SI) de unidades, las unidades atómicas se define como sigue: Las unidades de masa, carga y momento angular se definen como la masa del electrón, m_e , la carga del protón, e , y \hbar , respectivamente (en lugar de kilogramo, coulombio y $\text{kg/m}^2/\text{s}$); la unidad de permitividad es $4\pi\epsilon_0$, en lugar de $\text{C}^2\text{N}^{-1}\text{m}^{-2}$ (en unidades gaussianas, la carga se expresa en términos de masa, longitud y tiempo, mientras que en el sistema de unidades SI, no es así. En unidades atómicas SI se define, por tanto, cuatro unidades, mientras que en unidades atómicas gaussianas definimos solamente tres). Cuando se emplean las unidades atómicas, \hbar , m_e , e y $4\pi\epsilon_0$ tienen un valor numérico de 1. En unidades del Sistema Internacional el hamiltoniano del átomo de hidrógeno es $-(\hbar^2/2m_e)\nabla^2 - e^2/4\pi\epsilon_0 r$, mientras en unidades atómicas (basadas en el SI) el hamiltoniano del átomo de hidrógeno toma la forma $-\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{1}{r}$; el radio de bohr $a_0 4\pi\epsilon_0 \hbar^2/m_e e^2$ tiene valor numérico de 1; la energía del estado fundamental del átomo de hidrógeno es $-\frac{1}{2}$.

El uso de unidades atómicas ahorra tiempo, al eliminar m_e, e' y \hbar de las ecuaciones.

4.4. Átomos Polieletrónicos

Asumiendo núcleos fijos e ignorando el error mínimo que se introduce al usar la masa del electrón en vez de la masa reducida. Para n electrones y un número atómico Z , el operador hamiltoniano es (en unidades atómicas)

$$\hat{H}(1, 2, 3, \dots, n) = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^n \left(\frac{Z}{r_i} \right) + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \frac{1}{r_{ij}} \quad (4.42)$$

Los números entre paréntesis en el lado izquierdo de la Ec. (4.42) simbolizan las coordenadas espaciales de cada uno de los n electrones. Así, 1, corresponde a x_1, y_1, z_1 o r_1, θ_1, φ_1 , etc. La descripción mecano-cuántica del movimiento traslacional del átomo no concierne en este caso, de modo que, no hay operador de energía cinética para los núcleos en la Ec. (4.42). El subíndice i se refiere a los electrones. La ecuación Ec. (4.42) provee del operador de energía cinética adecuado para cada electrón, un término de atracción electrón-núcleo para cada electrón y un término de repulsión interelectrónica para cada par de electrones *diferentes*. Los índices de la doble sumatoria en \hat{H} previenen contar la misma interacción física dos veces (por ejemplo $1/r_{12}$ y $1/r_{21}$ representan la misma interacción física). Estos índices también previenen que aparezcan términos de “auto-repulsión”, como $1/r_{22}$, que no tienen sentido físico.

Es posible agrupar el hamiltoniano (4.42) en dos operadores monoeléctricos y uno bielectrónico, pero no hay manera exacta de separarlo únicamente en operadores monoeléctricos. Sin embargo, si es posible *aproximar* el hamiltoniano de modo que sea separable en términos monoeléctricos. Así, ignorando el término de repulsión interelectrónica, $\left(\sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \frac{1}{r_{ij}} \right)$, en la Ec. (4.42), se obtiene el hamiltoniano aproximado:

$$\hat{H}_{aprox} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^n \left(\frac{Z}{r_i} \right) = \hat{h}(1) + \hat{h}(2) + \dots + \hat{h}(n) = \sum_{i=1}^n \hat{h}(i) \quad (4.43)$$

donde

$$\hat{h}(i) = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i} \quad (4.44)$$

\hat{H}_{aprox} trata la energía cinética y potencial de cada electrón de manera *completamente independiente* del movimiento o posición de los otros electrones. Por esta razón, un tratamiento como tal cae en la categoría de *aproximaciones de electrón independiente*.

Cada hamiltoniano monoeléctrico (4.44) es igual al hamiltoniano para un átomo hidrogenoide, por tanto, tiene las mismas funciones propias, esto es, *orbitales atómicos hidro-*

genoides^b. Representando los orbitales por f_k (de modo que $f_1 = 1s$, $f_2 = 2s$, $f_3 = 2p_x$, $f_4 = 2p_y$, etc.) se tiene entonces:

$$\hat{h}(i)f_k(i) = \epsilon_i f_k(i) \quad (4.45)$$

siendo ϵ_i , la *energía orbital* o *energía monoeléctronica* para el orbital atómico f_k , la cual se expresa en unidades atómicas como

$$\epsilon_i = \frac{1}{2} \frac{Z^2}{n^2} \quad (4.46)$$

donde n es el número cuántico principal de f_k , y Z es la carga nuclear. La (i) en la Ec. (4.45) indica que $f_k(i)$ es una función cuya variable es la posición del electrón i .

Las funciones propias de \hat{H}_{aprox} vienen dadas por el *producto de los orbitales atómicos* f y el valor propio de \hat{H}_{aprox} , E , es igual a la suma de las energías orbitales ϵ_i .

Simetría de Intercambio Electrónico

Un producto simple de orbitales atómicos da lugar al cálculo de diferentes valores para la distancia entre electrones, por ejemplo, entre los electrones 1 y 2. Esto no tiene sentido físico puesto que los electrones son *partículas idénticas* y por lo tanto no son físicamente distinguibles. De este modo, la densidad electrónica debe ser por si misma independiente de la posición de los electrones Para que la densidad de probabilidad, ψ^2 , sea invariante bajo el intercambio de posición de los electrones, es necesario que ψ sea por si misma o bien simétrica o bien antisimétrica respecto al intercambio. Esto es, si \hat{P} es un operador de intercambio tal que al aplicarlo, por ejemplo, a una función de los electrones 1 y 2 se tenga que $\hat{P}f(1,2) = f(2,1)$, entonces se necesita una función ψ tal que

$$\hat{P}\psi = \pm\psi \quad (4.47)$$

ya que en este caso, ψ^2 es invariante al intercambio electrónico

$$\hat{P}(\psi^2) = (\hat{P}\psi)^2 = (\pm\psi)^2 = \psi^2 \quad (4.48)$$

tales funciones se puede obtener por la *suma* o *diferencia* de las funciones propias de \hat{H}_{aprox} . De manera que se obtiene una combinación o bien simétrica o bien antisimétrica. Las funciones así obtenidas seguirán siendo funciones propias de \hat{H}_{aprox} . Es importante,

^bEn general, el término orbital atómico se emplea para designar cualquier función monoeléctronica usada para describir la distribución electrónica entorno a un átomo.

pues, reconocer la necesidad de imponer condiciones de simetría en las funciones de onda.

Espín Electrónico y Principio de Exclusión

Experimentalmente se observa que cada orbital atómico es ocupado por no más de dos electrones, este hecho permaneció sin explicación teórica por mucho tiempo. Fue hasta el año 1926 cuando Uhlenbeck y Goudsmit²⁶ y Bichowsky y Urey,²⁷ de manera independiente, sugirieron que el electrón se comportaba como si fuera una partícula de radio finito girando entorno a su centro de masa. Tal partícula giratoria tendría clásicamente momento angular y, puesto que está cargada, un momento magnético asociado.

Bajo el modelo del espín electrónico, es posible racionalizar los hechos experimentales asumiendo que cada electrón es capaz de estar en uno de dos posibles estados de espín opuestos. Estas dos posibles orientaciones harían que el haz se dividiera en dos componentes, tal como es observado.

La evidente necesidad de introducir el concepto de espín electrónico significa que las funciones de onda hasta ahora expuestas están incompletas. Es necesaria una función de onda que exprese, además de la probabilidad de que un electrón sea encontrado a ciertas coordenadas dadas en el espacio, sino que también exprese la probabilidad de que el electrón esté en uno u otro estado de espín. Las funciones de estado de espín, son simbolizadas por α y β . En el esquema de electrones independientes, entonces, es posible escribir, para un electrón dado, un *espín-orbital*, esto es, el producto de una función espacial monoeléctronica por una función de espín monoeléctronica.

Para que se mantenga el requerimiento de indistinguibilidad de los electrones, ψ debe ser simétrica o antisimétrica para el intercambio de *coordenadas electrónicas espaciales y de espín*. Sin embargo, la evidencia experimental sugiere que la función de onda solo puede ser antisimétrica para el intercambio electrónico espacial y de espín, así surge el llamado *principio de exclusión*, que se expresa como sigue:

Principio de exclusión. Las funciones de onda deben ser *antisimétricas* con respecto al intercambio simultaneo de coordenadas de espacio y de espín de los electrones

4.4.1. Determinante de Slater y Principio de Pauli

En 1929 J. C. Slater²⁸ propuso una manera simple de escribir funciones de onda garantizando que sean antisimétricas para el intercambio de coordenadas espaciales y de espín. El procedimiento a seguir propuesto por Slater es sencillo:

1. Elegir la configuración a representar. Usando U_i para denotar un espín-orbital.

2. Para n electrones, se establece un determinante de $n \times n$ con factor de normalización $(n!)^{-1/2}$. Cada posición en la primera fila debe ser ocupada por el primer espín-orbital de la configuración; cada posición en la segunda fila por el segundo espín-orbital, etc. A continuación, poner todos los índices de los electrones de modo que todas las posiciones en la columna 1 estén ocupadas por el electrón 1, la columna 2 por el electrón 2, etc. De manera que la diagonal principal contiene la configuración original.
3. El determinante puede representarse de manera simplificada escribiendo la diagonal principal entre barras verticales cortas y omitiendo el factor de normalización.

Las funciones de onda así obtenidas se denominan *determinantes de Slater* y resulta sencillo ver porque son antisimétricas bajo el intercambio de coordenadas espaciales y de espín entre dos electrones. En el caso de un determinante de Slater intercambiar dos columnas equivale a intercambiar las posiciones de los correspondientes dos electrones. Además, cualquier determinante al intercambiar dos de sus filas o columnas cambia de signo, es decir, es antisimétrico bajo el intercambio de dos filas o columnas. Luego entonces, cualquier determinante de Slater será antisimétrico bajo el intercambio de electrones.

Ahora bien, intentar colocar dos electrones en el mismo orbital espacial con el mismo espín, es equivalente a escribir el mismo espín-orbital dos veces en la configuración. Esto causaría que dos filas en el determinante de Slater sean idénticas y por tanto sea igual a cero. Es decir, la función de onda desaparece cuando se trata de poner más de un electrón en el mismo espín-orbital, mostrando que esto no es una situación físicamente permitida.

Esta restricción en las configuraciones electrónicas permitidas se conoce como el *principio de Pauli*, el cual se expresa como sigue:

Principio de Pauli. En el asignamiento de electrones a orbitales atómicos en el esquema de electrones independientes, no está permitido que dos electrones tengan los mismos cuatro números cuánticos.

El principio de Pauli es una reformulación del principio de exclusión que es aplicado en el caso especial de una aproximación orbital de la función de onda.

4.4.2. El Método del Campo Autoconsistente de Hartree-Fock

El *método Hartree Fock (HF)* es el punto de partida para la utilización de orbitales atómicos y moleculares en sistemas polieletrónicos. Como ya se ha mencionado, la ecuación de Schrödinger para un átomo polieletrónico [Ec. (4.42)] no es separable debido a los términos de repulsión interelectrónica. Sin embargo, es posible obtener una función de onda

despreciando estas repulsiones, con lo cual, la ecuación de Schrödinger se vuelve separable en n ecuaciones hidrogenoides monoeléctricas y la función de onda está dada por el producto de n orbitales hidrogenoides (monoeléctricos):

$$\psi = f_1(r_1, \theta_1, \varphi_1) f_2(r_2, \theta_2, \varphi_2) \cdots f_n(r_n, \theta_n, \varphi_n) \quad (4.49)$$

donde los orbitales hidrogenoides son:

$$f = R_{nl}(r) Y_l^m(\theta, \varphi) \quad (4.50)$$

Sin embargo, pese a que la función dada en la Ec. (4.49) es útil cualitativamente, deja mucho que desear en cuanto a precisión cuantitativa. Una alternativa es usar una función que tenga la misma forma que la Ec. (4.49), pero sin que esté restringida al orbital hidrogenoide o a cualquier otra forma particular, con lo que se tiene

$$\psi = g_1(r_1, \theta_1, \varphi_1) g_2(r_2, \theta_2, \varphi_2) \cdots g_n(r_n, \theta_n, \varphi_n) \quad (4.51)$$

donde se han de buscar las funciones g_1, g_2, \dots, g_n . Una posibilidad es aproximar las g_i como orbitales dados por el producto de un factor radial h_i y un armónico esférico $Y_{m_i}^{l_i}$:

$$g_i = h_i(r_i) Y_{m_i}^{l_i}(\theta_i, \varphi_i) \quad (4.52)$$

El procedimiento para calcular las funciones g_i fue introducido por Hartree en 1928 y se denomina *método del campo autoconsistente (SCF) de Hartree*. En primer lugar, se elige una función de onda en forma de producto

$$\psi = s_1(r_1, \theta_1, \varphi_1) s_2(r_2, \theta_2, \varphi_2) \cdots s_n(r_n, \theta_n, \varphi_n) \quad (4.53)$$

donde cada función s_i es una función normalizada de r multiplicada por un armónico esférico. Una elección razonable para esta función inicial sería un producto de orbitales hidrogenoides con números atómicos efectivos. Empleando, además, la *aproximación del campo central*, de modo que el potencial efectivo que actúa sobre el electrón i puede aproximarse adecuadamente mediante una función que depende solamente de r_i . Se obtiene una expresión para el potencial de la forma:

$$V_i(r_i) = \frac{\int_0^{2\pi} \int_0^\pi V_i(r_i, \theta_i, \varphi_i) \sin \theta_i \, d\theta \, d\varphi_i}{\int_0^{2\pi} \int_0^\pi \sin \theta \, d\theta \, d\varphi} \quad (4.54)$$

Usando, ahora, V_i como energía potencial en la ecuación de Schrödinger monoeléctronica, se tiene:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_i(r_i) \right] t_i(i) = \varepsilon_i t_i(i) \quad (4.55)$$

Resolviendo la Ec. (4.55) se obtiene $t_i(i)$, que es un orbital mejorado para el electrón i . En (4.55), ε_i es la energía del orbital del electrón i en esta etapa de la aproximación.

El proceso se aplica a los n electrones del sistema, hasta obtener un conjunto de n orbitales mejorados. Entonces se vuelve al primer electrón y se repite el proceso. Se continúa el cálculo de orbitales mejorados hasta que no haya cambio entre dos iteraciones sucesivas. El conjunto final de orbitales proporciona la función de onda del campo autoconsistente de Hartree. Y la energía total E del átomo es

$$E = \sum_{i=1}^n \varepsilon_i - \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \iint \frac{e^2 |g_i(i)|^2 |g_j(j)|^2}{r_{ij}} dv_i dv_j = \sum_{i=1}^n \varepsilon_i - \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n J_{ij} \quad (4.56)$$

donde se han restado las repulsiones promediadas de los electrones de la suma de las energías orbitales, y J_{ij} son las *integrales de Coulomb*.

Cualquier aproximación a la función de onda correcta debe incluir explícitamente el espín y debe ser antisimétrica con respecto al intercambio de electrones. Por tanto, en lugar de orbitales espaciales es necesario usar espín-orbitales y tomar una combinación lineal antisimetrizada de productos de dichos espín-orbitales. Esto lo indicó Fock y Slater en 1930, de manera que, el cálculo SCF que utiliza espín-orbitales antisimetrizados se denomina *cálculo de Hartree-Fock*. Las ecuaciones diferenciales para calcular los orbitales de Hartree-Fock tienen la forma:

$$\hat{F}u_i = \varepsilon_i u_i, \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (4.57)$$

donde u_i es el i -ésimo espín-orbital, \hat{F} , llamado *operador de Fock* (o de *Hartree-Fock*) es el hamiltoniano de Hartree-Fock efectivo y el valor propio ε_i es la *energía orbital* del espín-orbital i . Aunque (4.55) y (4.57) tienen la misma forma general, el operador de Hartree-Fock \hat{F} contiene términos adicionales, comparado con el hamiltoniano de Hartree efectivo dado por los términos entre corchetes en la Ec. (4.55). Además, la expresión de Hartree-Fock para la energía total del átomo contiene integrales de intercambio K_{ij} , adicional a las integrales de Coulomb que aparecen en la expresión de Hartree (4.56).

En 1951, Roothaan propuso representar los orbitales de Hartree-Fock como combinaciones lineales de un conjunto completo de funciones conocidas, llamadas *funciones base*

$$g = \sum_i c_i \chi_i \quad (4.58)$$

donde las funciones χ_i son un conjunto completo de funciones y las constantes c_i son los coeficientes de los desarrollos que se obtienen mediante el proceso iterativo SCF. El método de Roothaan permite obtener la función de onda de Hartree-Fock usando el álgebra matricial y puede implementarse fácilmente en una computadora. Este método se usa con frecuencia para calcular las funciones de onda de Hartree-Fock atómicas y casi siempre para calcular las funciones de onda Hartree-Fock moleculares.

Un conjunto de funciones base comúnmente utilizado en cálculos de Hartree-Fock atómicos es el de los *orbitales tipo Slater (STO)*, cuya forma normalizada es

$$\frac{(2\zeta/a_0)^{n+1/2}}{[(2n)!]^{1/2}} r^{n-1} e^{-\zeta r/a_0} Y_l^m(\theta, \varphi) \quad (4.59)$$

El conjunto de todas estas funciones con n , l y m enteros y valores positivos de ζ , es un conjunto completo. El parámetro ζ se denomina *exponente orbital*. Una descripción precisa de un orbital atómico (OA) polielectrónico requiere una combinación lineal de varios orbitales tipo Slater. Para cálculos aproximados, es conveniente emplear cargas nucleares efectivas, pero Slater sugirió un método todavía más sencillo, que consiste en aproximar un OA mediante una función sencilla de la forma (4.59), tomando el exponente orbital ζ como

$$\zeta = (Z - s)/n \quad (4.60)$$

donde Z es el número atómico, n es el número cuántico principal del orbital y s es una constante de apantallamiento

4.4.3. Correlación Electrónica

Las funciones de onda SCF de Hartree-Fock tienen en cuenta las interacciones entre los electrones solo de forma promediada, sin embargo, es necesario considerar las interacciones instantáneas entre los electrones. Puesto que los electrones se repelen entre sí y tienden a alejarse unos de otros, en ocasiones se habla de un *hueco de Coulomb*, que rodea a cada electrón en el átomo. Ese hueco define una región en la que la probabilidad de encontrar a otro electrón es pequeña. Los movimientos de los electrones están, pues, correlacionados entre sí de modo que se habla de una *correlación electrónica*.

La energía de correlación E_{corr} es la diferencia entre la energía no relativista $E_{\text{no rel}}$, y la energía de Hartree-Fock (no relativista) E_{HF}

$$E_{\text{corr}} \equiv E_{\text{no rel}} - E_{\text{HF}} \quad (4.61)$$

4.5. Estructura Electrónica Molecular

Suponiendo que los núcleos y los electrones son masas puntuales y despreciando las interacciones espín-orbita y otras interacciones relativistas, el hamiltoniano molecular es:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha} \frac{1}{m_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_{\alpha} \sum_{\beta > \alpha} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e'^2}{r_{\alpha\beta}} - \sum_{\alpha} \sum_i \frac{Z_{\alpha} e'^2}{r_{i\alpha}} + \sum_i \sum_{i > j} \frac{e'^2}{r_{ij}} \quad (4.62)$$

donde α y β denotan los núcleos, mientras i y j denotan los electrones. El primer término de la Ec. (4.62) es el operador energía cinética de los núcleos. El segundo término es el operador energía cinética de los electrones. El tercer término es la energía potencial de las repulsiones entre los núcleos, siendo $r_{\alpha\beta}$ la distancia entre los núcleos α y β , cuyos números atómicos son Z_{α} y Z_{β} . El cuarto término es la energía potencial de las atracciones entre los electrones y los núcleos, siendo $r_{i\alpha}$ la distancia entre el electrón i y el núcleo α . El último término es la energía potencial de las repulsiones entre los electrones, siendo r_{ij} la distancia entre los electrones i y j . El nivel cero de energía potencial en la Ec. (4.62) corresponde a situar todas las cargas (electrones y núcleos) infinitamente separadas unas de otras.

Las funciones de onda y las energías de una molécula se obtienen a partir de la ecuación de Schrödinger

$$\hat{H}\psi(q_i, q_{\alpha}) = E\psi(q_i, q_{\alpha}) \quad (4.63)$$

donde q_i y q_{α} simbolizan las coordenadas electrónicas y nucleares, respectivamente. Existen aproximaciones que simplifican el hamiltoniano (4.62). La clave reside en el hecho de que los núcleos son mucho más pesados que los electrones: $m_{\alpha} \gg m_e$.

4.5.1. Aproximación de Born-Oppenheimer

Los electrones se mueven mucho más rápido que los núcleos y de manera aproximada se puede considerar que los núcleos están fijos mientras los electrones llevan a cabo su movimiento, así, es posible omitir los términos de energía cinética nuclear en la Ec. (4.62) y obtener la ecuación para el movimiento electrónico

$$(\hat{H}_{el} - V_{NN})\psi_{el} = U\psi_{el} \quad (4.64)$$

donde \hat{H}_{el} es el *hamiltoniano puramente electrónico*

$$\hat{H}_{el} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_\alpha \sum_i \frac{Z_\alpha e^2}{r_{i\alpha}} + \sum_j \sum_{i>j} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (4.65)$$

y V_{NN} es el término de repulsión nuclear dado por la expresión

$$V_{NN} = \sum_\alpha \sum_{\beta>\alpha} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{r_{\alpha\beta}} \quad (4.66)$$

El hamiltoniano electrónico incluyendo la repulsión nuclear es entonces $\hat{H}_{el} + V_{NN}$.

La energía U en la Ec. (4.64) es la *energía electrónica incluyendo la repulsión internuclear*. Las distancias $r_{\alpha\beta}$ en (4.64) no son variables, sino que se fijan, cada una de ellas, a algún valor constante. De forma que las funciones de onda y las energías dependen paramétricamente de la configuración nuclear

$$\psi_{el} = \psi_{el}(q_i; q_\alpha) \quad y \quad U = U(q_\alpha) \quad (4.67)$$

Las variables en la ecuación de Schrödinger (4.64) son las coordenadas electrónicas. La cantidad V_{NN} es independiente de esas coordenadas y es una constante para una configuración nuclear dada. La omisión de un término constante en el hamiltoniano no afecta a las funciones de onda, simplemente hace que cada valor propio de la energía disminuya en esa cantidad. Por tanto, si V_{NN} se omite en la Ec. (4.64), se obtiene

$$\hat{H}_{el}\psi_{el} = E_{el}\psi_{el} \quad (4.68)$$

donde la *energía puramente electrónica*, E_{el} , (que depende paramétricamente de las coordenadas nucleares q_α) está relacionada con la energía electrónica incluyendo repulsiones internucleares mediante

$$U = E_{el} + V_{NN} \quad (4.69)$$

De esta forma, encontrando E_{el} para una configuración particular de los núcleos mediante la resolución de la Ec. (4.68) es posible calcular U a partir de la Ec. (4.69), donde la constante V_{NN} se obtiene fácilmente a partir de la Ec. (4.66) empleando las mismas posiciones nucleares que se han supuesto anteriormente

Suponiendo que se ha resuelto la ecuación de Schrödinger electrónica, se consideran ahora los movimientos nucleares. Los electrones se mueven mucho más rápidos que los núcleos. Cuando los núcleos cambian ligeramente su configuración (por ejemplo de q'_α a

q'_α), los electrones se ajustan, inmediatamente, al cambio pasando la función de onda electrónica de $\phi_{el}(q_i; q'_\alpha)$ a $\phi_{el}(q_i; q''_\alpha)$, y la energía electrónica de $U(q'_\alpha)$ a $U(q''_\alpha)$. Así, conforme los núcleos se mueven, la energía electrónica varía suavemente según una función de los parámetros que definen la configuración nuclear y $U(q_\alpha)$ llega a ser, en efecto, la energía potencial para el movimiento nuclear. Los electrones actúan como un muelle que conecta los núcleos; conforme cambia la distancia internuclear, cambia la energía almacenada en el muelle. Por lo tanto la ecuación de Schrödinger para el movimiento nuclear es

$$\hat{H}_N \psi_N = E \psi_N \quad (4.70)$$

$$\hat{H}_N = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha} \frac{1}{m_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 + U(q_{\alpha}) \quad (4.71)$$

Las variables en la ecuación de Schrödinger nuclear son las coordenadas nucleares, simbolizadas por q_{α} . El valor propio de la energía E en la Ec. (4.70) es la energía total de la molécula, ya que el hamiltoniano (4.71) incluye los operadores para ambas energías, nuclear y electrónica. E es simplemente un número y no depende de ninguna coordenada. Para cada estado electrónico se debe resolver una ecuación de Schrödinger nuclear diferente, ya que U es distinta para cada estado. En este capítulo centraremos nuestra atención en la ecuación de Schrödinger electrónica (4.64).

La energía total para un estado electrónico de una molécula diatómica, E , es aproximadamente la suma de las energías electrónica, vibracional, rotacional y traslacional: $E \approx E_{elect} + E_{vib} + E_{rot} + E_{tr}$, donde la constante E_{elec} viene dada por $E_{elec} = U(R_e)$.

La aproximación de separar los movimientos electrónico y nuclear, se conoce con el nombre de *aproximación de Born-Oppenheimer* y es básica en química cuántica. El tratamiento matemático de Born y Oppenheimer indica que la verdadera función de onda molecular se aproxima adecuadamente mediante:

$$\psi(q_i, q_{\alpha}) = \psi_{el}(q_i; q_{\alpha}) \psi_N(q_{\alpha}) \quad (4.72)$$

si $(m_e/m_{\alpha})^{1/4} \ll 1$. La aproximación de Born-Oppenheimer introduce poco error para el estado electrónico fundamental de las moléculas diatómicas, para los estados electrónicos excitados, las correcciones son mayores, pero usualmente son todavía pequeñas si se comparan con los errores introducidos por la aproximación empleada para resolver la ecuación de Schrödinger electrónica de moléculas polielectrónicas.

4.5.2. El Método de Hartree-Fock para Moléculas

Los principios de los cálculos SCF moleculares son, esencialmente, los mismos que para los cálculos SCF atómicos (apto. 4.4.2). La función de onda Hartree-Fock molecular se escribe como un producto antisimetrizado (determinante de Slater) de espín-orbitales, siendo cada espín-orbital el producto de un orbital espacial ψ_i y una función de espín (α o β).

La expresión de la energía electrónica molecular de Hartree-Fock, E_{HF} , viene dada por el teorema de variaciones como $E_{HF} = \langle D | \hat{H}_{el} + V_{NN} | D \rangle$, donde D es la función de onda de Hartree-Fock determinante de Slater, y \hat{H}_{el} y V_{NN} vienen dados por las Ecs. (4.65) y (4.66). Ya que V_{NN} no involucra a las coordenadas electrónicas y D está normalizada, se tiene $\langle D | V_{NN} | D \rangle = V_{NN} \langle D | D \rangle = V_{NN}$. El operador \hat{h}_e es la suma de operadores de un electrón \hat{f}_i , y operadores de dos electrones \hat{g}_{ij} ; se tiene $\hat{h}_{el} = \sum_i \hat{f}_i + \sum_j \sum_{i>j} \hat{g}_{ij}$ donde $\hat{f}_i = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_\alpha Z_\alpha / r_{i\alpha}$, y $\hat{g}_i = 1/r_{ij}$. El hamiltoniano \hat{H}_{el} es el mismo que el hamiltoniano \hat{H} para un átomo, excepto que $\sum_\alpha Z_\alpha / r_{i\alpha}$ sustituye a Z/r_i en \hat{f}_i . Así pues, la energía de Hartree-Fock de una molécula diatómica o poliatómica es

$$E_{HF} = 2 \sum_{i=1}^{n/2} H_{ii}^{core} + \sum_{i=1}^{n/2} \sum_{j=1}^{n/2} (2J_{ij} - K_{ij}) + V_{NN} \quad (4.73)$$

$$H_{ii}^{core} \equiv \langle \phi_i(1) | \hat{H}^{core}(1) | \phi_i(1) \rangle \equiv \langle \phi_i(1) | -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_\alpha Z_\alpha / r_{1\alpha} | \phi_i(1) \rangle \quad (4.74)$$

$$J_{ij} \equiv \langle \phi_i(1) \phi_j(2) | 1/r_{12} | \phi_i(1) \phi_j(2) \rangle, \quad K_{ij} \equiv \langle \phi_i(1) \phi_j(2) | 1/r_{12} | \phi_j(1) \phi_i(2) \rangle \quad (4.75)$$

donde se ha cambiado el símbolo del operador \hat{f}_i a $\hat{H}^{core}(1)$, el *hamiltoniano de core de un electrón*

$$\hat{H}^{core}(1) \equiv -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_\alpha \frac{Z_\alpha}{r_{1\alpha}} \quad (4.76)$$

el cual es la suma del operador energía cinética para el electrón 1 y los operadores energía potencial para las atracciones entre el electrón 1 y los núcleos; en $\hat{H}^{core}(1)$ se omiten las interacciones del electrón 1 con los otros electrones. Las sumas sobre i y j se extienden a los $n/2$ orbitales espaciales ocupados, ψ_i de la molécula n -electrónica. En las *integrales de Coulomb*, J_{ij} , y en las *integrales de intercambio*, K_{ij} , la integración se extiende a las coordenadas espaciales de los electrones 1 y 2.

El método de Hartree-Fock busca aquellos orbitales ϕ_i que minimizan la integral variacional E_{HF} . Cada orbital molecular (OM) se toma normalizado: $\langle \phi_i(1) | \phi_i(1) \rangle = 1$, además,

por conveniencia de cálculo se toman OM ortogonales: $\langle \phi_i(1) | \phi_j(1) \rangle = 0$ para $i \neq j$.

Se obtienen que los OM Hartree-Fock ortogonales que satisfacen

$$\hat{F}(1)\phi_i(1) = \varepsilon_i\phi_i(1) \quad (4.77)$$

donde ε_i es la energía orbital, y el *operador de (Hartree-)Fock* es

$$\hat{F}(1) = \hat{H}^{core}(1) + \sum_{j=1}^{n/2} [2\hat{J}_j(1) - \hat{K}_j(1)] \quad (4.78)$$

$$\hat{H}^{core}(1) \equiv -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{1\alpha}} \quad (4.79)$$

donde el *operador de coulomb* \hat{J}_j y el *operador de intercambio* \hat{K}_j están definidos por

$$\hat{J}_j(1)f(1) = f(1) = f(1) \int |\phi_j(2)|^2 \frac{1}{r_{12}} dv_2 \quad (4.80)$$

$$\hat{K}_j(1)f(1) = \phi(1) \int \frac{\phi_j^* f(2)}{r_{12}} dv_2 \quad (4.81)$$

siendo f una función arbitraria y las integrales son definidas para todo el espacio.

El primer término del segundo miembro de la Ec. (4.79) es el operador para la energía cinética de un electrón. El segundo término son los operadores energía potencial para las atracciones entre un electrón y los núcleos. El operador de Coulomb $\hat{J}_j(1)$ es la energía potencial de interacción entre el electrón 1 y una nube de electrones con densidad electrónica $-|\phi_j(2)|^2$; el factor 2 en la Ec. (4.78) aparece debido a que hay dos electrones en cada orbital espacial. El operador de intercambio no tiene una interpretación física simple, pero proviene del requerimiento de que la función de onda sea antisimétrica con respecto al intercambio de electrones. Los operadores de intercambio están ausentes en las ecuaciones de Hartree (4.55). Los OM Hartree-Fock ϕ_i en la Ec. (4.77) son funciones propias del mismo operador \hat{F} y los valores propios son las energías orbitales ε_i .

El verdadero operador hamiltoniano y la función de onda implican a las coordenadas de los n electrones. El operador de Hartree-Fock es un operador de un electrón (solamente incluye las coordenadas de un electrón) y la Ec. (4.77) es una ecuación diferencial de un electrón. Esto se ha indicado en (4.77) escribiendo \hat{F} y ϕ_i como funciones de las coordenadas del electrón 1; aunque se podrían haber usado las coordenadas de cualquier otro electrón. El operador \hat{F} depende de sus propias funciones propias, inicialmente desconocidas. Por tanto, las ecuaciones Hartree-Fock se deben resolver por un procedimiento iterativo.

Para obtener La expresión de las energías orbitales ε_i es

$$\varepsilon_i = \langle \phi_i | \hat{H}^{core}(1) | \phi_i(1) \rangle + \sum_j [2\langle \phi_i(1) | \hat{J}_i(1) | \phi_i(1) \rangle - \langle \phi_i(1) | \hat{K}_j(1) | \phi_i(1) \rangle] = H_{ii}^{core} + \sum_{j=1}^{n/2} (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (4.82)$$

donde H_{ii}^{core} , J_{ij} y K_{ij} están definidas en las Ecs. (4.74) y (4.75).

La suma de (4.82) sobre los $n/2$ orbitales ocupados da

$$\sum_{i=1}^{n/2} \varepsilon_i = \sum_{i=1}^{n/2} H_{ii}^{core} + \sum_{i=1}^{n/2} \sum_{j=1}^{n/2} (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (4.83)$$

Y la energía de Hartree-Fock se expresa como

$$E_{HF} = 2 \sum_{i=1}^{n/2} \varepsilon_i - \sum_{i=1}^{n/2} \sum_{j=1}^{n/2} (2J_{ij} - K_{ij}) + V_{NN} \quad (4.84)$$

Ya que hay dos electrones por OM, la cantidad $2\sum_i \varepsilon_i$ es la suma de las energías orbitales. la sustracción de la doble suma en la Ec. (4.84) evita contar dos veces cada repulsión interelectrónica.

Un desarrollo clave, que ayudó a hacer más factible el cálculo de funciones de onda SCF moleculares precisas, fue el propuesto por Roothaan de expandir los orbitales espaciales ϕ_i como combinaciones lineales de una serie de funciones de base de un electrón χ_s :

$$\phi_i = \sum_{s=1}^b c_{si} \chi_s \quad (4.85)$$

Para representar exactamente los OM ϕ_i , las funciones de base χ_s deberían formar una serie copleta, lo que requiere un numero infinito de funciones base. En la práctica, se usa un numero finito b , de funciones base. Para evitar confusión, se usarán las letras r, s, t, u para designar las funciones base χ , y las letras i, j, k, l para designar los OM ϕ

La sustitución del desarrollo (4.85) en las ecuaciones de Hartree-Fock (4.77) da

$$\sum_s c_{si} \hat{F} \chi_s = \varepsilon_i \sum_s c_{si} \chi_s \quad (4.86)$$

La multiplicación por χ_r^* y la integración dan

$$\sum_{s=1}^b c_{si} (F_{rs} - \varepsilon_i S_{rs}) = 0, \quad r = 1, 2, \dots, b \quad (4.87)$$

$$F_{rs} \equiv \langle \chi_r | \hat{F} | \chi_s \rangle, \quad S_{rs} \equiv \langle \chi_r | \chi_s \rangle \quad (4.88)$$

Las ecuaciones en (4.87) forman una serie de b ecuaciones homogéneas lineales simultáneas en las b incógnitas C_{si} , $s = 1, 2, \dots, b$, que describen a los OM ϕ_i de la Ec. (4.85). Para una solución no trivial, se tiene

$$\det(F_{rs} - \varepsilon_i S_{rs}) = 0 \quad (4.89)$$

Esta es una ecuación secular cuyas raíces dan las energías orbitales, ε_i . Las ecuaciones de (Hartree-Fock-)Roothaan (4.87) se deben resolver por un proceso iterativo, ya que las integrales F_{rs} dependen de los orbitales ϕ_i (a través de la dependencia de \hat{F} con Φ_i), que a su vez dependen de los coeficientes c_{si} , que son las incógnitas.

Se comienza eligiendo para los OM ocupados expansiones como combinaciones lineales de las funciones de base, tal como en la Ec. (4.85). Esta serie inicial de OM se emplea para calcular el operador de Fock \hat{F} a partir de las Ecs. (4.78) a (4.81). Se calculan los elementos de matriz (4.88) y se resuelve la ecuación secular Ec. (4.89) para dar un conjunto inicial de ε_i . Estas ε_i se usan para resolver (4.87) y obtener un conjunto mejorado de coeficientes, dando un conjunto de OM mejorados que se emplea, entonces, para calcular un \hat{F} mejorado, y así sucesivamente. Se continua así hasta que de un ciclo a otro no se obtiene ninguna mejora en los coeficientes y energías de los OM.

Generalmente, cada OM se escribe como combinación lineal de funciones monoeléctricas (orbitales) centradas en cada átomo. Para moléculas diatómicas se pueden usar para los OA funciones de Slater [Ec. (4.59)] para tener un conjunto de funciones base de OA completo, son precisos un numero finito de orbitales de Slater, pero la verdadera función de onda molecular de Hartree-Fock se puede aproximar con un número de orbitales de Slater razonablemente pequeño.

4.6. Métodos de Estructura Electrónica

Las cuatro aproximaciones más importantes para calcular propiedades moleculares son: los métodos de la *mecánica molecular*, métodos *semiempíricos*, métodos *ab initio* y los métodos de la *Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT)*.

Los métodos mecanocuánticos moleculares semiempíricos usan un hamiltoniano más simple que el hamiltoniano molecular correcto y emplean parámetros cuyos valores se ajustan para concordar con los datos experimentales o con los resultados de cálculos *ab initio*. En contraste un cálculo *ab initio* (o de *primeros principios*) usa el hamiltoniano correcto

y no emplea otros datos experimentales que no sean los valores de las constantes físicas fundamentales. Un cálculo SCF Hartree-Fock busca el producto antisimetrizado Φ , de funciones de un electrón que minimiza $\int \phi^* \hat{H} \Phi d\tau$, donde \hat{H} es el hamiltoniano verdadero y, por tanto, es un cálculo ab initio.

La mecánica molecular no es un método mecanocuántico y no usa un operador hamiltoniano o función de onda molecular. En lugar de eso, visualiza la molécula como un conjunto de átomos que se mantienen unidos por enlaces y expresa la energía molecular en términos de constantes de fuerza para la flexión y tensión del enlace y otros parámetros.

A continuación se comentan los métodos mecano-cuánticos empleados durante el trabajo, haciendo hincapié en aquellos que han proveído mejores resultados (DFT y Coupled Cluster)

4.6.1. Teoría de Perturbaciones Møller-Plesset

Se han desarrollado varios métodos de la teoría de perturbaciones para tratar con sistemas de muchas partículas que interactúan (nucleones en un núcleo, átomos en un sólido, o electrones en un átomo o molécula), esos métodos constituyen la teoría de perturbaciones de muchos cuerpos (MBPT). En 1934 Møller y Plesset propusieron un tratamiento de perturbaciones de átomos y moléculas en el que la función de onda sin perturbar es la función de Hartree-Fock; esta forma de MBPT se llama, según el orden de la corrección, *Teoría de perturbaciones Møller-Plesset de orden n (MPn)*.

4.6.2. Interacción de Configuraciones

CI es un cálculo en el que la función de onda se describe como una combinación lineal de CSF (funciones de configuración de estados), en la que cada CSF es una combinación lineal de uno o unos pocos determinantes de Slater y es una función propia de los operadores de espín y satisface los requerimientos de simetría espacial de la molécula. (Alternativamente, la función de onda CI se puede expresar como la combinación lineal equivalente de determinantes de Slater. Cuando se hace esto, el número de determinantes de Slater es mayor que el número de CSF). En los cálculos CI moleculares se empieza con un conjunto de funciones base χ_i , se hace un cálculo SCF para encontrar los OM SCF ocupados y virtuales (desocupados), se usan esos OM para formar funciones de configuración Φ_i (estados), escribiendo la función de onda molecular ψ como una combinación lineal $\sum_i b_i \Phi_i$ de las funciones de configuración y se usa el método de variaciones para encontrar las b_i .

4.6.3. Teoría de Funcionales de la Densidad

Teorema de Hohenberg-Kohn. En 1964, Pierre Hohenberg y Walter Kohn probaron que para moléculas con un estado fundamental no degenerado, la energía molecular del estado fundamental, la función de onda y todas las demás propiedades electrónicas, están determinadas unívocamente por la densidad de probabilidad electrónica del estado fundamental $\rho_0(x, y, z)$, una función de solamente tres variables. (El subíndice cero indica el estado fundamental.) Se dice que la energía electrónica del estado fundamental E_0 es funcional de ρ_0 y se escribe $E_0 = E_0[\rho_0]$, donde los corchetes denotan la relación funcional. La Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT) intenta calcular E_0 y otras propiedades moleculares del estado fundamental a partir de la densidad electrónica del estado fundamental, ρ_0 .

La energía es un funcional de la densidad electrónica, por tanto, sus componentes también lo son:

$$E[\rho_0] = T[\rho_0] + E_{ee}[\rho_0] + E_{en}[\rho_0] + E_{nn} \quad (4.90)$$

donde T es la energía cinética electrónica, E_{ee} y E_{en} son las interacciones electrón-electrón y electrón núcleo respectivamente y finalmente V_{nn} representa la repulsión internuclear.

En la Ec. (4.90) se reconocen dos partes, una que contempla la atracción electrón-núcleo E_{en} (en la que intervienen las coordenadas específicas de los núcleos) y otra independiente del sistema, representada como F_{HK} , que tiene validez universal y se define como el llamado *funcional de Hohenberg-Kohn*:

$$F_{HK}[\rho_0] = T[\rho_0] + E_{ee}[\rho_0] \quad (4.91)$$

A su vez, en el funcional F_{HK} se puede dividir la parte de interacción electrón-electrón en un término que corresponde a la interacción clásica de Coulomb, $J[\rho_0]$, y otro término que describe el resto de interacciones no clásicas

$$E_{ee}[\rho_0] = J[\rho_0] + E_{xc}[\rho_0] \quad (4.92)$$

La energía total queda como sigue:

$$E_0[\rho_0] = E_{en}[\rho_0] + V_{nn} + J[\rho_0] + (T[\rho_0] + E_{xc}[\rho_0]) \quad (4.93)$$

los términos entre paréntesis, funcional de energía cinética y funcional de intercambio-correlación, se evalúan de acuerdo a distintos modelos.

La teoría DFT introduce las ecuaciones de Kohn y Sham, en este formalismo el término de energía cinética se calcula de forma exacta para un conjunto de N electrones no interaccionantes cada uno descrito por un orbital ψ_i de forma que:

$$T = \sum_{i=1}^N \langle \psi_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \psi_i \rangle \quad (4.94)$$

Se considera que la energía cinética que no se tiene en cuenta se incorpora en el término de intercambio correlación E_{xc} .

El problema en DFT es derivar formulas para el término E_{xc} , el cual se considera como la suma de un término de intercambio y otro de correlación:

$$E_{xc}[\rho_0] = E_x[\rho_0] + E_c[\rho_0] \quad (4.95)$$

Aplicando variaciones para minimizar la energía en función de los orbitales, se llega a las ecuaciones de Kohn-Sham, que se resuelven iterativamente aplicando el método SCF. El resultado y la ventaja es que el tiempo de un cálculo DFT es similar al de un cálculo HF, pero incluyendo energía de correlación.

Los métodos DFT se clasifican según el método utilizado para calcular el término de intercambio correlación en: Métodos de densidad local, Métodos $X\alpha$, Métodos del gradiente corregido y Métodos híbridos.

En la presente investigación se usaron funcionales híbridos, los cuales incluyen una mezcla de intercambio Hartree-Fock con intercambio-correlación DFT. Se considera que se obtiene el valor exacto del término de intercambio mediante el método HF, E_x^{HF} , con un determinante de Slater si no hay interacción interelectrónica y se aproxima el valor de E_x y E_c con una expresión adecuada de los funcionales, obteniendo una expresión para la parte de intercambio y otra para la correlación. Las dos expresiones se combinan como una suma de parámetros que se eligen al ajustarse adecuadamente a los datos experimentales. Uno de los funcionales híbridos más utilizados es el *funcional híbrido de tres parámetros de intercambio de Becke y correlación de Lee-Yang-Parr (B3LYP)*. Otros funcionales híbridos utilizados comúnmente son PBE1PBE, MO6L o mPW1PW91.

4.6.4. Método de Clusters Acoplados

El *método de Cluster Acoplados (CC)* para tratar con un sistema de partículas interactuantes fue introducido en torno a 1958 por Coester y Kümmel. Los métodos CC para cálculos electrónicos moleculares fueron desarrollados por Cizek, Paldus, Sinanoglu y Nesbet en

1960, y por Pople y colaboradores y Bartlett y colaboradores en 1970. La ecuación fundamental de la teoría CC es

$$\psi = e^{\hat{T}}\Phi_0 \quad (4.96)$$

donde ψ es una función de onda electrónica molecular exacta no relativista del estado fundamental (no normalizada, pero se puede normalizar al final del cálculo), Φ_0 es la función de onda Hartree-Fock del estado fundamental normalizada, el operador $e^{\hat{T}}$ se define mediante el desarrollo en serie de Taylor

$$e^{\hat{T}} \equiv 1 + \hat{T} + \frac{\hat{T}^2}{2!} + \frac{\hat{T}^3}{3!} + \dots = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{\hat{T}^k}{k!} \quad (4.97)$$

y el operador de cluster \hat{T} es

$$\hat{T} \equiv \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \dots + \hat{T}_n \quad (4.98)$$

donde n es el número de electrones de la molécula, \hat{T}_1 es el *operador de excitación de una partícula* y \hat{T}_2 es el *operador de excitación de dos partículas*

$$\hat{T}_1\Phi_0 \equiv \sum_{a=n+1}^{\infty} \sum_{i=1}^n t_i^a \Phi_i^a, \quad \hat{T}_2\Phi_0 \equiv \sum_{b=a+1}^{\infty} \sum_{a=n+1}^{\infty} \sum_{j=i+1}^n \sum_{i=1}^{n-1} t_{ij}^{ab} \Phi_{ij}^{ab} \quad (4.99)$$

Φ_i^a es un determinante de Slater monoexcitado con el espín orbital ocupado u_i sustituido por el espín orbital virtual u_a y t_i^a es un coeficiente numérico cuyo valor depende de i y de a y se determina por el requerimiento que satisfaga la Ec. (4.96). El operador \hat{T}_1 convierte el determinante de Slater $|u_1 \dots u_n| = \Phi_0$ en una combinación lineal de todos los determinantes de Slater monoexcitados. Φ_{ij}^{ab} es un determinante de Slater con los espín orbitales ocupados u_i y u_j remplazados por los espín orbitales virtuales u_a y u_b , respectivamente; t_{ij}^{ab} es un coeficiente numérico. Definiciones similares son aplicables a $\hat{T}_3, \dots, \hat{T}_n$. Los límites en la Ec. (4.99) se eligen de forma que se incluyan todas las excitaciones simples y dobles posibles, sin duplicación de ninguna excitación.

El efecto en la Ec. (4.96) del operador $e^{\hat{T}}$, es expresar ψ como una combinación lineal de determinantes de Slater que incluyen Φ_0 y todas las posibles excitaciones de los electrones desde los espín orbitales ocupados a los virtuales. La mezcla en la funciones de onda de determinantes de Slater con electrones excitados de espín orbitales ocupados a virtuales permite que los electrones vayan de uno a otro y, por tanto, proporcionan correlación electrónica.

El objetivo de un cálculo CC es obtener los coeficientes $t_i^a, t_{ij}^{ab}, t_{ijk}^{abc}, \dots$ para todo $i, j,$

k, \dots y todo a, b, c, \dots ; una vez que se obtienen estos coeficientes llamados *amplitudes*, se conoce la función de onda la Ec. (4.96).

Para aplicar el método CC, se hacen dos aproximaciones. En la primera, en lugar de usar una serie completa de funciones base, se usa una base finita para expresar los espín orbitales en la función de onda SCF. De esta forma, solamente se dispone de un número finito de orbitales virtuales para usar en la formación de los determinantes excitados. En la segunda, en lugar de incluir todos los operadores $\hat{T}_1, \hat{T}_2, \dots, \hat{T}_n$, se aproxima el operador \hat{T} incluyendo solamente alguno de esos operadores. La teoría demuestra que la contribución más importante a \hat{T} la aporta \hat{T}_2 . La aproximación $\hat{T} \approx \hat{T}_2$ da

$$\psi_{CCD} = e^{\hat{T}_2} \Phi_0 \quad (4.100)$$

La inclusión solamente de \hat{T}_2 da una aproximación CC llamada *método de cluster acoplados dobles* (CCD). La sustitución de la Ec. (4.96) en la ecuación de Schrödinger $\hat{T}\psi = E\psi\Phi_0$ da

$$\hat{H}e^{\hat{T}}\Phi_0 = Ee^{\hat{T}}\Phi_0 \quad (4.101)$$

La multiplicación por Φ_0^* y la integración dan

$$\langle \Phi_0 | \hat{H} | e^{\hat{T}} \Phi_0 \rangle = E \langle \Phi_0 | e^{\hat{T}} \Phi_0 \rangle \quad (4.102)$$

Se tiene $e^{\hat{T}}\Phi_0 = (1 + \hat{T} + \dots)\Phi_0 = \Phi_0 + \hat{T}\Phi_0 + \frac{1}{2}\hat{T}^2\Phi_0 + \dots$ ya que $\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \dots + \hat{T}_n$, las funciones $\hat{T}\Phi_0, \frac{1}{2}\hat{T}^2\Phi_0$, etc. contienen solamente determinantes de Slater con, al menos, un orbital ocupado reemplazado por un orbital virtual. Debido a la ortogonalidad de los espín orbitales, todos los determinantes de Slater excitados son ortogonales a Φ_0 . Por tanto, $\langle \Phi_0 | e^{\hat{T}} \Phi_0 \rangle = \langle \Phi_0 | \Phi_0 \rangle = 1$, y la Ec. (4.102) se convierte en

$$\langle \Phi_0 | \hat{H} | e^{\hat{T}} \Phi_0 \rangle = E \quad (4.103)$$

La multiplicación de la ecuación de Schrödinger (4.101) por Φ_{ij}^{ab*} y la integración dan

$$\langle \Phi_{ij}^{ab} | \hat{H} | e^{\hat{T}} \Phi_0 \rangle = E \langle \Phi_{ij}^{ab} | e^{\hat{T}} \Phi_0 \rangle \quad (4.104)$$

Usando la Ec. (4.103) para eliminar E de (4.104), se obtiene

$$\langle \Phi_{ij}^{ab} | \hat{H} | e^{\hat{T}} \Phi_0 \rangle = \langle \Phi_0 | \hat{H} | e^{\hat{T}} \Phi_0 \rangle \langle \Phi_{ij}^{ab} | e^{\hat{T}} \Phi_0 \rangle \quad (4.105)$$

Hasta aquí el tratamiento es exacto. Recurriendo ahora a la aproximación CCD $\hat{T} \approx \hat{T}_2$, y a las Ecs. (4.103) y (4.105), se obtiene

$$E_{CCD} = \langle \Phi_0 | \hat{H} | e^{\hat{T}_2} \Phi_0 \rangle \quad (4.106)$$

$$\langle \Phi_{ij}^{ab} | \hat{H} | e^{\hat{T}_2} \Phi_0 \rangle = \langle \Phi_0 | \hat{H} | e^{\hat{T}_2} \Phi_0 \rangle \langle \Phi_{ij}^{ab} | e^{\hat{T}_2} \Phi_0 \rangle \quad (4.107)$$

Las amplitudes CCD, t_{ij}^{ab} , se obtienen a partir de una una serie de ecuaciones no lineales

$$\sum_{s=1}^m a_{rs} x_s + \sum_{t=2}^m \sum_{s=1}^{t-1} b_{rst} x_s x_t + c_r = 0, \quad r = 1, 2, \dots, m \quad (4.108)$$

donde x_1, x_2, \dots, x_m son las incógnitas t_{ij}^{ab} , las cantidades a_{rs} , b_{rst} , y c_s son constantes que incluyen las energías orbitales y las integrales de repulsión electrónica para las funciones de base, y m es el número de amplitudes desconocidas t_{ij}^{ab} . La serie de ecuaciones (4.108) se resuelve iterativamente, partiendo de una estimación inicial para las x , obtenida despreciando muchos términos de la Ec. (4.108). Una vez que las x (esto es las t_{ij}^{ab}) se conocen, las funciones de onda se conocen a partir de la Ec. (4.100) y la energía se obtiene de la Ec. (4.106).

El siguiente paso para mejorar el método CCD es incluir el operador \hat{T}_1 y tomar $\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2$ en $e^{\hat{T}}$; *método de cluster acoplados simples y dobles* (CCSD). Con $\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3$, se obtiene el método *método de Cluster Acoplados simples dobles y triples* (CCSDT).

4.7. Conjuntos Base

La mayoría de los cálculos mecano-cuánticos comienzan con la elección de las funciones base χ_r que se usa para expresar los orbitales moleculares ϕ_i como $\phi_i = \sum_r c_{ri} \chi_r$.

Cada OM se puede representar como una combinación lineal de uno o más STO. Para moléculas poliatómicas se usan STOs centrados en cada uno de los átomos. Sin embargo, la presencia de más de dos átomos causa dificultades en la evaluación de las integrales necesarias. Cálculos moleculares SCF precisos de moléculas de tamaño pequeño y medianoproduce de 2×10^4 a 3×10^9 integrales de repulsión electrónica. La evaluación con PC's de integrales de tres y cuatro centros con funciones base STO consume mucho tiempo.

Para acelerar la evaluación de integrales moleculares, Boys en 1950, propuso usar las *funciones tipo gaussiana* (GTF), en lugar de funciones STO. Una *gausiana cartesiana* centra-

da en el átomo b se define como

$$g_{ijk} = Nx_b^i y_b^j z_b^k e^{-\alpha r_b^2} \quad (4.109)$$

donde i , j y k son enteros no negativos, α es un *exponente orbital* positivo, y x_b , y_b , y z_b son coordenadas cartesianas con el origen en el núcleo b . La constante de normalización gaussiana cartesiana es

$$N = \left(\frac{2\alpha}{\pi} \right)^{3/4} \left[\frac{(8\alpha)^{i+j+k} i! j! k!}{(2i)! (2j)! (2k)!} \right]^{1/2} \quad (4.110)$$

Cuando $i + j + k = 0$ (esto es $i = 0$, $j = 0$, $k = 0$), la GTF se denomina gaussiana de *tipo s*; cuando $i + j + k = 1$, se tiene la gaussiana *tipo p*, que contiene el factor x_b , y_b , z_b . Cuando $i + j + k = 2$, se tiene una gaussiana *tipo d*. Hay seis tipos de gaussianas d , con los factores x_b^2 , y_b^2 , z_b^2 , $x_b y_b$, $x_b z_b$ y $y_b z_b$. Se pueden formar cinco combinaciones lineales (que contengan los factores $x_b y_b$, $x_b z_b$ y $y_b z_b$, $x_b^2 - y_b^2$, y $3z_b^2 - r_b^2$), que tienen el mismo comportamiento angular que los cinco orbitales atómicos $3d$ reales. Y de forma análoga para los orbitales *tipo f*.

Representar precisamente un orbital atómico requiere usar una combinación lineal de varias gaussianas. Por tanto un OM SCF-GTF implica la evaluación de muchas más integrales que las correspondientes a un cálculo usando STOs. Sin embargo, la evaluación de las integrales gaussianas consume mucho menos tiempo de CPU que las integrales de Slater.

4.7.1. Conjunto Base Mínimo

Hablando ahora sobre la terminología usada para describir las bases STO. Se denomina *base mínima* a aquella que consta de un STO para cada orbital atómico de capa interna y de capa de valencia, de cada átomo.

4.7.2. Conjunto Base Extendido

Una base *extendida* es de mayor que la base mínima. Así, una *base doble zeta* se obtiene reemplazando cada STO de una base mínima por dos STO que difieren en sus exponentes orbitales ζ . En una base *triple zeta* (TZ) se reemplaza cada STO de una base mínima por tres STO que difieren en sus exponentes orbitales.

Conjunto Base Valencia Desdoblada

Una *base de valencia desdoblada* (SV) usa dos (o más) STO para cada OA de valencia, pero solamente un STO para cada OA de capa interna (core). Una base SV es mínima para los OA de capa interna, y doble zeta (o mayor) para cada OA de valencial. La serie de valencia desdoblada se denominan *doble zeta de valencia* (VDZ), *triple zeta de valencia* (VTZ), etc., de acuerdo con el número de STO empleados para cada OA de valencia.

Conjunto Base Polarizada

Los orbitales atómicos se distorsiona en su forma y tiene sus centros de carga desplazados a consecuencia de la formación de la molécula. Para permitir esta *polarización*, se añaden STO a las funciones de base cuyos números cuánticos son mayores que el l máximo de la capa de valencia del estado fundamental del átomo. Tal base es una base *polarizada*. Un ejemplo común es una *base doble zeta más polarización* (DZ+P o DZP), que, normalmente, añade a una serie doble zeta una serie de cinco funciones $3d$ para cada átomo de la “primera fila” (Li-Ne) y “segunda fila” (Na-Ar), y una serie de tres funciones $2p$ ($2p_x$, $2p_y$, $2p_z$) a cada átomo de hidrógeno .

Conjunto Base con Funciones Difusas

En ciertas aplicaciones, es necesario incluir funciones con exponentes pequeños, esto extiende las regiones de valencia y representan adecuadamente las regiones donde los enlaces son débiles. Una función g_i con un exponente orbital muy pequeño y un descenso lento al aumentar r se denomina función difusa. Las funciones difusas se representan por un signo + y permiten que los orbitales ocupen una gran región en el espacio.

4.7.3. Bases CGTF

Se considera ahora la terminología de las bases gaussianas. En lugar de usar las funciones gaussianas individuales en (4.109) como funciones de base, se toma cada función base como una combinación lineal normalizada de varias gaussianas, de acuerdo con:

$$\chi_r = \sum_u d_{ur} g_{ur} \quad (4.111)$$

donde las g_u son las gaussianas normalizadas dadas en la Ec. (4.109) centradas en el mismo átomo y con los valores i, j, k que las otras, pero diferentes α . Los *coeficientes de contracción* d_{ur} son constantes que se mantienen fijas durante el cálculo. χ_r en la Ec. (4.111) se

llama *función tipo gaussiana contraída* (CGTF) y las g_u se llaman *funcones primitivas*. Usando como bases gaussianas contraídas, en lugar de primitivas, se ahorra mucho tiempo con poca pérdida de precisión si los coeficientes de contracción d_{ur} se eligen bien.

Las clasificaciones dadas para las bases STO se aplican también a las bases CGTF, reemplazando STO por CGTF en cada definición.

Duning y colaboradores han desarrollado las bases CGFT, cc-pVDZ, cc-pVTZ, cc-pVQZ y cc-pV5Z (conjuntamente denominadas *cc-pVnZ*), diseñadas para el uso en los métodos de cálculo que incluyen la correlación electrónica. Aquí, cc-pVDZ quiere decir correlación consistente con funciones doble zeta de valencia polarizadas. La adición de las funciones difusas polarizadas y no polarizadas, genera la serie aumentada *aug-cc-pVnZ*.

4.8. Superficie de Energía Potencial

La geometría de una molécula no lineal con N núcleos se define mediante $3N - 6$ coordenadas nucleares independientes $q_1, q_2, \dots, q_{3N-6}$ y su energía electrónica U depende de esas coordenadas. La función U es la *Superficie de Energía Potencial (PES)* de la molécula, así llamada debido a que U es la energía potencial en la ecuación de Schrödinger para el movimiento nuclear (4.70) y (4.71). Si U depende de dos variables, su representación gráfica da una superficie en el espacio tridimensional ordinario. Sin embargo, debido al gran número de variables, en general U es una “superficie” en un “espacio” abstracto de $3N - 5$ dimensiones. En la PES molecular existen diferentes puntos críticos. Un *punto de silla de primer orden* significa que es un máximo de energía para una variable y un mínimo de energía para las variables restantes. El *mínimo global* es el punto de energía más bajo de la PES. Un *mínimo local* es aquel más bajo en energía que todos los puntos de la PES en su vecindad inmediata. En la Figura 4.1 se muestra una superficie con tales puntos críticos.

La *conformación* de una molécula se especifica dando los valores de todos los ángulos diedros entorno a los enlaces simples. Una conformación que corresponde a un mínimo de energía (local o global) se llama *confórmero*.

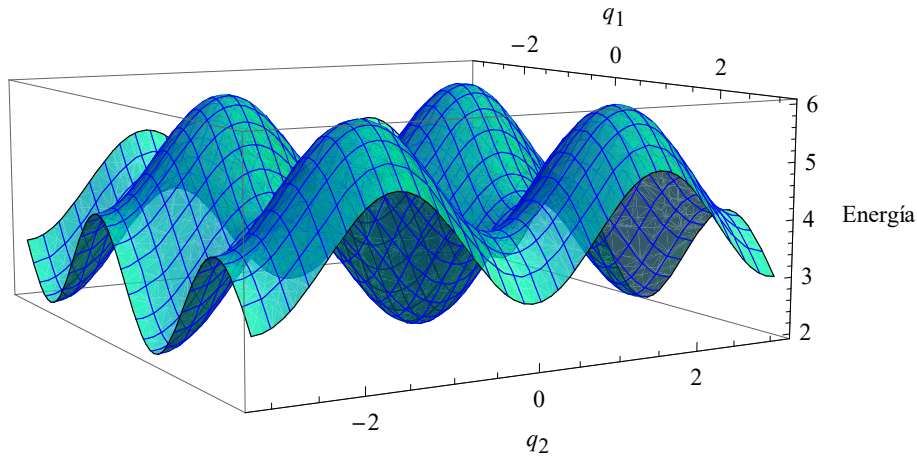


Figura 4.1: Representación de una superficie de potencial con máximos, mínimos y puntos de silla.

4.9. Clasificación de Estados por Simetría

Muchos de los potenciales de interés en el dominio microscópico describen la interacción entre pares de partículas. Tales potenciales son usualmente funciones simétricas de posición y esta característica permite una considerable simplificación del análisis. Considerando, pues, el caso especial en el cual el potencial $V(x)$ es simétrico

$$V(x) = V(-x) \quad (4.112)$$

La simplificación referida es una consecuencia del hecho de que cuando V es simétrico, también lo es el hamiltoniano. Por lo tanto, cuando \hat{H} opera sobre cualquier función este no cambia las propiedades de simetría de esa función. Esto significa que la ecuación de Schrödinger puede ser separada en dos ecuaciones independientes, una involucrando solo funciones de estados simétricos, la otra solo funciones de estados antisimétricos

$$\hat{H}\psi_{E,+} = E\psi_{E,+} \quad (4.113a)$$

$$\hat{H}\psi_{E,-} = E\psi_{E,-} \quad (4.113b)$$

Esto nos dice entonces que *los estados estacionarios en un potencial simétrico pueden ser siempre clasificados de acuerdo con su paridad*, esto es, ellos siempre pueden ser elegidos para tener simetría definida, sin pérdida de generalidad. más particularmente, puesto que los estados *enlazantes* en una dimensión son no degenerados, *cada estado enlazante en un potencial simétrico o bien debería ser par o impar*.

Metodología

Como se ha puesto de manifiesto en los antecedentes a este trabajo, existen diversas maneras de calcular las frecuencias de inversión de gran amplitud del amoniaco. En el caso particular de la presente tesis, se buscó desarrollar un tratamiento sencillo pero a su vez preciso en la predicción de los resultados, además de flexible en su aplicación a otros sistemas. Para ello se estableció el siguiente esquema general de trabajo. Primero, considerando únicamente el modo de vibración asociado a la inversión de la molécula, se calculó una PES unidimensional. La PES y la información estructural requerida en el desarrollo se obtuvieron a partir de cálculos mecano-cuánticos de estructura electrónica. Segundo, se modeló el potencial de inversión usando como función de ajuste una expresión analítica de tipo polinomial. Y por último, se calcularon las frecuencias de inversión de gran amplitud a través del método variacional lineal. A continuación se detalla cada una de estas etapas.

5.1. Cálculo de la PES

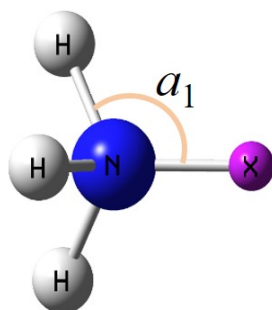
Como se ha mencionado, se eligió trabajar con una PES unidimensional^a correspondiente al desplazamiento del plano de los hidrógenos a lo largo de la coordenada de inversión. El cálculo de la PES se hizo a través de la optimización parcial de geometría^b de 16 diferentes conformaciones de inversión. De modo que las energías calculadas para tales

^aEmplear una PES unidimensional resulta conveniente para obtener una expresión analítica sencilla para el potencial, de modo que se facilite el cálculo de las frecuencias de inversión.

^bEl ángulo α_1 mostrado en la Figura 5.1 se mantuvo fijo.

Tabla 5.1: Definición de la matriz-Z del amoniaco

N_1						
X_2	1	r_1				
H_3	1	r_2	2	a_1		
H_4	1	r_3	2	a_1	3	d_1
H_5	1	r_4	2	a_1	4	d_2

**Figura 5.1:** Matriz-Z y variable de inversión a_1 del NH₃.

confórmeros constituyen la curva de energía potencial (PES unidimensional) para la inversión del amoniaco.

Los confórmeros de inversión fueron generados a partir de la matriz-Z dada en la Figura 5.1. Como se puede observar se introdujo un dummy^c en la molécula, esto se hizo con el fin de poder obtener fácilmente las conformaciones de inversión a través de la definición del ángulo a_1 , de modo que, cada conformación corresponde a un valor específico de tal ángulo, en un intervalo de 90° a 132°.

Se exploró una variedad de métodos y conjuntos base con el fin de hallar aquel más adecuado en la descripción del sistema; en primera instancia se eligieron y compararon 10 métodos diferentes, tanto ab initio como DFT, estos fueron: HF, B3LYP, PBE1, M06L, MP2(FULL), MP3, MP4(SQD), QCIS, CCSD y CCSD(T), usando el conjunto base, cc-pVTZ. Las calulos se llevaron a cabo empleando el paquete computacional Gaussian 09.²⁹

Una vez obtenidas las curvas se analizaron los resultados con el fin de elegir los métodos óptimos para el estudio del sistema en cuestión. Se atendió a dos aspectos, las energías calculadas y la estimación en la barrera de inversión. Aquellos métodos que proporcionaron las curvas de más baja energía se consideraron mejores, así como aquellos que proporcionaron los valores más cercanos al reporte experimental para la barrera de inversión.

Con base en los criterios mencionados se eligieron los dos mejores métodos DFT y los

^cUn dummy es un átomo ficticio, representado por la letra X. Es una herramienta que sirve como auxiliar en la definición de estructuras moleculares. El átomo dummy no interfiere en el cálculo de la estructura electrónica del sistema.

dos mejores métodos ab initio, esto es, B3LYP, M06L, MP2 y CCSD(T); con estos cuatro métodos se prosiguió a analizar el efecto del conjunto base en los cálculos, empleando ahora el conjunto base aumentado, aug-cc-pVTZ. A partir de los resultados obtenidos se eligió el mejor método ab initio y el mejor DFT, siendo B3LYP y CCSD(T) tales métodos.

Posteriormente, se probaron dos conjuntos base más, a saber DGDZVP y cc-pVQZ, con el fin de hallar el más adecuado para cada método. Se encontró que el funcional B3LYP con el conjunto base DGDZVP y el método CCSD(T) con el conjunto base cc-pVQZ son los niveles de teoría más adecuados para la descripción del sistema en estudio.

Finalmente, a los niveles de teoría elegidos, se calculó la estructura de equilibrio, relajando totalmente el ángulo a_1 y se añadió este nuevo punto a la respectiva curva de potencial. Así mismo, se corroboró que la conformación para $a_1 = 90^\circ$ correspondía efectivamente a un estado de transición, esto se hizo mediante la opción TS disponible para la *keyword* `opt` del software Gaussian 09, diseñada específicamente para la optimización de estructuras de transición.

5.2. Modelado del Potencial de Inversión

En las curvas previamente calculadas se tomó la energía absoluta, E . Sin embargo, resulta más conveniente tomar la energía relativa, E_{relat} , respecto a la energía del TS, E_{max} . Así, para cada punto en la curva se tomó la diferencia $E_{\text{relat}} = E - E_{\text{max}}$. Con esto la curva se desplaza sobre el eje de las ordenadas, de manera que ahora el máximo de la curva se sitúa en $E_{\text{relat}} = 0$.

Se ha dicho ya que el movimiento que se desea describir es el desplazamiento del plano de los hidrógenos a lo largo de la coordenada de inversión, x . Inicialmente, al no contar con valores de la coordenada de inversión para obtener las curvas de potencial en función de esta variable, se describió el movimiento en función del ángulo a_1 . La variable a_1 está relacionada con la coordenada de inversión, sin embargo, resulta más conveniente trabajar directamente con x como variable de inversión en vez de a_1 . Por tanto, una vez que se tuvieron disponibles valores de x , a través de las optimizaciones de geometría, las curvas de potencial se graficaron nuevamente, ahora en función de x .

Así, se tomó como función modelo o de ajuste un polinomio de la forma

$$V(x) = \sum_{i=0}^n a_i x^{2i} \quad (5.1)$$

donde a_i son coeficientes de ajuste, $V(x)$ es el potencial relativo al máximo de energía

(energía del TS), y $2n$ es el grado del polinomio. Se consideraron cinco polinomios diferentes, correspondientes a $n = 2, 3, 4, 5$ y 6 .

Las curvas calculadas a nivel B3LYP/DGDZVP y CCSD(T)/cc-pVQZ fueron ajustadas por el método de mínimos cuadrados, empleando un código desarrollado en lenguaje Fortran que proporciona los coeficientes de ajuste a_i a través del uso de la librería de algoritmos matemáticos y estadísticos IMSL.

Considerando el polinomio de más alto grado, el potencial ajustado viene dado por la expresión:

$$V(x) = a_0 + a_1x^2 + a_2x^4 + a_3x^6 + a_4x^8 + a_5x^{10} + a_6x^{12} \quad (5.2)$$

Con esto en la siguiente sección se detalla el cálculo de los valores propios correspondientes e la inversión del amoniaco.

5.3. Cálculo de las Frecuencias de Inversión

Antes de proseguir con el cálculo de las las frecuencias es conveniente reescribir el potencial de manera que resulte más sencillo el cálculo de los valores propios. Así, primero se define un nuevo potencial de la forma:

$$V'(x) = V(x) - a_0 \quad (5.3)$$

es decir:

$$V'(x) = a_1x^2 + a_2x^4 + a_3x^6 + a_4x^8 + a_5x^{10} + a_6x^{12} \quad (5.4)$$

con lo cual la función de potencial es situada en $x = 0$.

Después, de acuerdo al signo de los coeficientes de ajuste obtenidos^d, la Ec. (5.4) se reescribió como

$$V'(x) = -\frac{1}{2}ax^2 + \frac{1}{2}bx^4 - cx^6 + dx^8 - ex^{10} + fx^{12} \quad (5.5)$$

de modo que $a = -2a_1$, $b = 2a_2$, $c = -a_3$, $d = a_4$, $e = -a_5$ y $f = a_6$; con lo que se asegura tener constantes positivas.

Con lo anterior se estuvo en condiciones de construir el hamiltoniano para el sistema

^dEn el desarrollo metodológico se muestra el caso del polinomio de más alto grado con el que se trabajo, doceavo grado. Sin embargo, en todos los casos se halló consistencia en la alternancia de los signos, siendo el término cuadrático negativo. La única excepción fue el caso del polinomio de doceavo grado para el ajuste de los datos obtenidos a nivel B3LYP/DGDVP, en cuyo caso el coeficiente de x^{10} resulto ser positivo y el coeficiente de x^{12} negativo, con lo cual el potencial tomó la forma $V'(x) = -1/2ax^2 + 1/2bx^4 - cx^6 + dx^8 + ex^{10} - fx^{12}$, de modo que $e = a_5$ y $f = -a_6$

en estudio.

Se sabe que en general:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} \quad (5.6)$$

donde \hat{T} y \hat{V} son los operadores de energía cinética y potencial respectivamente. En este caso la energía cinética viene dada por:

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dx^2} \quad (5.7)$$

donde μ es la masa reducida y el potencial que describe el sistema (otra vez considerando el polinomio de más alto grado con el que se trabajó) está dado por la ecuación Ec. (5.5), de modo que el hamiltoniano asociado al sistema es:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dX^2} - \frac{1}{2}ax^2 + \frac{1}{2}bx^4 - cx^6 + dx^8 - ex^{10} + fx^{12} \quad (5.8)$$

Para facilitar el cálculo de los valores propios resulta conveniente realizar una transformación a coordenadas adimensionales como sigue. Se define la variable adimensional

$$Q = \frac{x}{\alpha} \quad (5.9)$$

de modo que se usa la transformación

$$x = \alpha Q \quad (5.10)$$

Así, por la regla de la cadena se tiene que:

$$\frac{d^2}{dx^2} = \frac{1}{\alpha^2} \frac{d^2}{dQ^2} \quad (5.11)$$

y el Hamiltoniano toma la forma:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu\alpha^2} \frac{d^2}{dQ^2} - \frac{1}{2}a\alpha^2 Q^2 + \frac{1}{2}b\alpha^4 Q^4 - c\alpha^6 Q^6 + d\alpha^8 Q^8 - e\alpha^{10} Q^{10} + f\alpha^{12} Q^{12} \quad (5.12)$$

Factorizando el término $\hbar^2/\mu\alpha^2$

$$\hat{H} = \frac{\hbar^2}{\mu\alpha^2} \left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dQ^2} - \frac{1}{2} \frac{a\alpha^4\mu}{\hbar^2} Q^2 + \frac{1}{2} \frac{b\alpha^6\mu}{\hbar^2} Q^4 - \frac{c\alpha^8\mu}{\hbar^2} Q^6 + \frac{d\alpha^{10}\mu}{\hbar^2} Q^8 - \frac{e\alpha^{12}\mu}{\hbar^2} Q^{10} + \frac{f\alpha^{14}\mu}{\hbar^2} Q^{12} \right] \quad (5.13)$$

Haciendo ahora $a\alpha^4\mu/\hbar^2 = 1$ se tiene que:

$$\alpha = \left(\frac{\hbar^2}{a\mu} \right)^{1/4} \quad (5.14)$$

Sustituyendo α en la ecuación Ec. (5.13) se tiene que:

$$\hat{H} = \left(\frac{\hbar^2 a}{\mu} \right)^{1/2} \left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dQ^2} - \frac{1}{2} Q^2 + \frac{1}{2} \frac{b\mu}{\hbar^2} \left(\frac{\hbar^2}{a\mu} \right)^{3/2} Q^4 - \frac{c\mu}{\hbar^2} \left(\frac{\hbar^2}{a\mu} \right)^2 Q^6 \right. \\ \left. + \frac{d\mu}{\hbar^2} \left(\frac{\hbar^2}{a\mu} \right)^{5/2} Q^8 - \frac{e\mu}{\hbar^2} \left(\frac{\hbar^2}{a\mu} \right)^3 Q^{10} + \frac{f\mu}{\hbar^2} \left(\frac{\hbar^2}{a\mu} \right)^{7/2} Q^{12} \right] \quad (5.15)$$

Definiendo la unidad de energía ε :

$$\varepsilon = \left(\frac{\hbar^2 a}{\mu} \right)^{1/2} \quad (5.16)$$

El Hamiltoniano toma la forma:

$$\hat{H} = \varepsilon \left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dQ^2} - \frac{1}{2} Q^2 + \frac{b\varepsilon}{2a^2} Q^4 - \frac{c\varepsilon^2}{a^3} Q^6 + \frac{d\varepsilon^3}{a^4} Q^8 - \frac{e\varepsilon^4}{a^5} Q^{10} + \frac{f\varepsilon^5}{a^6} Q^{12} \right] \quad (5.17)$$

Donde se tienen las constantes adimensionales:

$$\lambda = \frac{b\varepsilon}{2a^2}; \quad \sigma = \frac{c\varepsilon^2}{a^3}; \quad \gamma = \frac{d\varepsilon^3}{a^4}; \quad \tau = \frac{e\varepsilon^4}{a^5}; \quad \eta = \frac{f\varepsilon^5}{a^6} \quad (5.18)$$

De manera que el Hamiltoniano Ec. (5.17) queda como sigue:

$$\hat{H} = \varepsilon \left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dQ^2} - \frac{1}{2} Q^2 + \lambda Q^4 - \sigma Q^6 + \gamma Q^8 - \tau Q^{10} + \eta Q^{12} \right] \quad (5.19)$$

Así se puede definir el término entre corchetes como un hamiltoniano reducido adimensional:

$$\hat{H}' = -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dQ^2} - \frac{1}{2} Q^2 + \lambda Q^4 - \sigma Q^6 + \gamma Q^8 - \tau Q^{10} + \eta Q^{12} \quad (5.20)$$

De manera que el Hamiltoniano Ec. (5.19) queda como sigue:

$$\hat{H} = \varepsilon \hat{H}' \quad (5.21)$$

Por lo tanto, inicialmente se calcularon los valores propios del hamiltoniano reducido según la ecuación

$$\hat{H}'\psi = E'\psi \quad (5.22)$$

sin embargo, los valores propios que realmente se desean obtener son los del hamiltoniano \hat{H} , dados por la ecuación de valor propio

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (5.23)$$

escribiendo Ec. (5.23) en términos de \hat{H}' según la Ec. (5.21) se tiene

$$\varepsilon \hat{H}'\psi = E\psi \quad (5.24)$$

que es posible reescribir como

$$\hat{H}'\psi = \frac{E}{\varepsilon}\psi \quad (5.25)$$

es posible, por comparación entre (5.22) y (5.25) que E' (valores propios del hamiltoniano reducido (5.20)) son iguales a E/ε , por tanto los valores propios del hamiltoniano de interés, \hat{H} , son

$$E = \varepsilon E' \quad (5.26)$$

por lo tanto, para obtener los valores de energía adecuados [correspondientes al hamiltoniano Ec. (5.19)] simplemente se multiplicaron por la correspondiente unidad de energía, ε , los obtenidos para el hamiltoniano \hat{H}' .

Las energías E' se obtuvieron a través del método variacional lineal. Como se mencionó en la Sec. 4.2 para resolver por métodos matriciales el sistema de ecuaciones [Ec. (4.37a)] que surge al emplear el método variacional lineal es necesario construir una matriz cuadrada [Ec. (4.37b)], en este caso, \mathbf{H}' con elementos $H'_{mn} = \langle f_m | \hat{H}' | f_n \rangle$, para la cual se hallan sus valores propios o característicos, que corresponden justamente a las energías E' . Los valores propios de \mathbf{H}' y los elementos H'_{mn} se evaluaron computacionalmente empleando el software Mathematica 9.0³⁰

En este punto cabe precisar que, por la propiedad de simetría que posee el potencial [ver Sec. 4.9], fue posible obtener soluciones independientes para los estados pares e impares, esto es, para obtener las energías del hamiltoniano \hat{H}' se resolvieron dos ecuaciones independientes [ver Ec. (4.113)]. Así, para cada una de estas ecuaciones se usaron diferentes funciones variacionales, según se evaluaban estados pares o impares:

Las funciones base se eligieron de la siguiente forma:

$$\sqrt{\frac{2}{L}} \cos \frac{n\pi Q}{L}; \quad \text{para estados pares} \quad (5.27a)$$

$$\sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{n\pi Q}{L}; \quad \text{para estados impares} \quad (5.27b)$$

es posible observar que las funciones base elegidas son las funciones propias f° , del hamiltoniano \hat{H}° , correspondientes al sistema de una partícula libre y cuya energía viene dada por la expresión $E^\circ = \frac{\pi n^2}{2L^2}$ (en unidades atómicas). Elegir tales funciones resulta conveniente en el desarrollo como se verá a continuación.

Sean los elementos de la matriz \mathbf{H}'

$$H'_{mn} = \int_{-L/2}^{L/2} f_m^\circ \hat{H}' f_n^\circ dQ \quad (5.28)$$

Ahora bien, en el sistema de la partícula libre el hamiltoniano está dado en unidades atómicas por:

$$\hat{H}^\circ = -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dQ^2} \quad (5.29)$$

comparando (5.29) con el hamiltoniano reducido (5.20) es posible ver que este último se puede escribir de la forma

$$\hat{H}' = \hat{H}^\circ + V(Q) \quad (5.30)$$

donde

$$V(Q) = \frac{1}{2}Q^2 + \lambda Q^4 + \sigma Q^6 + \gamma Q^8 + \tau Q^{10} + \eta Q^{12} \quad (5.31)$$

y los elementos de la matriz \mathbf{H}' se expresan como

$$\begin{aligned} H'_{mn} &= \int_{-L/2}^{L/2} f_m^\circ (\hat{H}^\circ + V(Q)) f_n^\circ dQ = \int_{-L/2}^{L/2} f_m^\circ \hat{H}^\circ f_n^\circ dQ + \int_{-L/2}^{L/2} f_m^\circ V(Q) f_n^\circ dQ \\ &= \int_{-L/2}^{L/2} f_m^\circ E_n^\circ f_n^\circ dQ + \int_{-L/2}^{L/2} f_m^\circ V(Q) f_n^\circ dQ \\ &= E_n^\circ \int_{-L/2}^{L/2} f_m^\circ f_n^\circ dQ + \int_{-L/2}^{L/2} f_m^\circ V(Q) f_n^\circ dQ \end{aligned} \quad (5.32)$$

además, puesto que f_m° y f_n° son ortonormales se tiene que

$$\int_{-L/2}^{L/2} f_m^\circ f_n^\circ dQ = \delta_{mn} \quad (5.33)$$

y finalmente los elementos de matriz \mathbf{H}' toman la forma

$$H'_{mn} = E_n^{\circ} \delta_{mn} + \int_{-L/2}^{L/2} f_m^{\circ} V(Q) f_n^{\circ} dQ \quad (5.34)$$

Definiendo

$$V_{mn} = \int_{-L/2}^{L/2} f_m^{\circ} V(Q) f_n^{\circ} dQ \quad (5.35)$$

se tiene

$$H_{mn} = E_n^{\circ} \delta_{mn} + V_{mn} \quad (5.36)$$

Las integrales V_{mn} se evaluaron empleando el software Mathematica 9.0.³⁰ Aquellas integrales correspondientes a estados pares ($n = 1, 3, 5, \dots$) se evaluaron usando la función base dada en la Ec. (5.27a), mientras las integrales asociadas a estados impares ($n = 2, 4, 6, \dots$) se evaluaron tomando como funciones base la Ec. (5.27b).

Una vez que se tuvieron evaluadas las integrales V_{mn} se prosiguió a calcular los valores propios de la matriz \mathbf{H}' ; se observó el número de funciones base que resultaran adecuadas para el cálculo de los valores propios, de modo que se aumentó gradualmente el número de funciones base hasta que no hubo cambio en los valores calculados. Los límites de integración también se variaron gradualmente con el mismo fin.

Las frecuencias de vibración fueron determinadas usando la ecuación de Plank

$$\Delta E = h\nu \quad (5.37)$$

donde h es la constante de Plank, se tomo el valor de $6.6260755 \times 10^{-27}$ erg s; ΔE es la diferencia de energía correspondiente a la transición entre los niveles de interés, en todos los casos solo se consideraron transiciones desde el nivel fundamental, que es el más poblado; y ν es la frecuencia a determinar. Por otra parte, se calcularon las frecuencias de tunelaje para el estado fundamental, Δ_0 y para el primer excitado, Δ_1 , de acuerdo a las Ecs. (1.1a) y (1.1b), respectivamente.

Se calcularon también algunas constantes moleculares de interés. La barrera de inversión H dada por la diferencia entre la energía de la conformación totalmente optimizada y la energía del estado de transición; la coordenada de inversión en el equilibrio x_e , a partir de la geometría completamente optimizada del amoniaco; el ángulo de inversión en el equilibrio β_e , también a partir de la geometría totalmente optimizada; la constante de anarmonicidad λ , de acuerdo a la Ec. (5.18); la masa reducida, μ , según la expresión Ec. (1.3); y

la frecuencia de vibración fundamental ν_0 , de acuerdo a la expresión

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{a}{\mu} \right)^{1/2} \quad (5.38)$$

donde a se definió en el apartado anterior como $a = -2a_1$.

A lo largo del desarrollo expuesto se tomó como referencia el ajuste al polinomio de doceavo grado, en el caso de los demás polinomios que se consideraron se siguió un procedimiento análogo. Así mismo, cabe reiterar, el procedimiento se llevo a cabo con cada uno de los niveles de teoría elegidos para el estudio en la Sec. 5.1.

5.4. Calculo del Amoniaco Deuterado y la Fosfina

El amoniaco posee diversos isotopólogos, son de particular interés los simétricos pues es más plausible en estos casos usar la misma curva de potencial sin introducir un error significativo. De este modo con el fin de observar el comportamiento de las especies isotópicas simétricas del amoniaco, se aplico en el caso particular del ND_3 . Se empleó la misma curva de energía potencial calculada para el amoniaco, se calcularon las frecuencias de vibración a lo largo de la coordenada de inversión, las correspondientes frecuencias de inversión del estado fundamental y primer excitado, y las constantes moleculares previamente mencionadas. siguiendo la misma metodología descrita para el amoniaco.

Finalmente, con el propósito de probar la aplicabilidad de la metodología desarrollada en moléculas estructuralmente similares al amoniaco, se llevó a cabo el cálculo de las frecuencias de inversión de la fosfina, PH_3 . El primer paso fue calcular la curva de energía potencial a lo largo de la coordenada de inversión, esto a los mismos niveles de teoría elegidos para el estudio del amoniaco, B3LYP/DGDZVP y CCSD(T)/cc-pVQZ, a través de la optimización de 17 conformaciones incluida la conformación de equilibrio y el TS. Las conformaciones se obtuvieron a partir de una matriz-Z análoga a la construida para el amoniaco, salvo la única diferencia el nitrógeno cambio por fósforo. Así mismo se llevo a cabo el ajuste de las curvas calculadas, usando los mismos también polinomios de grado cuarto, sexto, octavo, décimo y doceavo. En el cálculo de los valores propios se usó el mismo número de funciones base y los mismos límites de integración que en el amoniaco. Las frecuencias de vibración y de tunelaje de gran amplitud se calcularon de la misma forma que en el caso del amoniaco.

Discusión de Resultados

Las frecuencias de vibración para el modo de inversión, las constantes moleculares y los desdoblamientos o frecuencias de inversión de gran amplitud del NH_3 , ND_3 y PH_3 , obtenidos a través de cálculos DFT y CC, se discuten en este capítulo. Además, se presentan las geometrías optimizadas y curvas de energía potencial que fueron calculadas como parte del trabajo. Así mismo, se hace un análisis del proceso de selección de los métodos mecano-cuánticos usados para el estudio.

6.1. Curva de Energía Potencial

La primera parte del trabajo consistió, acorde a la metodología recién descrita, en el cálculo de la curva de energía potencial para la inversión del amoníaco analizando una variedad de métodos mecano-cuánticos.

En la Figura 6.1 se muestran las curvas obtenidas empleando los diez métodos considerados; en todos los casos, como punto de partida se usó el conjunto base cc-pVTZ. Se observa que los métodos DFT proporcionan las curvas más bajas en energía; en seguida se encuentran los métodos CC y MP, los cuales proporcionan resultados muy similares entre sí; finalmente, como era de esperarse, HF proporciona valores muy por arriba respecto al resto de los métodos.

Adicionalmente, con el fin de tener una medida aproximada de la exactitud de los diferentes métodos respecto al cálculo de la barrera de inversión, se realizó una estimación preliminar del valor de dicha constante. La barrera de inversión se define como la diferen-

cia de energía entre el estado de transición y la conformación de equilibrio (mínimo global). Sin embargo, para hacer la estimación preliminar, para cada una de las curvas dadas en la Figura 6.1 se tomó la diferencia entre la energía correspondiente al punto $\alpha_1 = 90^\circ$ y la energía del punto más bajo de la respectiva curva^a.

En la Tabla 6.1 se reportan los valores calculados teóricamente para la barrera de inversión, así como el valor experimental, la diferencia teórico-experimental y las energías absolutas de los conformeros respecto a los cuales se calcularon las barreras teóricas. Se observa que la mayoría de los métodos variacionales (exceptuando el funcional M06L), así como MP2 predicen valores menores al experimental; el resto de los métodos predicen valores por arriba.

B3LYP predice el valor más pequeño para la barrera de inversión, sin embargo, no el más exacto. Los métodos MP, CC y QCI, aún cuando proporcionan energías muy similares entre si, la diferencia al momento de calcular la barrera de inversión resulta significativa entre ellos. Los métodos perturbativos resultan ser los más exactos en el cálculo de la barrera, CCSD(T) por su parte se aleja considerablemente del reporte experimental.

Podría pensarse que B3LYP al ser el método que más bajas energías proporciona (y por tanto más cercanas a las reales al ser un método variacional), debería describir mejor la barrera de inversión, sin embargo, como ya se comentó no sucede así. Esto sugiere que si bien las energías B3LYP son un límite superior más próximo a los valores reales, la curva de potencial resulta no tener un perfil energético adecuado en el sentido que no describe adecuadamente la barrera energética entre el mínimo global y el estado de transición. La discrepancia puede encontrarse en el estado de transición; sabiendo que B3LYP está parametrizado para ajustarse a datos experimentales (conformaciones de equilibrio) se sugiere pues que ese sea el motivo por el que B3LYP no describe adecuadamente el TS y en consecuencia la barrera de inversión. La estructura predicha para el TS posiblemente sea energéticamente más próxima a la conformación de equilibrio que al TS en sí, dando de esta manera una diferencia de energía menor a la real. CCSD(T) tampoco describe adecuadamente la barrera de inversión, pero en este caso la estimación es mayor al valor real. Caso contrario a B3LYP y CCSD(T), MP2 parece describir adecuadamente el TS y la conformación de equilibrio dando buenos resultados para la barrera de inversión.

Con el fin de obtener mejores resultados, en particular en la estimación de la barrera de inversión, aunque también para observar el efecto en la curva total, se prosiguió a realizar los cálculos nuevamente, ahora empleando una conjunto base de mayor tamaño.

^aTal punto no corresponde a una estructura completamente optimizada, por tanto no es el mínimo global, pero se encuentra muy cercano en energía, por tanto, constituye una buena aproximación.

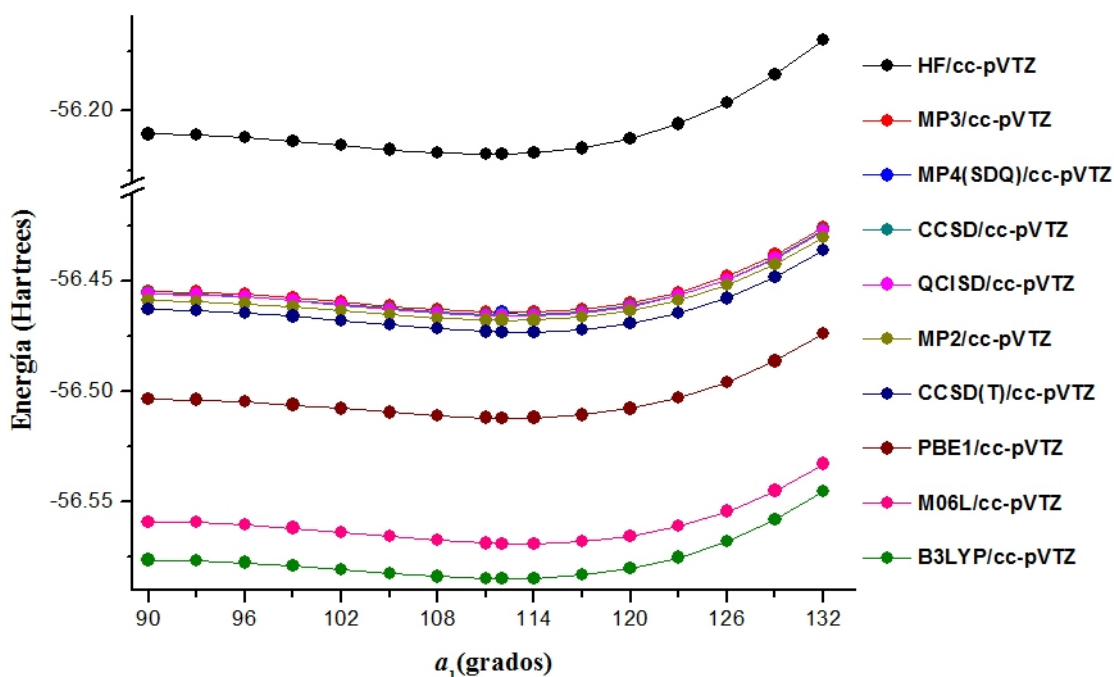


Figura 6.1: Curva de energía potencial para la inversión del NH_3 calculada con 10 diferentes métodos y el conjunto base cc-pVTZ. Se grafican energías absolutas.

Tabla 6.1: Barrera de inversión, H , del NH_3 y diferencias $H_{\text{teo}} - H_{\text{exp}}$, expresadas en cm^{-1} . Valores teóricos $H_{\text{teo}} = E_{\text{min}} - E_{a_1=90^\circ}$ calculados usando 10 diferentes métodos y el conjunto base cc-pVTZ. E_{min} y $E_{a_1=90^\circ}$ son energías absolutas dadas en hartree.

Nivel de Teoría	E_{min}	$E_{a_1=90^\circ}$	H	$H_{\text{teo}} - H_{\text{exp}}$
Exp ²¹			2020±12	
MP2/cc-pVTZ	-56.46785554	-56.45893070	1958.77	-61.2254
MP3/cc-pVTZ	-56.46426750	-56.45469210	2101.55	81.5573
MP4(SDQ)/cc-pVTZ	-56.46559290	-56.45581140	2146.79	126.7910
PBE1/cc-pVTZ	-56.51207535	-56.50346458	1889.84	-130.1552
CCSD/cc-pVTZ	-56.46549512	-56.45566713	2156.99	136.9944
QCISD/cc-pVTZ	-56.46576322	-56.45589491	2165.84	145.8436
HF/cc-pVTZ	-56.21828532	-56.20974693	1873.95	-146.0402
B3LYP/cc-pVTZ	-56.58472023	-56.57628681	1850.92	-169.0793
M06L/cc-pVTZ	-56.56896058	-56.55896362	2194.07	174.0794
CCSD(T)/cc-pVTZ	-56.47313800	-56.46300070	2224.88	204.8801

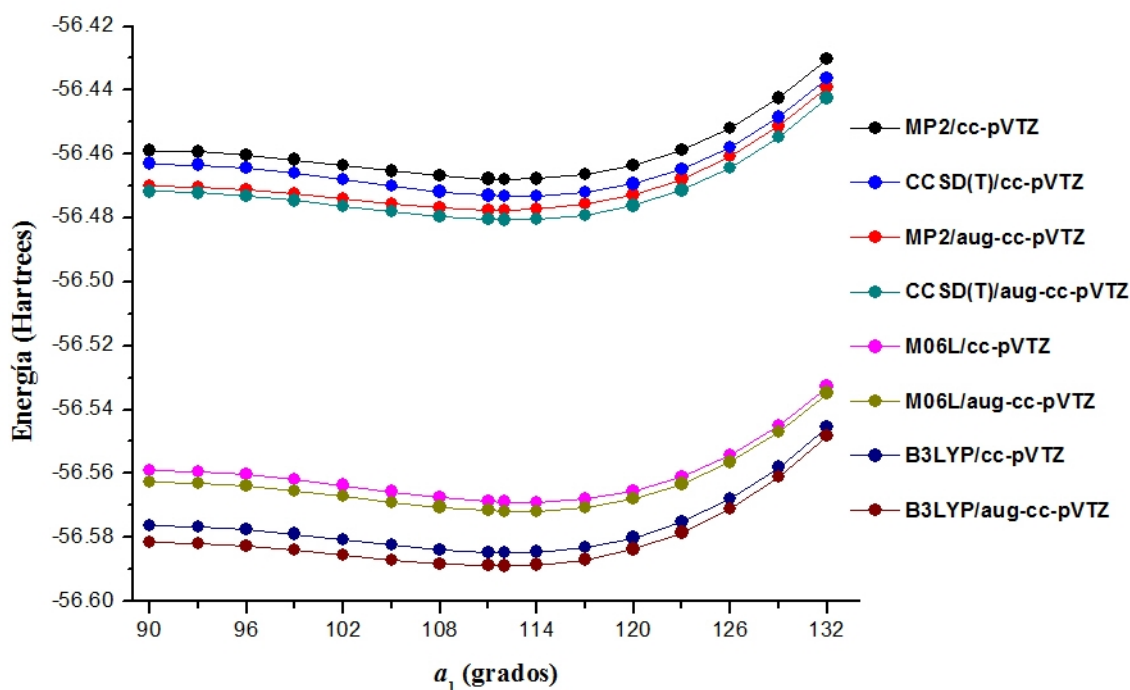


Figura 6.2: Curva de energía potencial para la inversión del NH_3 calculada con 4 diferentes métodos y los conjuntos base cc-pVTZ y aug-cc-pVTZ. Se grafican energías absolutas.

En esta segunda etapa de selección no se repitieron los cálculos con los diez métodos analizados anteriormente, en cambio, se tomaron solo dos métodos DFT y dos ab initio; aquellos que proporcionaron las curvas de mas baja energía y por tanto más cercanas a la exacta. Los métodos fueron: B3LYP, M06L, MP2 y CCSD(T); la selección se realizó previendo considerar también los métodos que mejor estiman la barrera de inversión, pues es un aspecto importante en la descripción del movimiento de inversión.

En la Figura 6.2 se reportan las curvas obtenidas empleando los cuatro métodos seleccionados y el conjunto base aumentado aug-cc-pVTZ. Se observa que añadir funciones difusas al sistema provee una mejora en el cálculo de las curvas, pues, en los cuatro casos se obtienen energías más bajas al pasar del conjunto base cc-pVTZ al respectivo conjunto aumentado.

Por su parte, en la Tabla 6.2 se reportan las barreras de inversión estimadas con los cuatro métodos y el conjunto base aumentado, así como las diferencias respecto al reporte experimental y las energías absolutas respecto a los cuales se determinaron las barreras.

Comparando los valores de la Tabla 6.2 con los correspondientes en la Tabla 6.1 se puede apreciar que en los cuatro casos al pasar del conjunto cc-pVTZ al aug-cc-pVTZ los valores estimados para la barrera energética disminuyen, esto tiene implicaciones distintas según el método del que se trate. En el caso de B3LYP y MP2 con el conjunto base cc-pVTZ

Tabla 6.2: Barrera de inversión, H , del NH_3 y diferencias $H_{\text{teo}} - H_{\text{exp}}$, expresadas en cm^{-1} . Valores teóricos $H_{\text{teo}} = E_{\text{min}} - E_{a_1=90^\circ}$ calculados usando 4 diferentes métodos y los conjuntos base cc-pVTZ y aug-cc-pVTZ. E_{min} y $E_{a_1=90^\circ}$ son energías absolutas dadas en hartree.

Nivel de Teoría	E_{min}	$E_{a_1=90^\circ}$	H	$H_{\text{teo}} - H_{\text{exp}}$
Exp ²¹			2020±12	
M06L/aug-cc-pVTZ	-56.57174197	-56.56265803	1993.69	-26.3053
CCSD(T)/aug-cc-pVTZ	-56.48055334	-56.47173913	1934.49	-85.5043
MP2/aug-cc-pVTZ	-57.47748919	-56.46995540	1653.47	-366.5262
B3LYP/aug-cc-pVTZ	-56.58885020	-56.58153641	1605.19	-414.8088

se tienen estimaciones por debajo del valor real, de manera que al pasar al conjunto aug-cc-pVTZ, lo que produce una disminución en el valor estimado, se tiene como consecuencia que el valor estimado se aleje aun más del reporte experimental; se concluye entonces que para estos dos métodos no resulta favorable el uso de funciones difusas. Por otra parte en el caso de M06L y CCSD(T) con en conjunto cc-pVTZ las estimaciones están por arriba del valor real, por tanto, al pasar al conjunto aumentado (lo que disminuye el valor estimado) se obtiene una mejor aproximación al valor real, concluyendo que para estos métodos resulta acertado el uso de funciones difusas.

Lo anterior suscitó la inquietud sobre cuál sería el efecto de usar un conjunto base más pequeño en el caso de los métodos B3LYP o MP2. Mientras en el caso de M06L y CCSD(T) se planteó la posibilidad de examinar si un conjunto con más funciones de valencia desdoblada pueda mejorar las estimaciones o si daría lugar a un valor muy pequeño y por tanto más alejado del real.

Con el fin de aclarar estas interrogantes sobre el efecto de la base se prosiguió a realizar el cálculo de las curvas una vez más, ahora con los conjuntos base DGDZVP y cc-pVQZ. Continuando con el mismo razonamiento para la elección de los métodos, se tomó solamente un método DFT y uno ab initio; aquellos que estimaron las curvas más bajas en energía y por tanto más próximas a la verdadera. Los métodos fueron B3LYP y CCSD(T).

Las cuatro curvas obtenidas se presentan en la Figura 6.3. Se observa como, independientemente del tamaño de la base, B3LYP estima valores de energía por debajo de los estimados por CCSD(T), además, la diferencia de energía entre los valores calculados con bases de diferente tamaño es pequeña comparada con el caso de CCSD(T); para este último método, por el contrario se requiere de una base de mayor tamaño para estimar energías más bajas y la diferencia de energía al pasar de una base a otra de subsecuente tamaño es mayor.

Así mismo, en la Tabla 6.3 se reportan las barreras de inversión calculadas a dichos niveles de teoría. Como se esperaba, al usar la base DGDZVP se obtienen mejores resultados

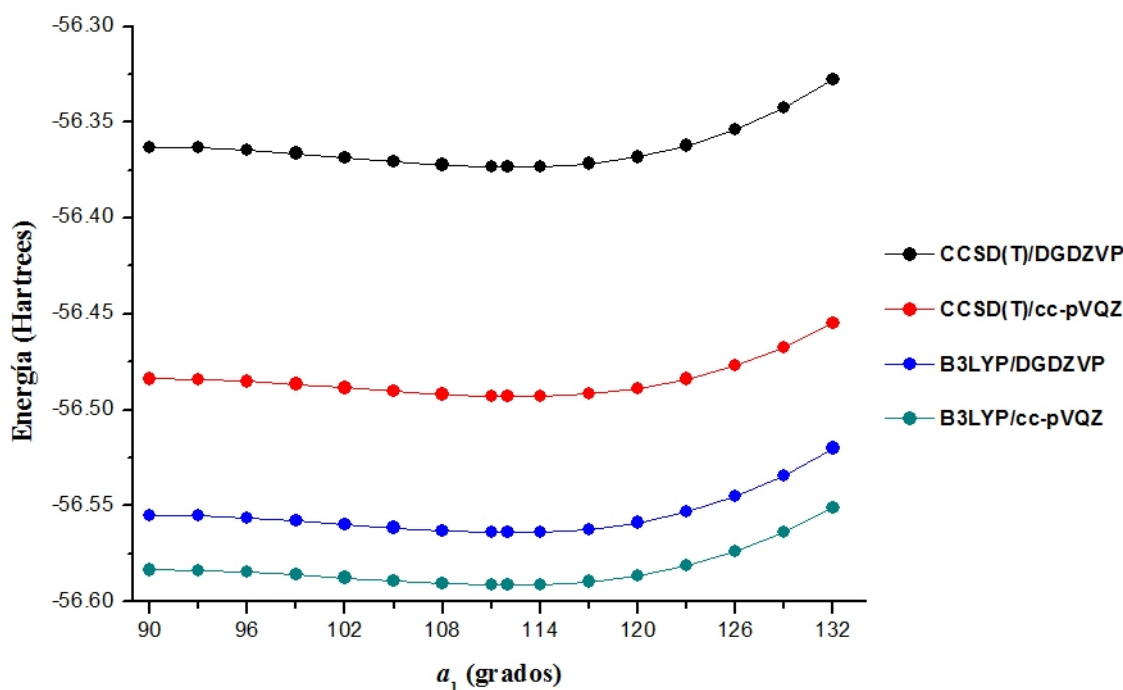


Figura 6.3: Curva de energía potencial para la inversión del NH_3 calculada con 2 diferentes métodos y los conjuntos base DGDZVP y cc-pVQZ. Se grafican energías absolutas.

en B3LYP y en el caso de CCSD(T) se mejoran significativamente los resultados empleando el conjunto base cc-pVQZ. Así mismo se ve que el uso de conjuntos de valencia triple o cuadruple no resulta adecuado para llevar a cabo cálculos B3LYP, mientras en caso de CCSD(T) no se obtienen valores precisos si se usa un conjunto base doble zeta.

Por tanto en el caso de B3LYP, el uso del conjunto base DGDZVP conlleva a un equilibrio entre obtener una estimación precisa de la barrera de inversión y tener valores de energía adecuados. En el caso de CCSD(T), usar el conjunto base cc-pVQZ permite estimar energías más bajas y a la vez una barrera de inversión cercana al valor exacto.

De este modo, se eligieron B3LYP/DGDZVP y CCSD(T)/cc-pVQZ como los niveles de

Tabla 6.3: Barrera de inversión, H , del NH_3 y diferencias $H_{\text{teo}} - H_{\text{exp}}$, expresadas en cm^{-1} . Valores teóricos $H_{\text{teo}} = E_{\text{min}} - E_{a_1=90^\circ}$ calculados usando 2 diferentes métodos y los conjuntos base DGDZVP y cc-pVQZ. E_{min} y $E_{a_1=90^\circ}$ son energías absolutas, dadas en hartree.

Nivel de Teoría	E_{min}	$E_{a_1=90^\circ}$	H	$H_{\text{teo}} - H_{\text{exp}}$
Exp ²¹			2020±12	
CCSD(T)/cc-pVQZ	-56.49303170	-56.48382360	2020.94	0.9443
B3LYP/DGDZVP	-56.56403836	-56.55486720	2012.83	-7.1635
B3LYP/cc-pVQZ	-56.59140886	-56.58345397	1745.90	-274.0945
CCSD(T)/DGDZVP	-56.37342824	-56.36294312	2301.21	281.2172

teoría más adecuados para continuar el estudio de la inversión del amoniaco^b.

Acorde a la metodología, lo siguiente fue optimizar el TS y la estructura de equilibrio con los niveles de teoría recién mencionados, para así obtener las nuevas curvas de potencial incluyendo el mínimo global.

En la Figura 6.4 se muestran las geometrías optimizadas correspondientes al estado de transición y a la conformación de equilibrio. De igual forma, en la Tabla 6.4 se muestran los principales parámetros geométricos optimizados de dichas conformaciones. Se reporta el ángulo diedro H-N-H-H el cual proporciona una idea de la *planaridad* de la molécula, así, mientras para el TS presenta un valor de 180° , indicando una conformación totalmente plana, en la conformación de equilibrio posee un valor de 113° aproximadamente. Por su parte, el ángulo de valencia se va abriendo al ir desde la conformación de equilibrio hacia la conformación del estado de transición. Por último se observa que la distancia N-H disminuye en el estado de transición, esto puede deberse a un efecto inductivo causado por el par libre del amoniaco el cual acentúa la electronegatividad del N atrayendo con más fuerza a los electrones de los H, este efecto también debe estar presente en el mínimo, sin embargo debe ser más fuerte en el TS para compensar la repulsión que se presenta entre los electrones de los hidrógenos y el par libre, si los electrones son atraídos más fuertemente por el nitrógeno para reducir dicha repulsión se tiene, por tanto, un enlace de menor tamaño. Comparando los métodos se observa que B3LYP predice, para la conformación de equilibrio, valores mayores que los estimados con CCSD(T). En el caso del TS se observa que los valores estimados para el ángulo diedro y el ángulo de valencia son los mismos con ambos métodos, corroborando con esto la completa planaridad de la conformación del estado de transición; el enlace N-H es el único que difiere, siendo el valor estimado con B3LYP mayor que aquel calculado con CCSD(T).

A partir de las geometrías totalmente optimizadas se determinaron los valores en el equilibrio del ángulo y de la coordenada de inversión, los cuales se reportan en la Tabla 6.5. B3LYP resulta ser mejor en la descripción de dichas constantes geométricas; CCSD(T) también predice valores muy cercanos a los experimentales, la coordenada de inversión está dentro del intervalo experimental. En la misma tabla se reporta la masa reducida calculada con ambos niveles de teoría; se tomó la masa del ^1H como $m_H = 1.0078250321$ uma y la masa del ^{14}N como $m_N = 14.0030740052$ uma. El valor estimado a nivel B3LYP es menor que el estimado a nivel CCSD(T), esto resulta lógico pues la masa reducida depende directamente del ángulo de inversión, el cual muestra ese mismo comportamiento.

^bEn adelante durante la discusión se obvia el uso de las respectivas bases y se hace referencia sólo a los métodos.

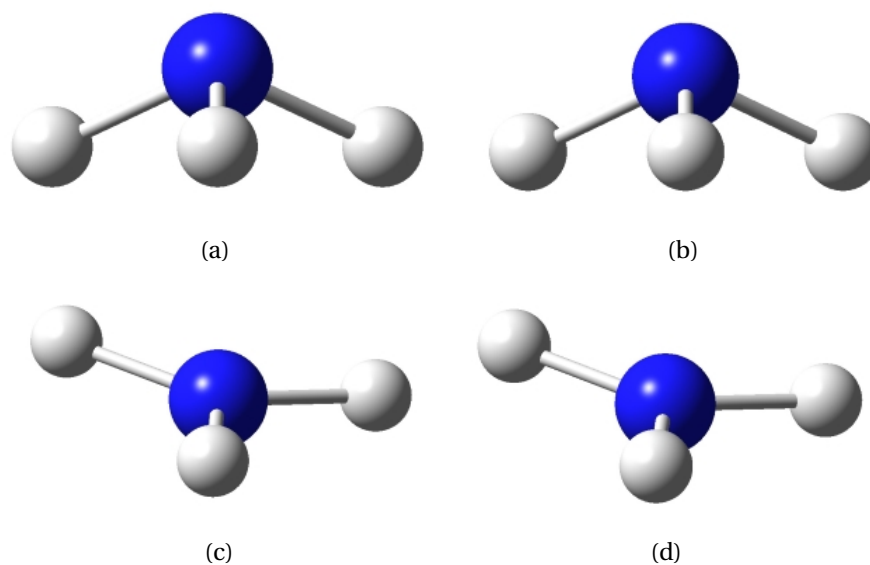


Figura 6.4: Geometría optimizada del NH_3 . Arriba: conformación de equilibrio, a nivel (a) B3LYP/DGDZVP y (b) CCSD(T)/cc-pVQZ. Abajo: estado de transición, a nivel (c) B3LYP/DGDZVP y (d) CCSD(T)/cc-pVQZ.

Tabla 6.4: Parámetros geométricos del NH_3 , (a) conformación de equilibrio, (b) estado de transición; optimizados a nivel B3LYP/DGDZVP y CCSD(T)/cc-pVQZ.

(a)		
	Nivel de Teoría	
	B3LYP/DGDZVP	CCSD(T)/cc-pVQZ
H-N-H-H (grados)	113.554	112.731
H-N-H (grados)	106.590	106.183
N-H (Å)	1.01899	1.01242

(b)		
	Nivel de Teoría	
	B3LYP/DGDZVP	CCSD(T)/cc-pVQZ
H-N-H-H (grados)	180.000	180.000
H-N-H (grados)	120.000	120.000
N-H (Å)	1.00410	0.99487

Tabla 6.5: Constantes moleculares del NH_3 a nivel B3LYP/DGDZVP y CCSD(T)/cc-pVQZ.

	Nivel de Teoría		Exp ^{21,31}
	B3LYP/DGDZVP	CCSD(T)/cc-pVQZ	
β_e (grados)	22.22	22.59	21.816
x_e (Å)	0.382	0.379	0.382±0.004
μ (g)	4.17x10 ⁻²⁴	4.41x10 ⁻²⁴	—

6.2. Potencial de Inversión

Las curvas que incluyen el mínimo global, calculadas en la sección anterior, se ajustaron a través del método de mínimos cuadrados empleando como función modelo polinomios de la forma dada en la Ec. (5.1). Los coeficientes de ajuste así obtenidos fueron usados para determinar las constantes adimensionales λ , σ , γ , τ y η [Ec. (5.18)], las cuales posteriormente fueron empleadas para construir el operador de energía potencial durante el cálculo de las frecuencias de vibración.

En la Tabla 6.6 se presentan los coeficientes de ajuste correspondientes a cada uno de los polinomios en cuestión. Se observa que los coeficiente de los primeros términos de cada polinomio contribuyen en mayor medida al ajuste. También es posible observar la alternancia en los signos de los coeficientes, siendo el primer coeficiente negativo, tanto en el caso de B3LYP como CCSD(T), la alternancia persiste salvo en el caso de la curva B3LYP ajustada al polinomio de doceavo grado, en este caso el coeficiente del término x^{10} en vez de ser negativo como se esperaba, resultó ser positivo y el coeficiente del término x^{12} resultó ser negativo y no positivo. En el tratamiento, esto solo implica tomar $e = a_5$ en lugar de $e = -a_5$, en la definición de la constante τ . Respecto a la forma de la curva, el signo del coeficiente de ajuste hace que esta sea o bien más ancha o más angosta; en el caso de $e = a_5$, el cambio de signo respecto a los otros ajustes solo modifica ligeramente la forma de la curva.

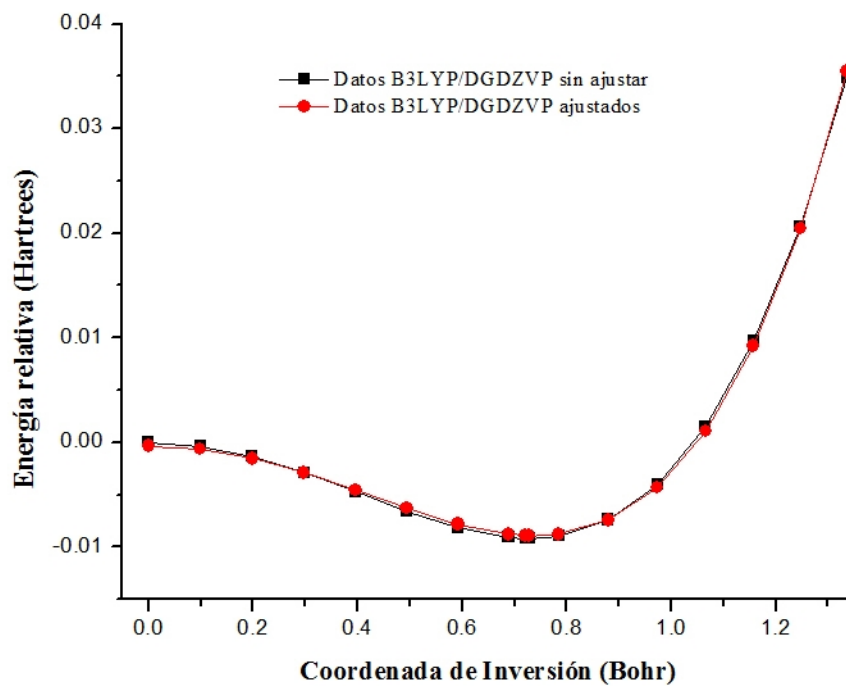
En las Figuras 6.5 y 6.6 se presentan, respectivamente, las curvas ajustadas para los polinomios de cuarto y doceavo grado, comparadas con las correspondientes curvas sin ajustar. Se aprecia que hay un mejor ajuste de las curvas al polinomio de doceavo grado que al polinomio de grado cuarto. Los valores graficados se reportan en las Tablas 6.7 y 6.8. Las curvas ajustadas con los polinomios de grado sexto, octavo y décimo, exhiben un comportamiento similar a las presentadas: los datos se ajustan mejor al modelo conforme aumenta el grado del polinomio. Así, la mayor diferencia entre la curva ajustada y aquella sin ajustar es en el caso del polinomio de cuarto grado, disminuyendo esta diferencia en el caso del polinomio de sexto grado, mientras que para los polinomios de octavo, decimo y doceavo grado la diferencia es mínima. Esto se puede observar gráficamente y corroborar al observar los valores de los residuos $E_{\text{ajs}} - E_{\text{relat}}$, que disminuyen de un orden de 1×10^{-4} en el caso del polinomio de cuarto grado a un orden de 1×10^{-7} en el caso del polinomio de doceavo grado. Las energías graficadas son relativas al máximo de cada curva (energía del TS) y están graficadas respecto a la coordenada de inversión, x .

A partir de las curvas ajustadas también se calcularon las barreras de inversión que se reportan en la Tabla 6.9. Se observa que el polinomio de cuarto grado no permite estimar

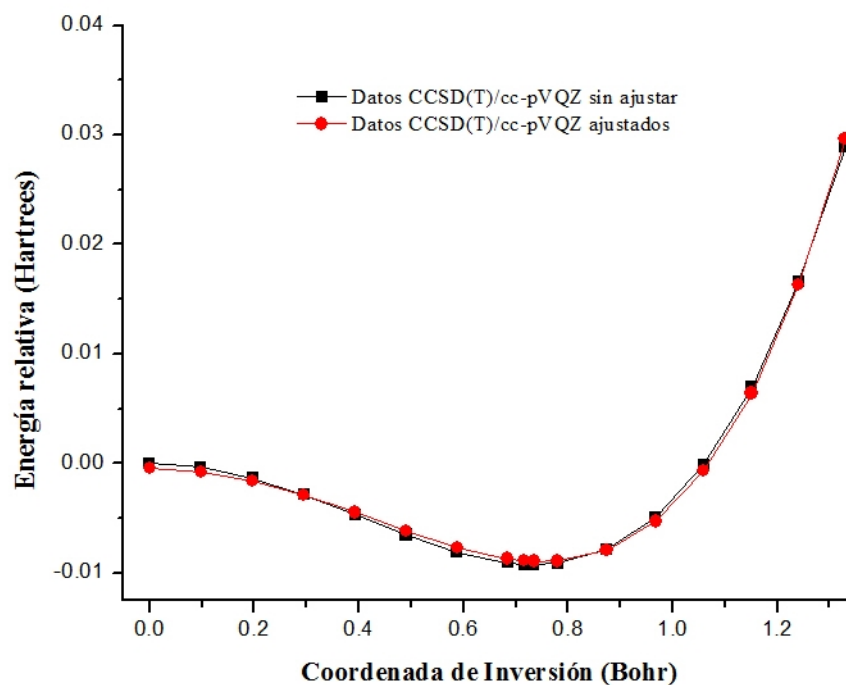
Tabla 6.6: Coeficientes de ajuste para la curva de inversión del NH_3 , correspondientes a los diferentes polinomios considerados; $2n$ es el grado del polinomio.

$2n$	Coeficientes	Nivel de Teoría	
		B3LYP/DGDZVP	CCSD(T)/cc-pVQZ
4	a_1	-3.1487×10^{-2}	-3.0072×10^{-2}
	a_2	2.8843×10^{-2}	2.6613×10^{-2}
6	a_1	-3.4953×10^{-2}	-3.4565×10^{-2}
	a_2	3.4595×10^{-2}	3.4148×10^{-2}
	a_3	-2.2895×10^{-3}	-3.0292×10^{-3}
8	a_1	-3.5543×10^{-2}	-3.5681×10^{-2}
	a_2	3.6356×10^{-2}	3.7505×10^{-2}
	a_3	-3.9281×10^{-3}	-6.1821×10^{-3}
	a_4	4.6967×10^{-4}	9.1241×10^{-4}
10	a_1	-3.5781×10^{-2}	-3.5961×10^{-2}
	a_2	3.7450×10^{-2}	3.8806×10^{-2}
	a_3	-5.6995×10^{-3}	-8.3124×10^{-3}
	a_4	1.6360×10^{-3}	2.3303×10^{-3}
	a_5	-2.6709×10^{-4}	-3.2817×10^{-4}
12	a_1	-3.5754×10^{-2}	-3.5981×10^{-2}
	a_2	3.7260×10^{-2}	3.8952×10^{-2}
	a_3	-5.2154×10^{-3}	-8.6900×10^{-3}
	a_4	1.0844×10^{-3}	2.7648×10^{-3}
	a_5	1.9416×10^{-5}	-5.5609×10^{-4}
	a_6	-5.5304×10^{-5}	4.4422×10^{-5}

valores adecuados para la barrera de inversión, el ajuste de las curvas B3LYP y CCSD(T) a este polinomio provee valores que no se encuentran dentro del valor reportado experimental. Al aumentar un término al polinomio se observa una mejoría en los valores estimados, con ambos métodos. A partir de este polinomio en adelante se estiman valores dentro del reporte experimental. Al pasar del polinomio de sexto grado al de octavo se observa una mejora notoria, para ambos métodos, mientras al pasar al polinomio décimo la variación en el valor estimado es mínima, lo mismo al pasar al polinomio de doceavo grado. Comparando, ahora los métodos, se observa que en el caso del polinomio de cuarto grado B3LYP proporciona valores más cercanos al reporte experimental que CCSD(T), sin embargo en ambos casos, distan mucho de ser valores fiables. En el caso de los polinomios de sexto grado en adelante se observa que CCSD(T) se acerca más al valor central del reporte experimental. Por tanto, los polinomios de octavo, décimo y doceavo grado, así como el método CCSD(T) se consideraron más adecuados para la descripción de la barrera de inversión.



(a)



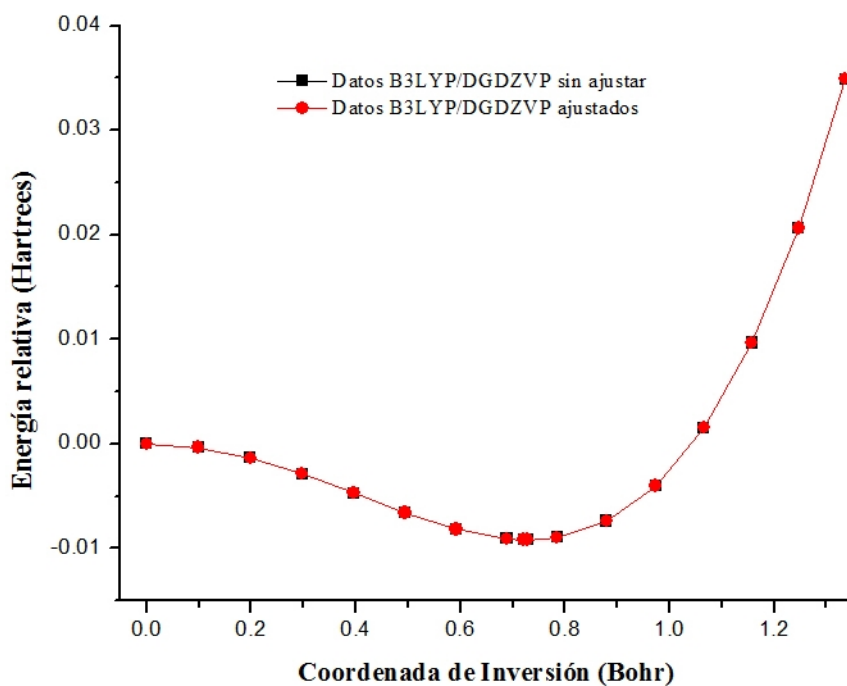
(b)

Figura 6.5: Curva de potencial para la inversión del NH_3 ajustada a una función polinomial de 4° grado. Se compara con la respectiva curva sin ajustar. Cálculos a nivel (a) B3LYP/DGDZVP y (b) CCSD(T)/cc-pVQZ.

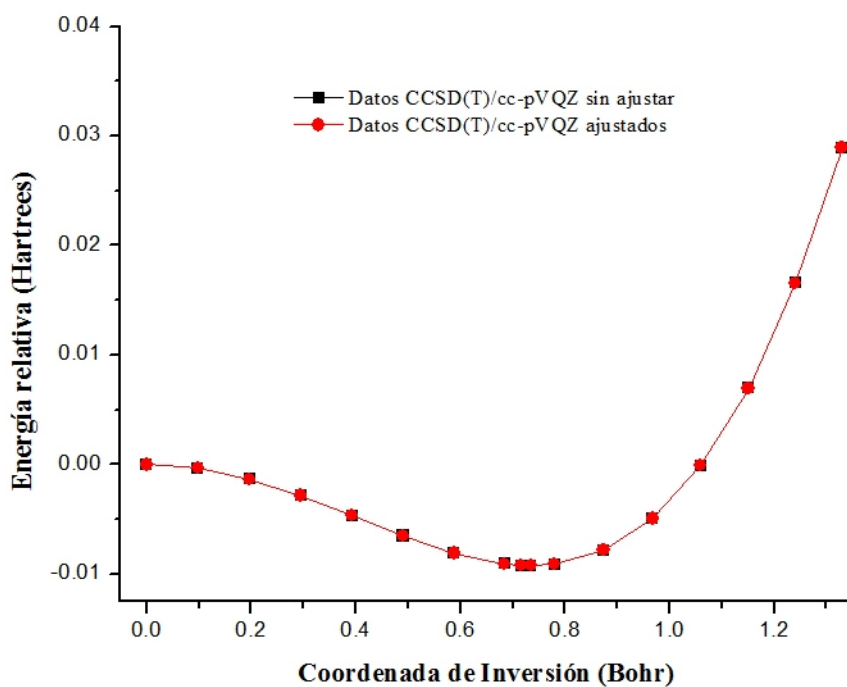
Tabla 6.7: Coordenada de inversión (x), energía relativa (E_{relat}), valores ajustados (E_{ajs}) y residuo ($E_{\text{ajs}} - E_{\text{relat}}$) del NH_3 para el ajuste a una función polinomial de 4° grado. Cálculos a nivel (a) B3LYP/DGDZVP y (b) CCSD(T)/cc-pVQZ.

(a)			
x	E_{relat}	E_{ajs}	$E_{\text{ajs}} - E_{\text{relat}}$
0	0	-3.4165×10^{-4}	-3.4165×10^{-4}
0.099	-3.4917×10^{-4}	-6.4954×10^{-4}	-3.0037×10^{-4}
0.199	-1.3519×10^{-3}	-1.5383×10^{-3}	-1.8644×10^{-4}
0.298	-2.8774×10^{-3}	-2.9040×10^{-3}	-2.6561×10^{-5}
0.396	-4.7155×10^{-3}	-4.5753×10^{-3}	1.4028×10^{-4}
0.495	-6.5881×10^{-3}	-6.3172×10^{-3}	2.7090×10^{-4}
0.592	-8.1646×10^{-3}	-7.8365×10^{-3}	3.2816×10^{-4}
0.689	-9.0794×10^{-3}	-8.7895×10^{-3}	2.8989×10^{-4}
0.721	-9.1712×10^{-3}	-8.9159×10^{-3}	2.5530×10^{-4}
0.728	-9.1743×10^{-3}	-8.9280×10^{-3}	2.4633×10^{-4}
0.785	-8.9486×10^{-3}	-8.7921×10^{-3}	1.5650×10^{-4}
0.880	-7.3847×10^{-3}	-7.4311×10^{-3}	-4.6470×10^{-5}
0.974	-4.0066×10^{-3}	-4.2749×10^{-3}	-2.6825×10^{-4}
1.066	1.5553×10^{-3}	1.1202×10^{-3}	-4.3517×10^{-4}
1.157	9.6601×10^{-3}	9.2099×10^{-3}	-4.5024×10^{-4}
1.247	2.0659×10^{-2}	2.0476×10^{-2}	-1.8367×10^{-4}
1.337	3.4902×10^{-2}	3.5453×10^{-2}	5.5146×10^{-4}

(b)			
x	E_{relat}	E_{ajs}	$E_{\text{ajs}} - E_{\text{relat}}$
0	0	-4.5347×10^{-4}	-4.5347×10^{-4}
0.098	-3.4510×10^{-4}	-7.4233×10^{-4}	-3.9723×10^{-4}
0.197	-1.3361×10^{-3}	-1.5782×10^{-3}	-2.4210×10^{-4}
0.295	-2.8428×10^{-3}	-2.8693×10^{-3}	-2.6467×10^{-5}
0.393	-4.6591×10^{-3}	-4.4634×10^{-3}	1.9566×10^{-4}
0.491	-6.5166×10^{-3}	-6.1505×10^{-3}	3.6615×10^{-4}
0.588	-8.1026×10^{-3}	-7.6661×10^{-3}	4.3647×10^{-4}
0.684	-9.0785×10^{-3}	-8.6991×10^{-3}	3.7943×10^{-4}
0.716	-9.2081×10^{-3}	-8.8766×10^{-3}	3.3148×10^{-4}
0.735	-9.2296×10^{-3}	-8.9324×10^{-3}	2.9718×10^{-4}
0.780	-9.0973×10^{-3}	-8.8999×10^{-3}	1.9739×10^{-4}
0.874	-7.8187×10^{-3}	-7.8915×10^{-3}	-7.2794×10^{-5}
0.968	-4.9176×10^{-3}	-5.2782×10^{-3}	-3.6065×10^{-4}
1.060	-8.7100×10^{-5}	-6.5294×10^{-4}	-5.6584×10^{-4}
1.151	6.9680×10^{-3}	6.4041×10^{-3}	-5.6390×10^{-4}
1.241	1.6540×10^{-2}	1.6332×10^{-2}	-2.0759×10^{-4}
1.330	2.8926×10^{-2}	2.9612×10^{-2}	6.8635×10^{-4}



(a)



(b)

Figura 6.6: Curva de potencial para la inversión del NH_3 ajustada a una función polinomial de 12° grado. Se compara con la respectiva curva sin ajustar. Cálculos a nivel (a) B3LYP/DGDZVP y (b) CCSD(T)/cc-pVQZ.

Tabla 6.8: Coordenada de inversión (x), energía relativa (E_{relat}), valores ajustados (E_{ajs}) y residuo ($E_{\text{ajs}} - E_{\text{relat}}$) del NH_3 para el ajuste a una función polinomial de 12° grado. Cálculos a nivel (a) B3LYP/DGDZVP y (b) CCSD(T)/cc-pVQZ.

(a)			
x	E_{relat}	E_{ajs}	$E_{\text{ajs}} - E_{\text{relat}}$
0	0	1.1340×10^{-7}	1.1340×10^{-7}
0.099	-3.4917×10^{-4}	-3.4907×10^{-4}	1.0082×10^{-7}
0.199	-1.3519×10^{-3}	-1.3520×10^{-3}	-1.4538×10^{-7}
0.298	-2.8774×10^{-3}	-2.8776×10^{-3}	-2.2519×10^{-7}
0.396	-4.7155×10^{-3}	-4.7156×10^{-3}	-8.2888×10^{-9}
0.495	-6.5881×10^{-3}	-6.5879×10^{-3}	1.6295×10^{-7}
0.592	-8.1646×10^{-3}	-8.1644×10^{-3}	2.0595×10^{-7}
0.689	-9.0794×10^{-3}	-9.0794×10^{-3}	-2.6091×10^{-8}
0.721	-9.1712×10^{-3}	-9.1712×10^{-3}	-3.9614×10^{-8}
0.728	-9.1743×10^{-3}	-9.1744×10^{-3}	-8.4400×10^{-8}
0.785	-8.9486×10^{-3}	-8.9487×10^{-3}	-1.1460×10^{-7}
0.880	-7.3847×10^{-3}	-7.3847×10^{-3}	-5.4230×10^{-8}
0.974	-4.0066×10^{-3}	-4.0065×10^{-3}	1.3361×10^{-7}
1.066	1.5553×10^{-3}	1.5555×10^{-3}	1.2090×10^{-7}
1.157	9.6601×10^{-3}	9.6599×10^{-3}	-2.1142×10^{-7}
1.247	2.0659×10^{-2}	2.0659×10^{-2}	8.6596×10^{-8}
1.337	3.4902×10^{-2}	3.4902×10^{-2}	-1.0471×10^{-8}

(b)			
x	E_{relat}	E_{ajs}	$E_{\text{ajs}} - E_{\text{relat}}$
0	0	-2.8466×10^{-7}	-2.8466×10^{-7}
0.098	-3.4510×10^{-4}	-3.4523×10^{-4}	-1.2927×10^{-7}
0.197	-1.3361×10^{-3}	-1.3358×10^{-3}	2.7657×10^{-7}
0.295	-2.8428×10^{-3}	-2.8424×10^{-3}	3.7400×10^{-7}
0.393	-4.6591×10^{-3}	-4.6590×10^{-3}	1.3373×10^{-7}
0.491	-6.5166×10^{-3}	-6.5169×10^{-3}	-3.1047×10^{-7}
0.588	-8.1026×10^{-3}	-8.1030×10^{-3}	-4.3925×10^{-7}
0.684	-9.0785×10^{-3}	-9.0785×10^{-3}	-2.4413×10^{-8}
0.716	-9.2081×10^{-3}	-9.2080×10^{-3}	5.7420×10^{-8}
0.735	-9.2296×10^{-3}	-9.2294×10^{-3}	2.1333×10^{-7}
0.780	-9.0973×10^{-3}	-9.0970×10^{-3}	2.9420×10^{-7}
0.874	-7.8187×10^{-3}	-7.8186×10^{-3}	1.2105×10^{-7}
0.968	-4.9176×10^{-3}	-4.9180×10^{-3}	-3.6686×10^{-7}
1.060	-8.7100×10^{-5}	-8.7347×10^{-5}	-2.4649×10^{-7}
1.151	6.9680×10^{-3}	6.9685×10^{-3}	4.8501×10^{-7}
1.241	1.6540×10^{-2}	1.6539×10^{-2}	-2.1801×10^{-7}
1.330	2.8926×10^{-2}	2.8926×10^{-2}	1.1534×10^{-7}

Tabla 6.9: Barrera de inversión, H , del NH_3 , ajustada a diferentes potenciales polinomiales. Cálculos a nivel B3LYP/DGDZVP y CCSD(T)/cc-pVQZ.

	Nivel de Teoría	Grado del polinomio				
		4	6	8	10	12
$H(\text{cm}^{-1})^\dagger$	B3LYP/DGDZVP	1884.48	2007.82	2013.31	2013.62	2013.57
	CCSD(T)/cc-pVQZ	1860.91	2015.87	2025.20	2025.50	2025.55

[†]Valor experimental: $2020 \pm 12 \text{cm}^{-1}$; Benedict y Plyler, 1957²¹

6.3. Frecuencias de Inversión de Gran Amplitud

Una vez modelado el potencial de inversión, se prosiguió al cálculo de los elementos de matriz H'_{mn} y subsecuentemente a la obtención de los valores propios de \mathbf{H}' . Para el cálculo de los elementos de matriz se consideraron diferentes límites de integración en la Ec. (5.28) y diferente número de funciones base [ver Ec. (5.27)], esto con el fin de hallar los valores óptimos de energías; se comenzó con 10 funciones base y límites de integración con $L = 12$, después, progresivamente se añadieron funciones base y se aumentó el valor de L , hasta que de una etapa a otra no hubo cambio en las primeras ocho cifras decimales de los valores propios calculados. Así, se usaron 40 funciones base y se tomó un valor de $L = 18$. Según el número de funciones base usadas es el número de valores propios que se obtienen, sin embargo, solo se consideran los diez primeros, los cuales se reportan en la Tabla 6.10; en la misma tabla se reportan los valores de las constantes adimensionales empleadas durante el cálculo de los valores propios. Como cabía esperar, las magnitudes de las constantes están en concordancia con los valores de los coeficientes a_n .

Los valores propios de la matriz \mathbf{H}' están relacionados con los niveles de energía vibracionales del modo asociado a la inversión; en el caso particular del amoniaco, el nivel más bajo corresponde a un estado simétrico, el siguiente a un estado antisimétrico y la alternancia continúa en los niveles sucesivos. Además, en concordancia con lo mencionado en la introducción al trabajo, se observa como los niveles se acercan en pares simétrico-antisimétrico.

De acuerdo a lo expuesto en el Cap. 5, es necesario multiplicar los valores dados en la Tabla 6.10 por la correspondiente unidad de energía, ε , para así obtener los valores propios adecuados. La unidad de energía, según su definición [Ec. (5.16)], depende del grado del polinomio usado como potencial y del nivel de teoría usado para calcular dicho potencial; en la Tabla 6.11 se reportan los valores usados. También se presentan en esta misma tabla los valores calculados para la frecuencia fundamental, ν_0 , que corresponde a la oscilación de la molécula en uno de los pozos del potencial.

Tabla 6.10: Valores propios asociados a los primeros niveles vibracionales del NH_3 , a lo largo de la coordenada de inversión; se usaron en el cálculo 40 funciones base y un valor de $L = 18$. Se reportan también las constantes adimensionales λ , σ , γ , τ y η . Cálculos a nivel (a) B3LYP/DGDZVP y (b) CCSD(T)/cc-pVQZ.

(a)					
Grado del Polinomio					
	4	6	8	10	12
E_0^+	-1.64167671	-1.68391134	-1.67769266	-1.67375617	-1.67425810
E_0^-	-1.64005872	-1.68258310	-1.67636264	-1.67242569	-1.67292725
E_1^+	-0.48303559	-0.53697714	-0.53982817	-0.54065509	-0.54063924
E_1^-	-0.40205484	-0.47021606	-0.47415361	-0.47539754	-0.47534777
E_2^+	0.31404595	0.25183162	0.24554342	0.24303310	0.24325676
E_2^-	0.79117757	0.68756348	0.67550764	0.67069877	0.67113696
E_3^+	1.46465017	1.33475101	1.31778372	1.31109124	1.31171972
E_3^-	2.19418857	2.02828570	2.00480961	1.99567622	1.99655966
E_4^+	2.99268343	2.78873855	2.75844231	2.74685993	2.74800901
E_4^-	3.84819446	3.60210591	3.56447072	3.55029929	3.55174306
λ	0.0269624828	0.0276505453	0.0283371241	0.0288996894	0.0287857526
σ		0.0001022446	0.0001696403	0.0002428820	0.0002225881
γ			0.0000011238	0.0000038500	0.0000025567
τ				0.0000000347	0.0000000025
η					0.0000000003

(b)					
Grado del Polinomio					
	4	6	8	10	12
E_0^+	-1.73230180	-1.77884203	-1.76502584	-1.76006400	-1.75089619
E_0^-	-1.73112919	-1.77791587	-1.76409263	-1.75913021	-1.74992309
E_1^+	-0.55453718	-0.62371248	-0.62847195	-0.62929511	-0.61496053
E_1^-	-0.49019544	-0.57378577	-0.58005292	-0.58123793	-0.56423097
E_2^+	0.24662228	0.17179117	0.16073409	0.15801076	0.17400361
E_2^-	0.68700435	0.55869259	0.53718357	0.53194397	0.56045700
E_3^+	1.34590206	1.18530822	1.15516086	1.14794496	1.18533327
E_3^-	2.05511061	1.84695735	1.80467688	1.79472334	1.84623116
E_4^+	2.83486742	2.57701566	2.52229629	2.50966564	2.5772838
E_4^-	3.67134175	3.35796910	3.28987531	3.27439193	3.36149536
λ	0.0259313744	0.0270013850	0.0282757259	0.0289164261	0.0290007629
σ		0.0001309324	0.0002507634	0.0003319520	0.0003466383
γ			0.0000019911	0.0000049873	0.0000059089
τ				0.0000000376	0.0000000287
η					0.0000000002

Tabla 6.11: Unidad de energía, ϵ , y frecuencia fundamental de vibración, ν_0 , del NH_3 , para diferentes potenciales polinomiales. Cálculos a nivel B3LYP/DGDZVP y CCSD(T)/cc-pVQZ.

Nivel de teoría		Grado del polinomio				
		4	6	8	10	12
$\epsilon(\text{erg})/1 \times 10^{-13}$	B3LYP/DGDZVP	1.6161	1.7027	1.7170	1.7227	1.7221
	CCSD(T)/cc-pVQZ	1.5366	1.6474	1.6738	1.6803	1.6808
$\nu_0(\text{cm}^{-1})$	B3LYP/DGDZVP	813.575	857.185	864.390	867.274	866.950
	CCSD(T)/cc-pVQZ	773.557	829.332	842.610	845.903	846.143

En la Tabla 6.12 se reportan las frecuencias de vibración a lo largo de la coordenada de inversión. Se muestran los valores calculados con los diferentes polinomios y niveles de teoría considerados. Se observa en el caso de la frecuencia 0^- , como al pasar el polinomio de cuarto a sexto grado el valor estimado disminuye, después, al pasar de sexto a octavo grado y sucesivos el valor estimado va en aumento. Para el resto de las frecuencias, al pasar el polinomio de grado cuarto a grado sexto el valor estimado aumenta, esto es válido tanto para B3LYP como para CCSD(T). A partir del polinomio de grado sexto en adelante las fluctuaciones entre los valores estimados son mínimas, en el caso de B3LYP; en el caso de CCSD(T), las fluctuaciones entre las estimaciones obtenidas con los polinomios de sexto, octavo y décimo grado también son mínimas, sin embargo al pasar al polinomio de doceavo grado, las diferencias son mayores.

Las frecuencias de tunelaje para el estado fundamental y para el primer excitado se reportan en la Tabla 6.13. Los valores estimados disminuyen cuando el polinomio pasa de cuarto a sexto grado, para ambas frecuencias. Después, para la primera frecuencia los valores estimados comienzan a aumentar ligeramente al añadir términos al polinomio; para la segunda frecuencia, los valores continúan disminuyendo hasta el polinomio de décimo grado y aumenta otra vez al pasar al polinomio de doceavo grado, aunque las variaciones son mínimas.

Finalmente se calcularon los porcentajes de error relativo de las frecuencias vibracionales y de inversión, con el fin de facilitar la comparación entre métodos mecano-cuánticos y entre los polinomios, respecto a la precisión de las estimaciones. En las Tablas 6.14 y 6.15 se muestran los correspondientes errores relativos.

Respecto a los métodos, en general, CCSD(T) describe de manera más adecuada el sistema al tener los menores porcentajes de error y en cuanto al grado del polinomio resulta más adecuado el uso de un polinomio de cuarto grado.

Pese a lo anteriormente dicho, en el caso particular de la frecuencia 0^- la cual es considerablemente menor en magnitud al resto, fue necesario usar un polinomio de mayor

Tabla 6.12: Frecuencias vibracionales del NH_3 , a lo largo de la coordenada de inversión, para diferentes potenciales polinomiales. Cálculos a nivel B3LYP/DGDZVP y CCSD(T)/cc-pVQZ.

Nivel de Teoría		Grado del Polinomio					Exp ²¹
		4	6	8	10	12	
0 ⁺	B3LYP/DGDZVP	0	0	0	0	0	0
	CCSD(T)/CC-PVQZ	0	0	0	0	0	
0 ⁻	B3LYP/DGDZVP	1.316	1.139	1.149	1.153	1.153	0.793
	CCSD(T)/cc-pVQZ	0.907	0.768	0.786	0.790	0.823	
1 ⁺	B3LYP/DGDZVP	942.64	983.14	983.56	982.71	982.79	932.51
	CCSD(T)/cc-pVQZ	911.07	957.99	957.67	956.52	961.16	
1 ⁻	B3LYP/DGDZVP	1008.53	1040.36	1040.33	1039.31	1039.40	968.32
	CCSD(T)/cc-pVQZ	960.84	999.39	998.47	997.17	1004.09	
2 ⁺	B3LYP/DGDZVP	1591.13	1659.29	1662.43	1662.38	1662.39	1597.60
	CCSD(T)/cc-pVQZ	1530.81	1617.72	1622.66	1622.50	1628.74	
2 ⁻	B3LYP/DGDZVP	1979.31	2032.79	2034.08	2033.29	2033.34	1910.00
	CCSD(T)/cc-pVQZ	1871.47	1938.59	1939.87	1938.82	1955.74	
3 ⁺	B3LYP/DGDZVP	2527.23	2587.55	2589.26	2588.68	2588.69	2383.46
	CCSD(T)/cc-pVQZ	2381.17	2458.27	2460.58	2459.89	2484.47	
3 ⁻	B3LYP/DGDZVP	3120.76	3182.04	3183.12	3182.40	3182.42	2895.48
	CCSD(T)/cc-pVQZ	2929.78	3006.99	3007.87	3007.00	3043.68	
4 ⁺	B3LYP/DGDZVP	3770.40	3833.89	3834.55	3833.89	3833.88	—
	CCSD(T)/cc-pVQZ	3532.97	3612.45	3612.54	3611.78	3662.26	
4 ⁻	B3LYP/DGDZVP	4466.42	4531.10	4531.27	4530.69	4530.68	—
	CCSD(T)/cc-pVQZ	4180.03	4260.12	4259.31	4258.66	4325.81	

Tabla 6.13: Frecuencias de tunelaje del estado fundamental y primer excitado del NH_3 , expresadas en cm^{-1} , para diferentes potenciales polinomiales. Cálculos a nivel B3LYP/DGDZVP y CCSD(T)/cc-pVQZ.

Nivel de Teoría		Grado del Polinomio					Exp ²¹
		4	6	8	10	12	
Δ_0	B3LYP/DGDZVP	1.316	1.139	1.149	1.153	1.153	0.793
	CCSD(T)/CC-PVQZ	0.907	0.768	0.786	0.790	0.823	
Δ_1	B3LYP/DGDZVP	65.88	57.22	56.76	56.59	56.60	35.81
	CCSD(T)/cc-pVQZ	49.77	41.40	40.79	40.65	42.92	

Tabla 6.14: Errores relativos en porcentaje, para las frecuencias de vibración del NH_3 calculadas a nivel B3LYP/DGDZVP y CCSD(T)/cc-pVQZ, con diferentes potenciales polinomiales.

Nivel de Teoría		Grado del Polinomio				
		4	6	8	10	12
0 ⁺	B3LYP/DGDZVP	0	0	0	0	0
	CCSD(T)/CC-PVQZ	0	0	0	0	0
0 ⁻	B3LYP/DGDZVP	65.99	43.57	44.97	45.50	45.49
	CCSD(T)/cc-pVQZ	14.38	3.14	0.84	0.39	3.83
1 ⁺	B3LYP/DGDZVP	1.08	5.42	5.47	5.38	5.39
	CCSD(T)/cc-pVQZ	2.29	2.73	2.69	2.57	3.07
1 ⁻	B3LYP/DGDZVP	4.15	7.43	7.43	7.33	7.34
	CCSD(T)/cc-pVQZ	0.77	3.20	3.11	2.97	3.69
2 ⁺	B3LYP/DGDZVP	0.40	3.86	4.05	4.05	4.05
	CCSD(T)/cc-pVQZ	4.18	1.25	1.56	1.55	1.94
2 ⁻	B3LYP/DGDZVP	3.62	6.42	6.49	6.45	6.45
	CCSD(T)/cc-pVQZ	2.01	1.49	1.56	1.50	2.39
3 ⁺	B3LYP/DGDZVP	6.03	8.56	8.63	8.61	8.61
	CCSD(T)/cc-pVQZ	0.09	3.13	3.23	3.20	4.23
3 ⁻	B3LYP/DGDZVP	7.78	9.89	9.93	9.90	9.90
	CCSD(T)/cc-pVQZ	1.18	3.85	3.88	3.85	5.11

Tabla 6.15: Errores relativos en porcentaje para las frecuencias de tunelaje del NH_3 calculadas a nivel B3LYP/DGDZVP y CCSD(T)/cc-pVQZ, con diferentes potenciales polinomiales.

Nivel de Teoría		Grado del Polinomio				
		4	6	8	10	12
Δ_0	B3LYP/DGDZVP	65.99	43.57	44.97	45.50	45.49
	CCSD(T)/CC-PVQZ	14.38	3.14	0.84	0.39	3.83
Δ_1	B3LYP/DGDZVP	83.98	59.80	58.52	58.04	58.06
	CCSD(T)/cc-pVQZ	38.98	15.62	13.93	13.52	19.86

grado para obtener una mejor descripción. En el caso de B3LYP la mejor aproximación se obtiene con un polinomio de sexto grado pero aun se está muy lejos de lograr la precisión adecuada. Mientras, CCSD(T) provee excelentes resultados para esta frecuencia usando un polinomio de décimo grado.

De manera similar a las frecuencias de vibración, en el caso de las frecuencias de tunelaje, con el fin de obtener los mejores resultados, fue necesario, para B3LYP, usar un polinomio de grado sexto y para CCSD(T), usar uno de décimo grado.

Con lo discutido en esta sección se concluye que la mejor descripción del sistema se hace mediante cálculos de estructura electrónica de clusters acoplados con sustituciones simples, doble y triples, y usando como potencial de inversión un polinomio de la forma $V(Q) = \frac{1}{2}Q^2 + \lambda Q^4 + \sigma Q^6 + \gamma Q^8 + \tau Q^{10}$.

6.4. Tratamiento del Amoniaco Deuterado

Como se ha mencionado ya en la metodología, se llevo a cabo también el cálculo de las frecuencias de tunelaje para una de las especies isotópicas del amoniaco, el ND₃. En este apartado se discuten los resultados obtenidos para este isotopólogo del amoniaco.

La estructura electrónica de la molécula no se ve afectada significativamente al pasar de NH₃ a ND₃, de modo que se usó la misma curva de energía potencial calculada para el amoniaco. Por tanto, los parámetros geométricos, como la altura de la pirámide molecular, el ángulo de inversión en el equilibrio, distancias de enlace, ángulos de valencia y ángulos diedros resultan ser los mismos para NH₃ y ND₃.

Por su parte, en la resolución del hamiltoniano nuclear está presente la masa reducida, donde si repercute el aumento de la masa atómica; en el caso del ND₃ en lugar de considerar la masa del hidrógeno se consideró la masa del deuterio, ²H, $m_D = 1.0078250321$ uma, como no se llevó acabo sustitución isotópica en el nitrógeno se tomó el valor antes mencionado para el ¹⁴N. En la Tabla 6.16 se muestran los niveles vibracionales del ND₃ a lo largo de la coordenada de inversión. Los cálculos se llevaron con los mismos niveles de teoría y potenciales polinomiales que en el caso del NH₃.

Al comparar las Tablas 6.10 y 6.16 es posible ver como los niveles calculados disminuyen y se acercan entre sí, aún más, al pasar de hidrógeno a deuterio. De igual forma, las constantes λ , σ , γ , τ y η disminuyen en su valor. Estas constantes dependen directamente del valor de la unidad de energía, ϵ , la cual a su vez depende inversamente de la masa reducida, con esto resulta evidente porque al aumentar el valor de la masa reducida, con el cambio de hidrógeno a deuterio, entonces disminuyen los valores de dichas constantes.

Tabla 6.16: Valores propios asociados a los primeros niveles vibracionales del ND₃, a lo largo de la coordenada de inversión; se usaron en el cálculo 40 funciones base y un valor de $L = 18$. Se reportan también las constantes adimensionales λ , σ , γ , τ y η . Cálculos a nivel (a) B3LYP/DGDZVP y (b) CCSD(T)/cc-pVQZ. Se consideró $\mu(\text{B3LYP}) = 7.1630 \times 10^{-24}$ g y $\mu(\text{CCSDT}) = 7.9625 \times 10^{-24}$ g.

(a)					
Grado del Polinomio					
	4	6	8	10	12
E ₀ ⁺	-2.35160228	-2.40201485	-2.39189965	-2.38581940	-2.38656250
E ₀ ⁻	-2.35147451	-2.40191475	-2.39179870	-2.38571814	-2.38646122
E ₁ ⁺	-1.09319345	-1.16738769	-1.16843632	-1.16809782	-1.16825491
E ₁ ⁻	-1.08214324	-1.15897667	-1.16014780	-1.15985480	-1.16000825
E ₂ ⁺	-0.15031879	-0.21344195	-0.21872064	-0.22072725	-0.22057889
E ₂ ⁻	0.05022507	-0.04742518	-0.05603295	-0.05934140	-0.05908504
E ₃ ⁺	0.66613708	0.56470118	0.55388083	0.54958392	0.54996061
E ₃ ⁻	1.23198490	1.09101170	1.07401136	1.06724886	1.06786352
E ₄ ⁺	1.90271033	1.73219393	1.70983178	1.70102478	1.70184589
E ₄ ⁻	2.62615307	2.42094429	2.39226783	2.38110500	2.38217190
λ	0.0205831447	0.0211084113	0.0216325452	0.0220620072	0.0219750279
σ		0.0000595859	0.0000988627	0.0001415464	0.0001297196
γ			0.0000004999	0.0000017128	0.0000011374
τ				0.0000000117	0.0000000008
η					0.0000000001

(b)					
Grado del Polinomio					
	4	6	8	10	12
E ₀ ⁺	-2.55218425	-2.60654808	-2.58370530	-2.57583639	-2.56539938
E ₀ ⁻	-2.55212226	-2.60650172	-2.58365780	-2.57578869	-2.56534937
E ₁ ⁺	-1.27945256	-1.37143956	-1.37103146	-1.37006494	-1.35221084
E ₁ ⁻	-1.27348772	-1.36723520	-1.36692467	-1.36598247	-1.34784176
E ₂ ⁺	-0.27845071	-0.36513631	-0.37532626	-0.37769121	-0.35917655
E ₂ ⁻	-0.13845407	-0.25964812	-0.27422776	-0.27763700	-0.25256375
E ₃ ⁺	0.49150604	0.37593861	0.35846007	0.35420522	0.37837426
E ₃ ⁻	1.00246132	0.83102227	0.80171773	0.79460747	0.83237938
E ₄ ⁺	1.64446947	1.43750591	1.39903982	1.38983729	1.43708881
E ₄ ⁻	2.33532971	2.08330749	2.03324759	2.02142967	2.08168352
λ	0.0192986105	0.0200949323	0.0210433205	0.0215201415	0.0215829065
σ		0.0000725184	0.0001388881	0.0001838553	0.0001919895
γ			0.0000008207	0.0000020557	0.0000024356
τ				0.0000000115	0.0000000088
η					0.0000000006

Tabla 6.17: Unidad de energía, ϵ , y frecuencia fundamental de vibración, ν_0 , del ND_3 , para diferentes potenciales polinomiales. Cálculos a nivel B3LYP/DGDZVP y CCSD(T)/cc-pVQZ

Nivel de Teoría		Grado del polinomio				
		4	6	8	10	12
$\epsilon(\text{erg})/1 \times 10^{-13}$	B3LYP/DGDZVP	1.2337	1.2998	1.3108	1.3151	1.3146
	CCSD(T)/cc-pVQZ	1.1435	1.2260	1.2456	1.2505	1.2508
$\nu_0(\text{cm}^{-1})$	B3LYP/DGDZVP	621.082	654.374	659.875	662.07	661.829
	CCSD(T)/cc-pVQZ	575.695	617.204	627.086	629.536	629.715

En consecuencia, al disminuir los valores de las constantes se obtienen energías más bajas. En la Tabla 6.17 se muestran, para el ND_3 , los valores para la unidad de energía calculados con los diferentes niveles de teoría y grados del potencial polinomial, también se reporta la frecuencia fundamental de vibración asociada al modo de inversión. En ambos casos, al depender inversamente de la masa reducida son menores los valores estimados para el ND_3 respecto a los calculados para el amoníaco (Tabla 6.11).

Las frecuencias vibracionales y de tunelaje para el ND_3 se reportan en las Tablas 6.18 y 6.19, respectivamente. A consecuencia del acercamiento aún mayor de los niveles energéticos se observa como las frecuencias de inversión son menores comparadas con las estimadas para el NH_3 . Lo mismo ocurre en el caso de las frecuencias de tunelaje.

Por otra parte, en las Tablas 6.20 y 6.21 se presentan los errores relativos para las frecuencias de vibración y de tunelaje, respectivamente.

Para transiciones a niveles altos de energía, a partir de la frecuencia 1^+ , se obtienen excelentes resultados con CCSD(T), en concordancia con lo visto para el NH_3 .

Para la frecuencia 0^- , el error en la estimación realizada resulta ser considerable. En el caso del NH_3 , esta frecuencia también resulto crítica al tener una magnitud considerablemente menor al resto. En el caso del NH_3 se acentúa el problema al ser de magnitud aún menor. Una causa atribuible a este error tiene que ver con la consideración de la masa reducida. Se ha supuesto usar una masa reducida constante, lo cual para el amoníaco resulta una buena aproximación puesto que la masa reducida, aunque varía con la coordenada de inversión, solo lo hace muy poco, permaneciendo *casi* constante durante el movimiento. Caso distinto es el del ND_3 donde la masa reducida varía pronunciadamente con el movimiento de inversión, siendo entonces esto una fuente de error, en este caso de mayor magnitud. que para el NH_3 . Así en caso de querer mejorar los resultados obtenidos para el ND_3 se sugiere considerar la variación de la masa reducida en la resolución de la parte nuclear del sistema.

Tabla 6.18: Frecuencias vibracionales del ND₃, a lo largo de la coordenada de inversión, para diferentes potenciales polinomiales. Cálculos a nivel B3LYP/DGDZVP y CCSD(T)/cc-pVQZ.

Nivel de Teoría		Grado del Polinomio					Exp ²¹
		4	6	8	10	12	
0 ⁺	B3LYP/DGDZVP	0	0	0	0	0	0
	CCSD(T)/cc-pVQZ	0	0	0	0	0	
0 ⁻	B3LYP/DGDZVP	0.0794	0.0655	0.0666	0.0670	0.0670	0.053
	CCSD(T)/cc-pVQZ	0.0357	0.0286	0.0298	0.0300	0.0315	
1 ⁺	B3LYP/DGDZVP	781.57	807.90	807.33	806.22	806.31	745.70
	CCSD(T)/cc-pVQZ	732.70	762.31	760.45	759.07	763.96	
1 ⁻	B3LYP/DGDZVP	788.43	813.41	812.80	811.68	811.76	749.40
	CCSD(T)/cc-pVQZ	736.14	764.90	763.02	761.64	766.71	
2 ⁺	B3LYP/DGDZVP	1367.17	1432.14	1434.02	1433.45	1433.51	1359.00
	CCSD(T)/cc-pVQZ	1308.97	1383.40	1384.84	1383.81	1389.29	
2 ⁻	B3LYP/DGDZVP	1491.73	1540.78	1541.38	1540.30	1540.39	1429.00
	CCSD(T)/cc-pVQZ	1389.57	1448.51	1448.24	1446.80	1456.42	
3 ⁺	B3LYP/DGDZVP	1874.26	1941.34	1943.84	1943.46	1943.47	1830.00
	CCSD(T)/cc-pVQZ	1752.23	1840.80	1844.99	1844.56	1853.73	
3 ⁻	B3LYP/DGDZVP	2225.70	2285.74	2287.06	2286.19	2286.24	2106.60
	CCSD(T)/cc-pVQZ	2046.39	2121.68	2122.95	2121.81	2139.63	
4 ⁺	B3LYP/DGDZVP	2642.27	2705.32	2706.63	2705.80	2705.82	—
	CCSD(T)/cc-pVQZ	2415.99	2496.00	2497.52	2496.53	2520.42	
4 ⁻	B3LYP/DGDZVP	3091.59	3156.02	3156.95	3156.06	3156.08	—
	CCSD(T)/cc-pVQZ	2813.72	2894.60	2895.22	2894.14	2926.33	

Tabla 6.19: Frecuencias de tunelaje del estado fundamental y primer excitado del ND₃, expresadas en cm⁻¹, para diferentes potenciales polinomiales. Cálculos a nivel B3LYP/DGDZVP y CCSD(T)/cc-pVQZ.

Nivel de Teoría		Grado del Polinomio					Exp ²¹
		4	6	8	10	12	
Δ_0	B3LYP/DGDZVP	0.079	0.065	0.066	0.067	0.067	0.053
	CCSD(T)/CC-PVQZ	0.035	0.028	0.029	0.030	0.031	
Δ_1	B3LYP/DGDZVP	6.86	5.50	5.46	5.45	5.45	3.70
	CCSD(T)/cc-pVQZ	3.43	2.59	2.57	2.57	2.75	

Tabla 6.20: Errores relativos en porcentaje, para las frecuencias de vibración del ND_3 calculadas a nivel B3LYP/DGDZVP y CCSD(T)/cc-pVQZ, con diferentes potenciales polinomiales.

Nivel de Teoría		Grado del Polinomio				
		4	6	8	10	12
0^+	B3LYP/DGDZVP	0	0	0	0	0
	CCSD(T)/cc-pVQZ	0	0	0	0	0
0^-	B3LYP/DGDZVP	49.72	23.59	25.68	26.49	26.47
	CCSD(T)/cc-pVQZ	32.66	46.01	43.79	43.34	40.58
1^+	B3LYP/DGDZVP	4.81	8.34	8.26	8.11	8.12
	CCSD(T)/cc-pVQZ	1.74	2.22	1.97	1.79	2.44
1^-	B3LYP/DGDZVP	5.20	8.54	8.46	8.31	8.32
	CCSD(T)/cc-pVQZ	1.79	2.06	1.81	1.63	2.31
2^+	B3LYP/DGDZVP	0.60	5.38	5.52	5.47	5.48
	CCSD(T)/cc-pVQZ	3.68	1.79	1.90	1.82	2.22
2^-	B3LYP/DGDZVP	4.39	7.82	7.86	7.78	7.79
	CCSD(T)/cc-pVQZ	2.75	1.36	1.34	1.24	1.91
3^+	B3LYP/DGDZVP	2.41	6.08	6.22	6.20	6.20
	CCSD(T)/cc-pVQZ	4.24	0.59	0.81	0.79	1.29
3^-	B3LYP/DGDZVP	5.65	8.50	8.56	8.52	8.52
	CCSD(T)/cc-pVQZ	2.85	0.71	0.77	0.72	1.56

Tabla 6.21: Errores relativos en porcentaje, para las frecuencias de tunelaje del ND_3 calculadas a nivel B3LYP/DGDZVP y CCSD(T)/cc-pVQZ, con diferentes potenciales polinomiales.

Nivel de Teoría		Grado del Polinomio				
		4	6	8	10	12
Δ_0	B3LYP/DGDZVP	49.72	23.59	25.68	26.49	26.47
	CCSD(T)/CC-PVQZ	32.66	46.01	43.79	43.34	40.58
Δ_1	B3LYP/DGDZVP	85.48	48.75	47.82	47.50	47.51
	CCSD(T)/cc-pVQZ	7.19	29.86	30.39	30.53	25.64

6.5. Aplicación al Caso de Fosfina

En este apartado se presentan los resultados obtenidos para la fosfina, PH_3 . La discusión de los mismos se hará de manera comparativa respecto a los resultados obtenidos para el amoníaco. Lo concerniente a parámetros geométricos se discutirá tomando como referencia los datos obtenidos a nivel B3LYP, ya que a este nivel se obtuvieron los mejores resultados para el amoníaco; mientras que los niveles energéticos, barreras de inversión, frecuencias de vibración y frecuencias de tunelaje se discutirán considerando los valores estimados a nivel CCSD(T) obtenidos usando un polinomio de décimo grado como potencial, puesto que fue en este caso que se obtuvieron las mejores estimaciones para la molécula de amoníaco.

La geometría de equilibrio y el estado de transición que fueron calculados para la fosfina se muestran en la Figura 6.7; así mismo, los principales parámetros geométricos se muestran en la Tabla 6.22. Es posible apreciar como el ángulo H-P-H-H, de manera análoga al caso del amoníaco, provee una mediada de la planaridad de la molécula. Para el estado de transición este ángulo mide 180 grados, es decir es una conformación totalmente plana, igual que en el caso del amoníaco; mientras en la conformación de equilibrio este ángulo diedro mide 93.657° , comparado con el valor estimado para el amoníaco, que corresponde a 113.554° , se puede ver que la pirámide de fosfina es más *pronunciada* que la pirámide de amoníaco; en general se puede decir que según el valor para este ángulo en la conformación de equilibrio tienda al valor de 180 grado es la estructura tiene a la *planaridad*. El valor del ángulo de valencia, está en consonancia con el valor del ángulo diedro, al ser también menor en la fosfina que en el amoníaco. Respecto a la distancia de enlace N-H se observa que es mayor en la fosfina que en el amoníaco. Lo anterior se corrobora con el valor predicho para la altura de la pirámide, en la Tabla 6.23 se reporta el valor correspondiente a la fosfina, siendo 1.456 \AA , mientras para el amoníaco el valor es de 0.382 \AA . Con estos valores se ve claramente que la pirámide de fosfina efectivamente es más alta que la de amoníaco. En la misma tabla se reportan las estimaciones hechas para el ángulo de inversión en el equilibrio, β_e , este ángulo es aproximadamente diez grados mayor en la fosfina que en el amoníaco, siendo 32.79 para la fosfina y 22.22 para el amoníaco. Las diferencias estructurales, entre ambas moléculas resultan razonables puesto que el fósforo es menos electronegativo dando lugar a enlaces más largos, por tanto una pirámide más alta. También se reporta la masa reducida que resulta ser mayor para la fosfina que la del amoníaco, esto es así pues la masa reducida, según ha sido definida esta en función de la masa de los átomos y del ángulo de inversión β_e que como ya se dijo es mayor para el amoníaco.

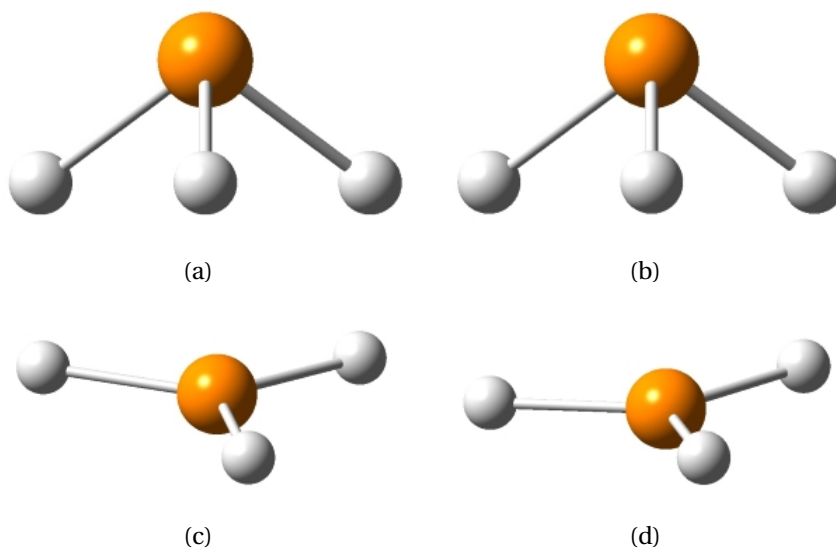


Figura 6.7: Geometría optimizada del PH_3 . Arriba: conformación de equilibrio, a nivel (a) B3LYP/DGDZVP y (b) CCSD(T)/cc-pVQZ. Abajo: estado de transición, a nivel (c) B3LYP/DGDZVP y (d) CCSD(T)/cc-pVQZ.

Tabla 6.22: Parámetros geométricos del PH_3 , (a) conformación de equilibrio, (b) estado de transición; optimizados a nivel B3LYP/DGDZVP y CCSD(T)/cc-pVQZ.

(a)		
	Nivel de Teoría	
	B3LYP/DGDZVP	CCSD(T)/cc-pVQZ
H-P-H-H (grados)	93.657	93.794
H-P-H (grados)	93.437	93.559
P-H (Å)	1.42341	1.41592

(b)		
	Nivel de Teoría	
	B3LYP/DGDZVP	CCSD(T)/cc-pVQZ
H-P-H-H (grados)	180.000	180.000
H-P-H (grados)	120.000	120.000
P-H (Å)	1.38597	1.37917

Tabla 6.23: Constantes moleculares del PH_3 a nivel B3LYP/DGDZVP y CCSD(T)/cc-pVQZ.

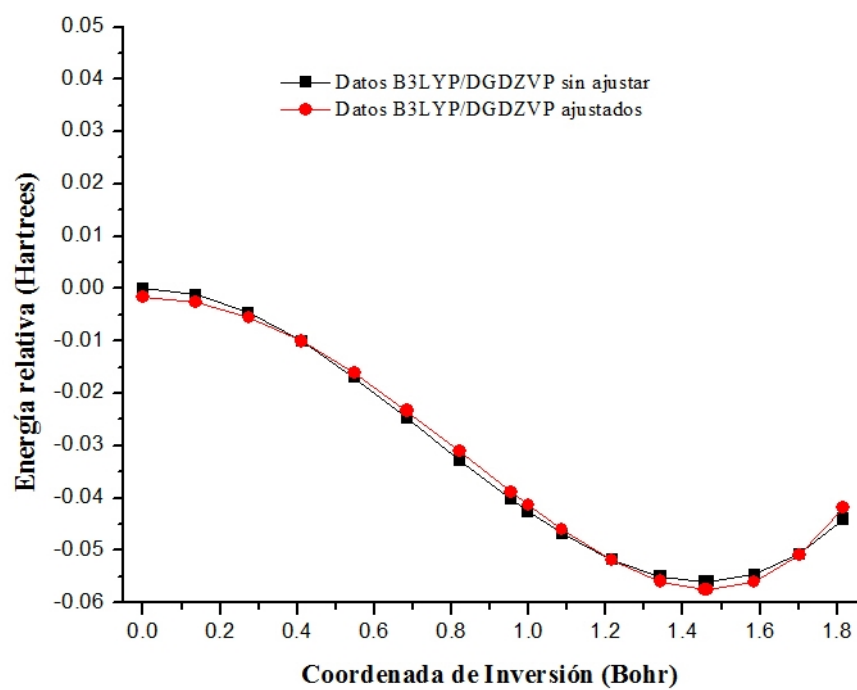
	Nivel de Teoría	
	B3LYP/DGDZVP	CCSD(T)/cc-pVQZ
β_e (grados)	32.79	32.70
x_e (Å)	1.456	1.445
μ (g)	5.00E-24	4.98E-24

Tabla 6.24: Coeficientes de ajuste para la curva de inversión del PH₃, correspondientes a los diferentes polinomios considerados; $2n$ es el grado del polinomio.

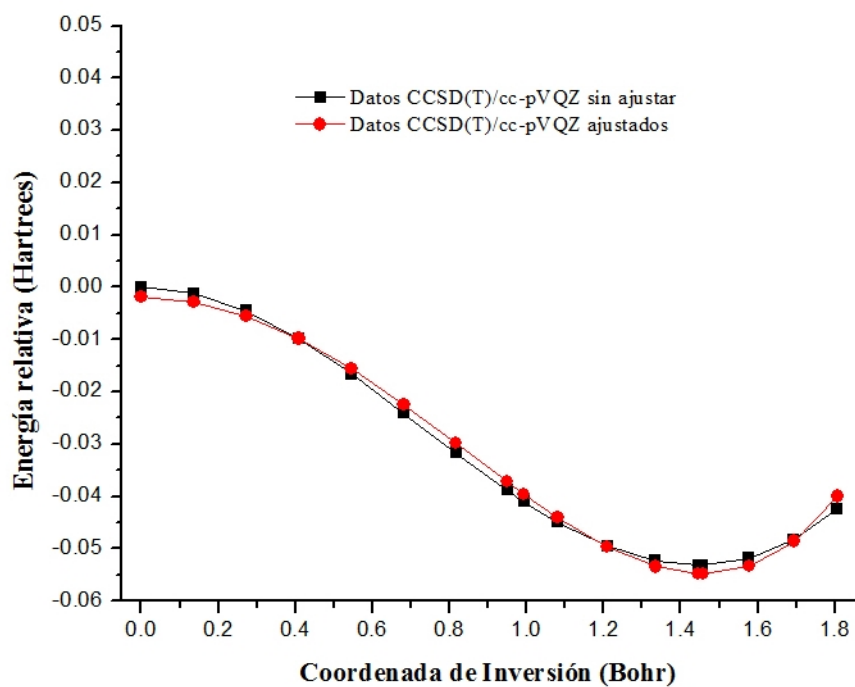
$2n$	Coeficientes	Nivel de Teoría	
		B3LYP/DGDZVP	CCSD(T)/cc-pVQZ
4	a_1	-5.1770×10^{-2}	-4.9713×10^{-2}
	a_2	1.1997×10^{-2}	1.1648×10^{-2}
6	a_1	-6.0159×10^{-2}	-5.9120×10^{-2}
	a_2	1.9195×10^{-2}	1.9803×10^{-2}
	a_3	-1.5172×10^{-3}	-1.7360×10^{-3}
8	a_1	-6.2905×10^{-2}	-6.2252×10^{-2}
	a_2	2.3620×10^{-2}	2.4902×10^{-2}
	a_3	-3.7472×10^{-3}	-4.3328×10^{-3}
	a_4	3.4653×10^{-4}	4.0776×10^{-4}
10	a_1	-6.3499×10^{-2}	-6.3093×10^{-2}
	a_2	2.5097×10^{-2}	2.7016×10^{-2}
	a_3	-5.0309×10^{-3}	-6.1874×10^{-3}
	a_4	8.0119×10^{-4}	1.0710×10^{-3}
	a_5	-5.6172×10^{-5}	-8.2743×10^{-5}
12	a_1	-6.3468×10^{-2}	-6.3157×10^{-2}
	a_2	2.4983×10^{-2}	2.7263×10^{-2}
	a_3	-4.8746×10^{-3}	-6.5276×10^{-3}
	a_4	7.0618×10^{-4}	1.2800×10^{-3}
	a_5	-2.9787×10^{-5}	-1.4139×10^{-4}
	a_6	-2.7289×10^{-6}	6.1294×10^{-6}

Después, acorde a la metodología seguida para el amoniaco, las curvas de potencial fueron ajustadas a polinomios de diferentes grados. En la Tabla 6.24 se reportan los coeficientes de ajuste, al igual que en el amoniaco, se observa una alternancia de los signos de los coeficientes, con una discrepancia el ajuste de los datos B3LYP al polinomio de doceavo grado, en este caso el último término en lugar de ser positivo resultó negativo. Las curvas ajustadas a los polinomio de cuarto y décimo grado se muestran en las Figuras 6.8 y 6.9, respectivamente. Nuevamente el polinomio de doceavo grado muestra un mejor ajuste de los datos. Las gráficas de los demás ajustes se omiten pero conforme aumenta el grado del polinomio se observa un mejor ajuste de los datos al modelo.

A partir de las curvas ajustadas se calculó la barrera de inversión, los valores estimados se reportan en la Tabla 6.25, se observa que los valores se vuelven prácticamente constantes a partir del polinomio de décimo grado, así se confirma que el polinomio de décimo grado es más adecuado que uno de cuarto grado.

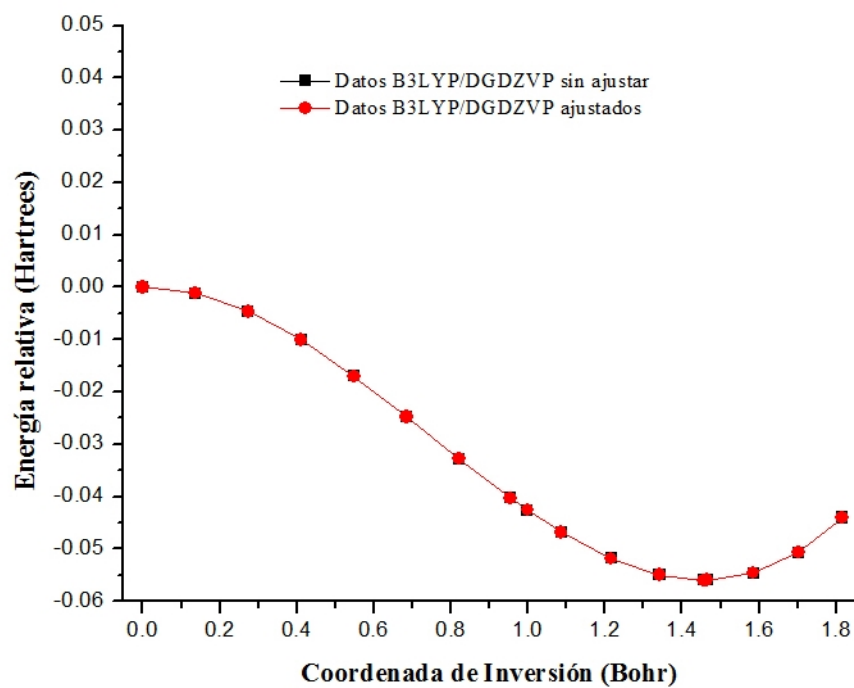


(a)

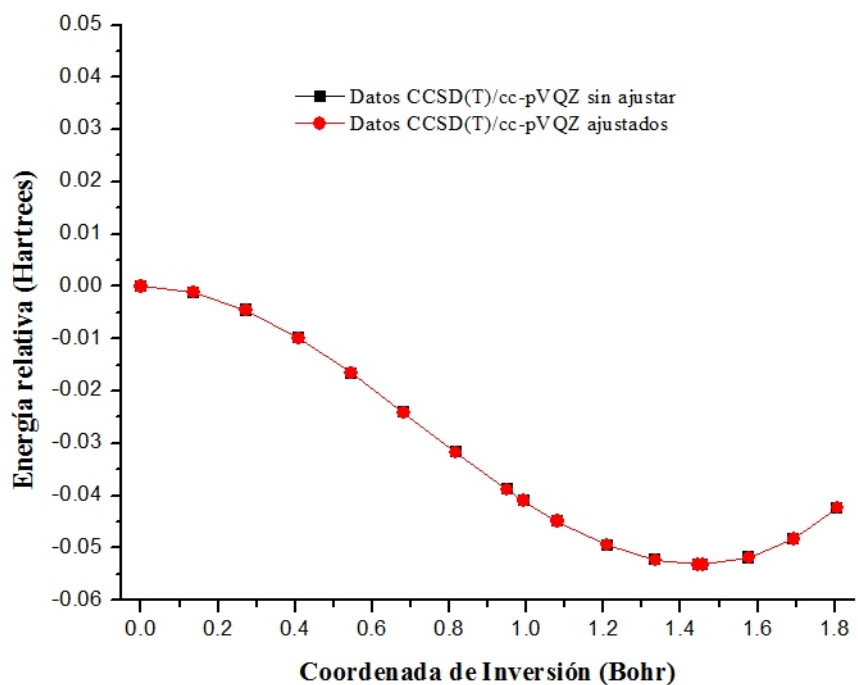


(b)

Figura 6.8: Curva de potencial para la inversión del PH_3 , ajustada a una función polinomial de 4° grado. Se compara con la respectiva curva sin ajustar. Cálculos a nivel (a) B3LYP/DGDZVP y (b) CCSD(T)/cc-pVQZ.



(a)



(b)

Figura 6.9: Curva de potencial para la inversión del PH_3 , ajustada a una función polinomial de 12° grado. Se compara con la respectiva curva sin ajustar. Cálculos a nivel (a) B3LYP/DGDZVP y (b) CCSD(T)/cc-pVQZ.

Tabla 6.25: Barrera de inversión, H , del PH_3 , ajustada a diferentes potenciales polinomiales. Cálculos a nivel B3LYP/DGDZVP y CCSD(T)/cc-pVQZ.

Nivel de Teoría		Grado del polinomio				
		4	6	8	10	12
$H(\text{cm}^{-1})^\dagger$	B3LYP/DGDZVP	12257.32	12229.07	12269.97	12285.22	12285.12
	CCSD(T)/cc-pVQZ	11640.65	11611.73	11656.09	11677.52	11677.74

[†]Valor experimental: 11122.27cm^{-1} ; Weston, 1954³²

En la Tabla 6.26 se reportan los valores propios calculados para el PH_3 . El primer nivel resulta ser un estado asimétrico, a diferencia del NH_3 y ND_3 donde el primer nivel resultó ser un estado simétrico. En general, en la fosfina se observa que los estados asimétricos son mas bajos en energía que los correspondientes estados simétricos.

Por su parte la unidad de energía empleada para obtener los valores propios adecuados, así como la frecuencia fundamental de vibración se reportan en la Tabla 6.27; al observar la tendencia que siguen los valores presentados para ν_0 , se corrobora que tomar como referencia el valor estimado con CCSD(T) y el polinomio de décimo resulta adecuado. De este modo, comparando dicho valor con el respectivo para el amoniaco, se predice una frecuencia de oscilación mayor para la fosfina ($1053.88\text{ cm}^{-1} = 31.59\text{ THz}$) que para el amoniaco ($845.90\text{ cm}^{-1} = 25.35\text{ THz}$); en concordancia con el hecho de que la fosfina tiene un átomo central más pesado que permite al plano de los hidrógenos desplazarse más fácilmente y por tanto a mayor frecuencia.

Las frecuencias de vibración a lo largo de la coordenada de inversión calculadas para la fosfina se reportan en la Tabla 6.28. Se observa que la frecuencia 0^+ , en analogía a la frecuencia 0^- del amoniaco, es la más pequeña de todas; comparando las dos frecuencias mencionadas, se observa que la correspondiente a la fosfina es considerablemente menos que la correspondiente al amoniaco, por el contrario, el resto de las frecuencias de la fosfina son de mayor magnitud comparadas con las del amoniaco. Ahora, observando el comportamiento al pasar de un polinomio a otro, cabe mencionar que si bien existen fluctuaciones en los valores estimados estas van siendo cada vez menores, por lo que resulta adecuado pensar que no es necesario usar un polinomio de mayor grado a los considerados.

Finalmente, en la Tabla 6.29 se reportan las frecuencias de inversión de la fosfina, las cuales son de una magnitud considerablemente más pequeña en comparación con el amoniaco, esto podía preverse con antelación al observar que la barrera de inversión en la fosfina es mayor, significando esto un mayor impedimento para la inversión y por tanto una menor frecuencia para la inversión.

Tabla 6.26: Valores propios asociados a los primeros niveles vibracionales del PH₃, a lo largo de la coordenada de inversión; se usaron en el cálculo 40 funciones base y un valor de $L = 18$. Se reportan también las constantes adimensionales λ , σ , γ , τ y η . Cálculos a nivel (a) B3LYP/DGDZVP y (b) CCSD(T)/cc-pVQZ.

(a)					
Grado del Polinomio					
	4	6	8	10	12
E_0^-	-12.152777185	-11.300145815	-11.071845406	-11.026886618	-11.029452895
E_0^+	-12.152777184	-11.300145814	-11.071845405	-11.026886617	-11.029452894
E_1^-	-10.725227161	-10.027695853	-9.799190982	-9.747698291	-9.750258657
E_1^+	-10.725227155	-10.027695850	-9.799190979	-9.747698288	-9.750258654
E_2^-	-9.269293639	-8.668246917	-8.442652362	-8.389038875	-8.391696955
E_2^+	-9.269293623	-8.668246912	-8.442652356	-8.389038870	-8.391696950
E_3^-	-7.791580690	-7.263975842	-7.052132955	-7.000088884	-7.002759374
E_3^+	-7.791580663	-7.263975834	-7.052132946	-7.000088876	-7.002759366
E_4^-	-6.318456203	-5.856923082	-5.665776114	-5.617753913	-5.620307351
E_4^+	-6.318456166	-5.856923073	-5.665776105	-5.617753905	-5.620307344

(b)					
Grado del Polinomio					
	4	6	8	10	12
E_0^-	-11.736542184	-10.804044532	-10.555810454	-10.495277128	-9.964726222
E_0^+	-11.736542184	-10.804044531	-10.555810454	-10.495277128	-9.964726221
E_1^-	-10.327555931	-9.587690724	-9.343717480	-9.274280872	-8.678258117
E_1^+	-10.327555927	-9.587690722	-9.343717477	-9.274280869	-8.678258113
E_2^-	-8.906646547	-8.285315639	-8.044858391	-7.972727703	-7.392145380
E_2^+	-8.906646534	-8.285315635	-8.044858386	-7.972727699	-7.392145368
E_3^-	-7.470780577	-6.931757164	-6.705783201	-6.635972654	-6.104560781
E_3^+	-7.470780552	-6.931757158	-6.705783194	-6.635972647	-6.104560757
E_4^-	-6.038142898	-5.568639262	-5.364716494	-5.300502876	-4.825595619
E_4^+	-6.038142862	-5.568639257	-5.364716490	-5.300502875	-4.825595617

Tabla 6.27: Unidad de energía, ϵ , y frecuencia fundamental de vibración, ν_0 , del PH₃, para diferentes potenciales polinomiales. Cálculos a nivel B3LYP/DGDZVP y CCSD(T)/cc-pVQZ.

		Nivel de Teoría	Grado del polinomio				
			4	6	8	10	12
$\epsilon(\text{erg})/1 \times 10^{-13}$	B3LYP/DGDZVP	1.8928	2.0404	2.0864	2.0962	2.0957	
	CCSD(T)/cc-pVQZ	1.8582	2.0264	2.0794	2.0934	2.0945	
$\nu_0(\text{cm}^{-1})$	B3LYP/DGDZVP	952.86	1027.17	1050.35	1055.29	1055.04	
	CCSD(T)/cc-pVQZ	935.48	1020.16	1046.83	1053.88	1054.42	

Tabla 6.28: Frecuencias vibracionales del PH₃, a lo largo de la coordenada de inversión, para diferentes potenciales polinomiales. Cálculos a nivel B3LYP/DGDZVP y CCSD(T)/cc-pVQZ.

Nivel de Teoría		Grado del Polinomio				
		4	6	8	10	12
0 ⁻	B3LYP/DGDZVP	0	0	0	0	0
	CCSD(T)/cc-pVQZ	0	0	0	0	0
0 ⁺	B3LYP/DGDZVP	1.05x10 ⁻⁶	7.11x10 ⁻⁷	1.08x10 ⁻⁶	1.05x10 ⁻⁶	1.05x10 ⁻⁶
	CCSD(T)/cc-pVQZ	6.74x10 ⁻⁷	4.73x10 ⁻⁷	8.58x10 ⁻⁷	8.18x10 ⁻⁷	7.00x10 ⁻⁷
1 ⁻	B3LYP/DGDZVP	1360.26	1307.02	1336.73	1349.92	1349.60
	CCSD(T)/cc-pVQZ	1318.08	1240.88	1268.86	1286.78	1356.47
1 ⁺	B3LYP/DGDZVP	1360.26	1307.02	1336.73	1349.92	1349.60
	CCSD(T)/cc-pVQZ	1318.08	1240.88	1268.86	1286.78	1356.47
2 ⁻	B3LYP/DGDZVP	2747.56	2703.41	2761.58	2783.70	2782.95
	CCSD(T)/cc-pVQZ	2647.33	2569.51	2628.56	2658.47	2712.58
2 ⁺	B3LYP/DGDZVP	2747.56	2703.41	2761.58	2783.70	2782.95
	CCSD(T)/cc-pVQZ	2647.33	2569.51	2628.56	2658.47	2712.58
3 ⁻	B3LYP/DGDZVP	4155.62	4145.84	4222.12	4249.46	4248.34
	CCSD(T)/cc-pVQZ	3990.56	3950.36	4030.36	4067.26	4070.23
3 ⁺	B3LYP/DGDZVP	4155.62	4145.84	4222.12	4249.46	4248.34
	CCSD(T)/cc-pVQZ	3990.56	3950.36	4030.36	4067.26	4070.23
4 ⁻	B3LYP/DGDZVP	5559.31	5591.13	5678.28	5708.23	5706.89
	CCSD(T)/cc-pVQZ	5330.77	5340.97	5434.24	5474.69	5418.80
4 ⁺	B3LYP/DGDZVP	5559.31	5591.13	5678.28	5708.23	5706.89
	CCSD(T)/cc-pVQZ	5330.77	5340.97	5434.24	5474.69	5418.80

Tabla 6.29: Frecuencias de tunelaje del estado fundamental y primer excitado del PH₃, expresadas en cm⁻¹, para diferentes potenciales polinomiales. Cálculos a nivel B3LYP/DGDZVP y CCSD(T)/cc-pVQZ.

Nivel de Teoría		Grado del Polinomio				
		4	6	8	10	12
$\Delta_0/1x10^{-6}$	B3LYP/DGDZVP	1.051	0.711	1.081	1.056	1.057
	CCSD(T)/cc-pVQZ	0.674	0.473	0.858	0.818	0.700
$\Delta_1/1x10^{-6}$	B3LYP/DGDZVP	5.715	2.754	3.454	3.328	3.332
	CCSD(T)/cc-pVQZ	4.240	2.000	2.879	2.688	4.282

Conclusiones

- Entre los métodos mecano-cuánticos estudiados CCSD(T) y B3LYP son los más adecuados para la descripción de la barrera de inversión en el amoniacó.
- El método CCSD(T) describe mejor la barrera de inversión si se emplean funciones base de mayor tamaño. En el caso de B3LYP resulta más adecuado el uso de bases pequeñas.
- La barrera de inversión del amoniacó se ajusta satisfactoriamente a funciones polinomiales de octavo décimo y doceavo grado.
- En el cálculo de las frecuencias de inversión (tratamiento de la parte nuclear) la consideración de masa reducida constante es adecuada para sistemas donde la masa reducida varía solo ligeramente con el movimiento de inversión, en caso contrario puede introducir errores significativos en los cálculos.
- Las frecuencias de inversión son mejor descritas empleando funciones potenciales de tipo polinomial de grado cuarto y décimo.
- Las frecuencias de inversión son mejor descritas empleando el método CCSD(T).
- Se estimó una barrera de inversión para la fosfina de 11677.52cm^{-1} , empleando el método CCSD(T) y considerando como función potencial un polinomio de décimo grado. Al mismo nivel de teoría se estimaron frecuencias de inversión para el estado fundamental y primer excitado de 24523.06 y 80574.35 Hz respectivamente.

- Dentro de los polinomios empleados, la consideración de la masa reducida parece ser más determinante en el cálculo de las frecuencias de inversión que la forma del potencial que se use.

De acuerdo a lo anterior se tiene que la hipótesis planteada al inicio del trabajo resulta válida, con salvedad de los casos donde la masa reducida varíe significativamente respecto al movimiento de inversión.

Bibliografía

- [1] Wall, F. T.; Glockler, G. The double minimum problem applied to the ammonia molecules. *The Journal of Chemical Physics* **1937**, *5*, 314–315.
- [2] Good, W. E. The inversion spectrum of ammonia. *Physical Review* **1946**, *70*, 213–218.
- [3] Manning, M. F. Energy levels of a symmetrical double minima problem with applications to NH₃ and ND₃ molecules. *The Journal of Physical Chemistry* **1935**, *3*, 136–138.
- [4] Swalen, J. D.; Ibers, J. A. Potential function for the inversion of ammonia. *The Journal of Chemical Physics* **1962**, *36*, 1914–1918.
- [5] Bunker, P. R.; Kraemer, W. P.; Spirko, V. An ab initio investigation of the potential function and rotation-vibration energies of NH₃. *Journal Canadien de Physique* **1984**, *62*, 1801–1805.
- [6] Aquino, N.; Palma, A.; Rosales, M. A. The inversion potential for NH₃ and its isotopic species. *Journal of Physics* **1995**, *45*, 75–80.
- [7] Rush, D. J.; Wiberg, K. B. Ab initio CBS-QCI calculations of the inversion mode of ammonia. *The Journal of Physical Chemistry* **1997**, *101*, 3143–3151.
- [8] Aquino, N.; Campoy, G.; Yee-Madeira, H. The inversion potential for NH₃ using a DFT approach. *Chemical Physics Letters* **1998**, *296*, 111–116.
- [9] Pesonen, J.; Miani, A.; Halonen, L. New inversion coordinate for ammonia: Application to a CCSD(T) bidimensional potential energy surface. *The Journal of Chemical Physics* **2001**, *115*, 1243–1250.
- [10] Halpern, A. M.; Glendening, E. D. Intrinsic reaction coordinate calculations of the inversion/bending potentials in the \tilde{X} y \tilde{A} states of ammonia. *Chemical Physics Letters* **2001**, *333*, 391–396.

- [11] Russell, D. K. Lie-algebra contraction approach to problems of molecular symmetry: The double-potential-minimum problem. *Physical Review A* **2005**, *71*, 042502.
- [12] Cuevas, G.; Cortés, F. *Introducción a la Química Computacional*; Fondo de Cultura Económica: México, 2003.
- [13] Levine, I. N. *Química Cuántica*; Elsevier Academic Press: Madrid, 2001.
- [14] International Union of Pure and Applied Chemistry, Glossary of terms used in physical organic chemistry (IUPAC Recommendations 1994). *Pure and Applied Chemistry* **1994**, *66*, 1077–1184.
- [15] Migeotte, M. V.; Barker, E. F. Fundamental absorption bands of the deuterioammonias. *Physical Review* **1936**, *50*, 418–424.
- [16] Townes, C. H. The ammonia spectrum and line shapes near 1.25-cm wave-length. *Physical Review* **1946**, *70*, 665–671.
- [17] Newton, R. R.; Thomas, L. H. Internal molecular motions of large amplitude illustrated by the symmetrical vibration of ammonia. *The Journal of Chemical Physics* **1948**, *16*, 310–323.
- [18] Weiss, M. T.; Strandberg, M. W. P. The microwave spectra of the deuterio-ammonias. *Physical Review* **1951**, *83*, 567–575.
- [19] Costain, C. C.; Sutherland, G. B. B. M. Method of determining the potential barriers restricting inversion in ammonia, phosphine and arsine from vibrational force constants. *The Journal of Physical Chemistry* **1952**, *56*, 321–324.
- [20] Berry, R. S. Correlation of rates of intramolecular tunneling processes, with application to some group V compounds. *The Journal of Chemical Physics* **1960**, *32*, 933–938.
- [21] Benedict, W. S.; Plyler, E. K. Vibration-rotation bands of ammonia: II. The molecular dimensions and harmonic frequencies of ammonia and deuterated ammonia. *Canadian Journal of Physics* **1957**, *35*, 1235–1241.
- [22] Campoy, G.; Palma, A.; Sandoval, L. The inversión barrier in NH₃. *International Journal of Quantum Chemistry* **1989**, *36*, 355–361.
- [23] Schwerdtfeger, P.; Laakkonen, L. J.; Pyykkö, P. Trends in inversion barriers. I. Group-15 hydrides. *The Journal of Chemical Physics* **1992**, *96*, 6807–6819.

- [24] Lowe, J. P.; Peterson, K. A. *Quantum Chemistry*; Elsevier Academic Press: San Diego, 2006.
- [25] Saxon, D. S. *Elementary Quantum Mechanics*; Holden-Day: San Francisco, 1965; p 117.
- [26] Uhlenbeck, E. G.; Goudsmit, S. Spinning electrons and the structure of spectra. *Nature* **1926**, *117*, 264–265.
- [27] Bichowsky, F. R.; Urey, H. C. A possible explanation of the relativity doublets and anomalous zeeman effect by means of a magnetic electron. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **1926**, *12*, 80–85.
- [28] Slater, J. C. The Theory of Complex Spectra. *Physical Review* **1929**, *34*, 129–1322.
- [29] Frisch, M. J. et al. Gaussian 09, Revision A.02. Inc., Wallingford CT, 2009.
- [30] Wolfram, S. Mathematica 9.0. Wolfram Research, Inc., 2012.
- [31] Townes, C. H.; Schawlow, A. L. *Microwave Spectroscopy*; Dover: New York, 1975; p 300.
- [32] Jr, R. E. W. Vibrational energy level splitting and optical isomerism in pyramidal molecules of the type XY_3 . *Journal of the American Chemical Society* **1954**, *76*, 2645–2648.