



BENEMÉRITA UNIVERSIDAD
AUTÓNOMA DE PUEBLA

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

TESIS

"LA DENSIDAD DE ENERGÍA
CINÉTICA EN LA FORMACIÓN DEL
ENLACE QUÍMICO. ESTUDIO DE
LA MOLÉCULA IÓN DE
HIDRÓGENO H_2^+ "

TESIS PRESENTADA COMO REQUISITO PARA OBTENER

EL TÍTULO DE:

LICENCIATURA QUÍMICA

PRESENTA:

ELIUD MORALES DÁVILA

DIRECTOR DE TESIS:

DR. JULIO MANUEL HERNÁNDEZ PÉREZ

ASESOR DE TESIS:

QUIM. ANDRÉS MAXIMILIANO CAMACHO IYAÑEZ

Puebla, Pue. JUNIO 2015

*"Si la gente no piensa que las matemáticas son simples,
es solo porque no se dan cuenta de lo complicada que es la vida"*

John von Neumann

Dedicatoria

A mi madre María Elvira Dávila García
y a la memoria de mi padre José Morales Camacho D.E.P.,
que me enseñaron que no existe nada imposible.

Agradecimientos

En primer lugar me gustaría agradecer por las palabras y cada una de las acciones que hicieron mis padres para que pudiera llegar hasta donde estoy, agradecer a la libertad que me brindaron y la confianza que depositaron en mi.

En especial a mi madre que cuando más lo necesitaba ella estaba conmigo, recordándome con unas palabras que hasta hace poco me parecían absurdas, me decía: cada uno tiene un brillo especial, algunos se cegaran, a otros les iluminaras su camino y muchos más quedrán apagarlo, ahora lo entiendo. A ella que a pesar de sus malestares y dolencias me enseñó que siempre debemos ser fuertes para enfrentar el mundo, pero no tanto como para no disfrutar. Podría seguir escribiendo maravillas de la persona que nunca se aleja de mi aunque vea mis peores defectos y no solo porque sea mi madre, sino porque es mi amiga incondicional con la que puedo ser yo mismo.

Agradezco a mi padre que hizo hasta lo imposible para que tuviéramos una vida estupenda, me gustaría poder decirle gracias que lo logro. Simplemente por ser un excelente padre que me enseñó a ser un magnifico hombre.

Él tiene un espacio especial ya que a veces, casi siempre fue mi motorcito para seguir adelante, con sus cariño que es para toda la vida.

A mis hermanos que siempre hacen bromas, a cada pelea, a cada discusión, cada vez que los necesitaban por más lejos que me encontrarán ellos hacían llegar su apoyo.

Agradezco de todo corazón la paciencia que tuvieron mi director de tesis el Dr. Julio Manuel Hernández Pérez que fue de gran ayuda y no solo en el trabajo sino también como un excelente amigo y a mi asesor el profesor Andrés M. Camacho Iyañez con el que la estancia en la universidad nunca fue aburrida, por los consejos y las bromas que siempre alegraban el día. También agradezco a mis sinodales por la participación y el compromiso que brindaron en la revisión de este trabajo.

También me gustaría nombrar a cada persona que no se aleja de mí a pesar de todo lo malo que tengo, de esta imperfección que me hace un buen ejemplo de la humanidad, pero no me gustaría dejar fuera a nadie de esta lista.

Sé que las palabras que escriba aunque no tengan un nombre en específico lo entenderán y sabrán bien de quién hablo.

Gracias por estar tanto tiempo en mi vida de una manera muy especial, por enseñarme partes de mí que ni yo conocía, por embellecer mis pensamientos, por apoyarme tanto, porque la ciencia nos acercó y el destino entrelazó nuestros caminos.

A mis mejores amigos con los que compartía una taza de café y una plática, a cada uno de ellos que hicieron que mi estancia en la universidad fuera una maravilla, a los americanos y a cada uno de ellos con los que compartí un momento de mi vida.

A mis mejores amigos de toda la vida con los que conviví mucho, con los que hay tantas historias que contar, con ellos que compartí y también diferí en tantas ideas.

A todos los que creyeron en mí, me apoyaron en el trabajo, en la universidad y sobre todo en la vida, a todos los que consciente e inconscientemente me ayudaron, gracias.

Contenido

Introducción	1
1 Antecedentes	3
1.1 Hipótesis	6
1.2 Objetivo general	6
1.3 Objetivos particulares	7
2 Fundamentos teóricos	8
2.1 Ecuación de Schrödinger	8
2.2 Estructura Electrónica	10
2.3 Aproximación de Born-Oppenheimer	10
2.4 Método Variacional	11
2.5 Teorema del Virial	11

2.6	Función Base	12
3	Metodología	15
4	Resultados y discusión	16
4.1	Cálculo de la energía total	16
4.2	Energía cinética local	21
4.3	Análisis	26
4.3.1	Energías totales	26
4.3.2	Densidad de energía cinética	31
	Conclusiones	41

Índice de Figuras

4.1	Esquema de la Molécula Ion de Hidrógeno	17
4.2	Coordenadas Elípticas Confocales	18
4.3	Comparación de la Energía Total para H_2^+	27
4.4	Función Ψ	28
4.5	Comparación de la Energía Cinética para H_2^+	29
4.6	Comparación de la Energía Potencial para H_2^+	30
4.7	Variación de la Energía Total, la Energía Cinética y la Energía Potencial para el sistema H_2^+	30
4.8	Comparación de la Densidad de Energía Cinética para H_2^+ con Funciones STO	32
4.9	Comparación de la Densidad de Energía Cinética para H_2^+ con funciones GTO	33
4.10	Densidad de Energía Cinética en su Forma Laplaciana a 1 u.a. con Funciones STO.	34
4.11	Densidad de Energía Cinética en su Forma Laplaciana a 2 u.a.con Funciones STO	34

4.12 Densidad de Energía Cinética en su Forma Laplaciana a 2.8 u.a. con Funciones STO	34
4.13 Densidad de Energía Cinética en su Forma Laplaciana a 4.5 u.a. con Funciones STO	34
4.14 Densidad de Energía Cinética en su Forma Laplaciana a 8 u.a. con Funciones STO	34
4.15 Densidad de Energía Cinética en Forma Laplaciana para H_2^+ con Funciones STO	35
4.16 Densidad de Energía Cinética en su Forma Positiva Definida a 1 u.a. con Funciones STO .	36
4.17 Densidad de Energía Cinética en su Forma Positiva Definida a 2 u.a. con Funciones STO .	36
4.18 Densidad de Energía Cinética en su Forma Positiva Definida a 2.8 u.a. con Funciones STO	36
4.19 Densidad de Energía Cinética en su Forma Positiva Definida a 4.5 u.a. con Funciones STO	36
4.20 Densidad de Energía Cinética en su Forma Positiva Definida a 8 u.a. con Funciones STO .	36
4.21 Densidad de Energía Cinética en Forma Positiva Definida para H_2^+ con Funciones STO . .	37
4.22 Densidad de Energía Cinética en su Forma Laplaciana a 1 u.a. con Funciones GTO	38
4.23 Densidad de Energía Cinética en su Forma Laplaciana a 2 u.a. con Funciones GTO	38
4.24 Densidad de Energía Cinética en su Forma Laplaciana a 2.8 u.a. con Funciones GTO . . .	38
4.25 Densidad de Energía Cinética en su Forma Laplaciana a 4.5 u.a. con Funciones GTO . . .	38
4.26 Densidad de Energía Cinética en su Forma Laplaciana a 8 u.a. con Funciones GTO	38
4.27 Densidad de Energía Cinética en su Forma Positiva Definida a 1 u.a. con Funciones GTO .	39
4.28 Densidad de Energía Cinética en su Forma Positiva Definida a 2 u.a. con Funciones GTO .	39

4.29 Densidad de Energía Cinética en su Forma Positiva Definida a 2.8 u.a. con Funciones GTO	39
4.30 Densidad de Energía Cinética en su Forma Positiva Definida a 4.5 u.a. con Funciones GTO	39
4.31 Densidad de Energía Cinética en su Forma Positiva Definida a 8 u.a. con Funciones GTO .	39

Índice de Tablas

2.1 Tipo de Funciones Dependientes del Momento Angular	14
--	----

Introducción

Las interacciones entre los electrones de valencia de los átomos generan lo que se conoce como enlace químico, éste es uno de los conceptos centrales pero más difíciles de explicar en química. Por esta razón se han propuesto varias teorías que facilitan su comprensión. Sin embargo, no se ha llegado a un acuerdo para describir su naturaleza.

La energía del sistema ha sido una de las primeras características que se asocian con la formación y naturaleza de enlace químico. Cuando un sistema de átomos que interactúan entre sí alcanzan el mínimo de energía se dice que el enlace químico se ha formado. Ya que desde el punto de vista mecánico la energía total se considera como la suma de dos contribuciones, energía cinética y potencial, el enlace químico también se estudia en términos de estas componentes.

El estudio del enlace químico usando argumentos mecánico cuánticos se ha hecho presente casi desde los orígenes mismos de la teoría cuántica. Sin embargo, no hay un consenso sobre la interpretación de los resultados y actualmente existen dos tendencias distintas para explicar la naturaleza del enlace químico. La primera describe al enlace químico en términos de las variaciones en la energía potencial, el principal exponente de esta tendencia es Richard Bader, por su parte, Klaus Ruendeberg y seguidores plantean a la energía cinética como la responsable de la formación del enlace químico.

Si se considera esta última postura, la energía cinética será un buen descriptor del enlace químico. Sin embargo, al analizar a la energía cinética en su forma local se encuentra que existen dos expresiones matemáticas que describen esta propiedad. Éstas se conocen como la forma positiva definida y la forma laplaciana de la densidad de energía cinética. Al integrar las dos cantidades

se obtiene un mismo valor para la energía cinética total, pero a nivel local se presenta una ambigüedad. A pesar de esto, se han reportado en la literatura muchos índices que intentan describir al enlace químico usando la forma positiva definida, pero se ha descartado el uso de la forma laplaciana.

El presente trabajo compara las dos formas de densidad de energía cinética en el sistema más sencillo con un enlace químico: H_2^+ . La elección de este sistema y el uso de funciones tipo Slater permiten obtener expresiones analíticas para la densidad de energía cinética. Por otro lado, ya que la mayoría de los programas que se usan en química computacional usan funciones tipo gaussianas, también se analiza el efecto de estas bases en la energía a nivel local.

Este estudio pretende determinar que forma de energía cinética local brinda mayor información para describir el enlace químico en la molécula ión de hidrógeno H_2^+ .

Antecedentes

El enlace químico es uno de los conceptos más importantes en la ciencia moderna. No existe un acuerdo completo sobre la naturaleza de éste. Sin embargo, “del enlace covalente, vale la pena mencionar que sólo puede ser entendido sólidamente empleando argumentos de la mecánica cuántica” [1]. El enlace químico se ha estudiado a lo largo de la historia. Uno de los primeros investigadores en esquematizar el enlace químico fue Walther Kossel [2], quien supone que el enlace químico se generaba por la transferencia completa de electrones entre los núcleos de los átomos involucrados. En la misma época, G. N. Lewis (1916) relaciona la formación de dicho enlace con la existencia de un par de electrones compartidos entre dos átomos [3].

En 1926 surge la mecánica cuántica desarrollada por Schrödinger y otros autores, la cual ayuda a entender problemas químicos fundamentales. En 1927 Heilner y London validan el concepto que Lewis propuso, con el primer cálculo mecánico cuántico de la función de onda de la molécula de hidrógeno y postulan la teoría de enlace valencia [4]. La teoría de enlace valencia explica la naturaleza del enlace en moléculas en términos de valencias atómicas [5].

Con el avance de las teorías que explicarán mejor el concepto de enlace químico, se desarrolló la teoría de orbitales moleculares en la que los electrones no están asignados a enlaces individuales entre átomos, sino que se mueven bajo la influencia de los núcleos de la molécula.

A pesar de que varias propiedades físicas como la energía y la distancia se han usado para definir la existencia un enlace químico, éste no es una entidad física; el enlace químico no representa

un fenómeno en si, más bien constituye un noúmeno [6]. Sin embargo, es interesante notar que hoy en día no hay consenso sobre la interpretación física ni la descripción de los resultados mecánico cuánticos. Esta interpretación está íntimamente relacionada con la perspectiva que de este noúmeno se elija; en consecuencia, hay dos diferentes puntos de vista sobre el enlace covalente.

Hellmann sugirió que el enlace covalente debe ser entendido como un efecto cuántico producido por la disminución de la energía cinética del estado basal, asociada con la deslocalización de los electrones de valencia entre los átomos que forman el enlace [7], por el contrario, Slater haciendo uso del teorema del virial, propuso que debido al traslape orbital, la compartición de electrones genera una acumulación de densidad electrónica entre los núcleos y la atracción de los núcleos por esta densidad de carga acumulada entre ellos provoca la disminución de la energía potencial generando el enlace covalente [8]. De esta forma, el enlace está relacionado con el movimiento de los electrones en la "región de enlace". Esta interpretación fue respaldada por Feynman [9], Coulson [10] y en los últimos años por Bader [11]. En 1962, Ruedenberg publicó un análisis mecánico cuántico persuasivo sobre la naturaleza del enlace químico, donde muestra que el enlace covalente se origina debido a la disminución de la energía cinética por efectos de interferencia que surgen de la dualidad onda- partícula [12].

En los años siguientes Ruedenberg y sus colaboradores extendieron y refinaron el estudio original, revelando el papel importante de la energía cinética en la formación del enlace químico [13].

Siguiendo la idea de Ruendenberg, el enlace covalente resulta de la compartición de electrones entre dos o más centros atómicos, siendo la fuerza motriz del enlace la disminución de la densidad de energía cinética cuántica. Los cálculos para H_2^+ de Feinberg y Ruedenberg muestran que la disminución en la energía potencial electrónica debida a la compartición es del mismo orden de magnitud que la energía de repulsión nuclear $\frac{1}{R}$, donde R es igual a la distancia internuclear, y por lo tanto, ella sola no es suficiente para dar lugar al enlace. Desde este punto de vista, conceptos basados en la densidad de energía cinética resultan más apropiados para analizar el enlace covalente, sin embargo existe una ambigüedad en el uso de la densidad de energía cinética [14].

La forma en la que se estudia la densidad de energía cinética t está basada en la siguiente expresión:

$$t = \frac{1}{2} \sum_i (\nabla \psi)^2$$

Hay que hacer notar que la definición de densidad de energía cinética no es única [14].

La ecuación anterior se conoce como la forma positiva definida de la densidad de energía cinética.

Una expresión alternativa es:

$$t = -\frac{1}{2} \sum_i \psi \nabla^2 \psi,$$

conocida como la forma laplaciana.

En mecánica cuántica se postula que para cada observable le corresponde un respectivo operador mecano-cuántico [15], así el operador \hat{T} que se asocia a la energía cinética de la ecuación 1.1a, la cual surgen dos expresiones de la densidad de energía cinética apartir del tratamiento siguiente:

$$\langle \Psi(r) | \hat{T} | \Psi(r) \rangle = \int_{\tau} \Psi(r) \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 \Psi(r) \right] d\tau \quad (1.1a)$$

Integrando por partes:

$$u = \Psi(r) \quad du = \frac{d\Psi(r)}{dr} dr$$

$$dv = \nabla^2 \Psi(r) dr \quad v = \int_r \nabla^2 \Psi(r) dr$$

$$\langle \Psi(r) | \hat{T} | \Psi(r) \rangle = -\frac{1}{2} \left[\Psi(r) \int_r \nabla^2 \Psi(r) dr - \int_r \nabla \Psi(r) \nabla \Psi(r) dr \right] \quad (1.1b)$$

$$\langle \Psi(r) | \hat{T} | \Psi(r) \rangle = \frac{1}{2} \int_r \nabla \Psi(r) \nabla \Psi(r) dr \quad (1.1c)$$

De manera que se obtienen dos expresiones equivalentes para la energía cinética.

El integrando de las expresiones 1.1a y 1.1c es lo que llamamos *densidad de energía cinética*, por lo tanto obtenemos dos formas matemáticas para el estudio de la densidad de energía cinética que son:

$$t(r)_{Sch} = -\frac{1}{2}\Psi(r)\nabla^2\Psi(r) \quad \text{forma laplaciana} \quad (1.2)$$

$$t(r)_+ = \frac{1}{2}(\nabla\Psi(r))^2 \quad \text{forma positiva definida} \quad (1.3)$$

Con la ambigüedad que existe en la densidad de energía cinética local en el espacio de posiciones, es importante dilucidar cual de las dos formas es la más adecuada de usar para obtener mayor información acerca de la formación del enlace químico.

Existen precedentes del uso de la forma positiva definida de la densidad de energía cinética para el estudio de diversas propiedades como: ELF (electron localization function) [16], la temperatura local [17], el índice LOL (localized-orbital locator) [18, 19]. La forma laplaciana se ha usado con menor frecuencia un ejemplo es el estudio de la estructura de capas de la densidad electrónica atómica [20].

1.1 Hipótesis

Se supone que la forma laplaciana puede dar una mejor información a la obtenida con descriptores basados en otras formas la densidad de energía cinética, dada la controversia que existe en el estudio de la formación del enlace químico y de la ambigüedad de los descriptores basados en la energía cinética local.

1.2 Objetivo general

- Estudiar las características de la formación del enlace químico basándose en el análisis de la forma laplaciana de la densidad de energía cinética.

1.3 Objetivos particulares

1. Resolver de manera analítica el problema de la molécula ión de hidrógeno H_2^+ .
2. Determinar las expresiones para la densidad de energía cinética en su forma laplaciana y positiva definida, usando funciones de orbital tipo Slater (STO),
3. Determinar numéricamente la densidad de energía cinética en sus dos formas, usando funciones de orbital tipo gaussiano (GTO),
4. Dilucidar la información que ofrece la forma positiva definida y la forma laplaciana de la densidad de la energía cinética en la descripción de enlace químico.
5. Diferenciar la información que se obtiene al trabajar con funciones de orbitales tipo Slater STO y con funciones de orbital tipo gaussiano GTO.

Fundamentos teóricos

2.1 Ecuación de Schrödinger

La ecuación de Schrödinger es una ecuación fundamental o axioma de la mecánica cuántica. La solución de esta ecuación es llamada función de onda. La función de onda da una descripción completa de cualquier sistema.

La ecuación de Schrödinger se puede expresar de dos formas matemáticas, dependiendo de las condiciones del problema que se estudie, una dependiente del tiempo y la otra independiente del tiempo.

La expresión generalmente utilizada en problemas químicos es la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo que se deriva de la ecuación dependiente del tiempo (en una dimensión espacial) [15, 21, 22], que es :

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Psi(x, t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(x, t)}{\partial x^2} + V(x, t)\Psi(x, t), \quad (2.1)$$

donde: \hbar es igual $\frac{h}{2\pi}$, i es un número imaginario, m es la masa del electrón, $\Psi(x, t)$ es una función dependiente de la posición y el tiempo, $V(x, t)$ es el la función potencial dependiente de la posición y el tiempo. Si se considera el caso especial en que la función potencial V depende de x , pero no del tiempo, ya que generalmente las fuerzas externas que experimenta el sistema no

depende del tiempo, la ecuación de Schrödinger queda como:

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Psi(x, t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(x, t)}{\partial x^2} + V(x)\Psi(x, t). \quad (2.2)$$

Esta ecuación puede ser escrita como el producto de la función del tiempo por una función de x :

$$\Psi(x, t) = f(t)\psi(x). \quad (2.3)$$

Para resolver la ecuación 2.3 se toman las derivadas parciales y se obtiene:

$$\frac{\partial \Psi(x, t)}{\partial t} = \frac{df(t)}{dt} \psi(x), \quad \frac{\partial^2 \Psi(x, t)}{\partial x^2} = f(t) \frac{d^2 \psi(x)}{dx^2}. \quad (2.4)$$

Al sustituir la ecuación anterior en 2.2 se obtiene:

$$\frac{\hbar}{i} \frac{df(t)}{dt} \psi(x) = \frac{\hbar}{2m} f(t) \frac{d^2 \psi(x)}{dx^2} + V(x)f(t)\psi(x)$$

$$\frac{\hbar}{i} \frac{1}{f(t)} \frac{df(t)}{dt} = \frac{\hbar}{2m} \frac{1}{\psi(x)} \frac{d^2 \psi(x)}{dx^2} + V(x). \quad (2.5)$$

Igualando el miembro a la izquierda del signo de la ecuación 2.5 a E, se tiene:

$$\frac{df(t)}{f(t)} = -\frac{iE}{\hbar} dt. \quad (2.6)$$

Se integran ambos lados de la ecuación anterior con respecto a t :

$$\ln f(t) = -\frac{iEt}{\hbar} + C, \quad (2.7)$$

donde C es una constante de integración arbitraria,

$$f(t) = e^C e^{iEt/\hbar} = A e^{-iEt/\hbar}, \quad (2.8)$$

donde la constante e^C es remplazada por A .

Omitiendo A , se tiene:

$$f(t) = e^{-iEt/\hbar}. \quad (2.9)$$

Al igualar el lado derecho de la ecuación 2.5 a E, se obtiene:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi(x)}{dx^2} + V(x)\psi(x) = E\psi(x). \quad (2.10)$$

La ecuación 2.10 es la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo que se puede escribir en términos de las coordenadas electrónicas y nucleares cuando el sistema es molecular, en ese caso. La ecuación de Schrödinger es:

$$\hat{H}\psi(q_i, q_\alpha) = E\psi(q_i, q_\alpha), \quad (2.11)$$

donde q_i y q_α simbolizan las coordenadas electrónicas y nucleares, respectivamente.

2.2 Estructura electrónica de moléculas diatómicas

Si se supone que los núcleos y los electrones son masas puntuales, y se desprecian las interacciones espín-órbita y las otras interacciones relativistas [15], el Hamiltoniano molecular es:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha} \frac{1}{m_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_{\alpha} \sum_{\beta > \alpha} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e'^2}{r_{\alpha\beta}} - \sum_{\alpha} \sum_i \frac{Z_{\alpha} e'^2}{r_{i\alpha}} + \sum_i \sum_{i > j} \frac{e'^2}{r_{ij}}, \quad (2.12)$$

donde α y β denotan los núcleos, e i y j denotan los electrones. El primer término de la ecuación 2.12 corresponde al operador de energía cinética de los núcleos, el segundo término al operador de energía cinética de los electrones, el tercer término es la energía potencial de la repulsión entre los núcleos, el cuarto término es la energía potencial de la atracción entre los electrones y los núcleos y el último término es la energía potencial de la repulsiones entre los electrones.

2.3 Aproximación de Born-Oppenheimer

Debido a que la masa del núcleo es mucho mayor que la de los electrones, su velocidad en consecuencia es pequeña en relación relativa entre ellos. De esta forma, el núcleo experimenta a los electrones como si estos fueran una nube de carga, mientras que los electrones sienten a los núcleos como si estos estuvieran estáticos. De esta manera, los electrones se adaptan "instantáneamente" a cualquier posición de los núcleos. El tratamiento matemático de Born y Oppenheimer indica que la verdadera función de onda molecular se aproxima adecuadamente

mediante:

$$\psi(q_i, q_\alpha) = \psi_{el}(q_i, q_\alpha)\psi_N(q_\alpha). \quad (2.13)$$

La aproximación consiste en separar los movimientos electrónicos y nucleares [15, 22]. La aproximación de Born-Oppenheimer introduce poco error para el estado electrónico fundamental de las moléculas diatómicas.

2.4 Método variacional

El teorema variacional establece que si se tiene una función de onda de prueba ϕ , la cual está normalizada, la energía que se puede obtener con esta función será siempre mayor o cuando mucho igual a la energía exacta:

$$\int \phi^* \hat{H} \phi d\tau \geq E \quad (2.14)$$

Si esta función de prueba depende de algún parámetro α , siempre será posible minimizar la energía respecto a este parámetro lo que permitira tener una mejor función de onda, este procedimiento es conocido como método variacional [15, 21, 22].

2.5 Teorema del virial

El teorema del virial se expresa mediante la siguiente ecuación:

$$\left\langle \sum_i q_i \frac{\partial V}{\partial q_i} \right\rangle = 2 \langle T \rangle \quad (2.15)$$

Para ciertos sistemas, el teorema del virial adopta una forma simple. Si V es una función homogénea de grado n , según el teorema de Euler la función queda como:

$$\sum_i q_i \frac{\partial V}{\partial q_i} = nV \quad (2.16)$$

El teorema del virial 2.15 se simplifica como:

$$2 \langle T \rangle = n \langle V \rangle \quad (2.17)$$

Para un estado estacionario ligado

$$\langle T \rangle + \langle V \rangle = E \quad (2.18)$$

Se puede escribir 2.17 de dos maneras:

$$\langle V \rangle = \frac{2E}{n+2} \quad (2.19a)$$

$$\langle T \rangle = \frac{nE}{n+2} \quad (2.19b)$$

Este teorema relaciona el valor promedio de la energía cinética con el valor promedio de la energía potencial.

Una verdadera función de onda para un sistema molecular, en el que V es una función homogénea de grado -1 , debe satisfacer la forma del teorema del virial:

$$2\langle T \rangle = -\langle V \rangle \quad (2.20)$$

Para estudiar el enlace químico mediante el teorema del virial se examinan los cambios que existen en las energías potencial y cinética en una molécula, donde para la formación de un enlace estable, la curva de la energía total debe tener un mínimo profundo en la distancia de equilibrio R_e . Para que haya enlace, se ha de cumplir que la energía total en el equilibrio es menor a la energía a distancias donde los átomos están separados infinitesimalmente. Esto pone de manifiesto que la energía potencial molecular media en distancias R_e es menor que la suma de las energías potenciales de los átomos separados, mientras que la energía cinética molecular media es mayor en R_e que en ∞ . [15]. La energía potencial disminuye dos veces lo que aumenta la energía cinética, esto se debe a que los electrones se sienten atraídos por ambos núcleos.

2.6 Función base

Para describir el estado de un sistema en mecánica cuántica, se postula la existencia de una función de las coordenadas de las partículas, llamada función de onda Ψ [15, 23]. La función de onda contiene toda la información que es posible conocer acerca del sistema. Con esta función

podemos describir sistemas atómicos y moleculares, dado que esta función no se puede determinar de manera exacta para sistemas polielectrónicos, se escribe como una combinación de otras funciones que cumplan con los límites del problema a resolver.

La mayor parte de los métodos mecano-cuánticos moleculares, inician el cálculo con una elección de las funciones base χ_r , que se usan para expresar los orbitales moleculares (OM) ϕ_i como:

$$\phi_i = \sum_r c_{ri} \chi_r \quad (2.21)$$

Para moléculas diatómicas, las funciones base se toman generalmente como orbitales atómicos, algunos centrados sobre un átomo y los restantes centrados sobre el otro átomo; cada OM se puede representar como una combinación lineal de uno o más orbitales tipo Slater (STO).

Un STO centrado sobre un átomo a tiene la forma:

$$N r_a^{n-1} e^{-\zeta r_a} Y_l^m(\theta_a, \phi_a) \quad (2.22)$$

Cada OM ϕ_i se expresa como en la ecuación 2.21 donde χ_r son las funciones de base STO.

Existe un inconveniente al usar funciones STO, se debe que a la presencia de más de dos átomos causa dificultades en la evaluación de las integrales necesarias, lo cual hace que la evaluación con computador de integrales de tres y cuatro centros con funciones de base STO, consume mucho tiempo.

Para acelerar la evaluación de las integrales moleculares, Boys, en 1950, propuso usar para los orbitales atómicos en la función combinaciones lineales (CLOA), las funciones tipo gaussiana (GTF), en lugar de los STO.

Una gaussiana centrada en el átomo b se define como:

$$g_{ijk} = N x_b^i y_b^j z_b^k e^{-\alpha r_b^2} \quad (2.23)$$

donde i , j , y k son enteros no negativos del momento angular, véase tabla 2.1, α es un exponente orbital positivo, y x_b , y_b y z_b son coordenadas cartesianas con origen en el núcleo b .

i	j	k	$Tipo$
0	0	0	1
1	0	0	2
0	1	0	3
0	0	1	4

Tabla 2.1: Tipo de Funciones Dependientes del Momento Angular

En particular para el presente trabajo se usa una CGTF aug-cc-pV5Z la cual fue desarrollada por Dunning y colaboradores [24], este tipo de funciones incluyen la correlación electrónica donde cc-pV5Z quiere decir correlación consistente con funciones quintuple zeta de valencia polarizada, esta función consiste en una combinación lineal de 108 primitivas para describir el comportamiento de un solo electrón. Además, esta función considera interacciones en los orbitales G para poder aproximar el comportamiento de la función Slater que describe un orbital tipo S.

Metodología

En este trabajo se estudia la densidad de energía cinética en sus dos formas para la molécula H_2^+ . Para ello se requiere conocer la función de onda del sistema, esta función de onda se determinó analíticamente usando funciones de tipo Slater.

Ya que en la mayoría de los programas de computo que se usan actualmente se consideran funciones tipo gaussiano, también se determinó la función de onda de H_2^+ usando un conjunto base gaussiano (aug-cc-PV5Z). Estos cálculos se realizaron con el programa Gaussian 09 [25].

Una vez obtenidas las funciones de onda se determinaron los valores de las energías: cinética, potencial y total, así como de las densidades de energía cinética en el centro de masas del sistema a diferentes valores de la distancia internuclear. Todas las evaluaciones se realizaron con el programa Mathematica 2010 [26].

Al obtener las ecuaciones que describen el comportamiento de la energía cinética local en forma positiva definida, en su forma laplaciana y la energía total, se construyen gráficos en el programa Gnuplot versión 4.6 de las siguientes propiedades: energía total, cinética, potencial y densidad de energía cinética en sus dos formas para facilitar la visualización, comprensión del sistema H_2^+ y la dilucidación de la forma más conveniente del estudio de la formación del enlace químico desde el punto de vista de la energía cinética local.

Resultados y discusión

4.1 Cálculo de la energía total

Como primer paso en este trabajo se determinó la energía y la función de onda de la molécula de H_2^+ , para ello se usó el método variacional. La función de onda que se emplea para estudiar la molécula ión de hidrógeno es una función de orbitales tipo Slater (STO) que corresponde a la siguiente ecuación:

$$\Psi(r) = \frac{a + b}{\sqrt{2 + 2S}} \quad (4.1)$$

donde:

$$S = \langle a|b \rangle \quad (4.2a)$$

$$a = \sqrt{\frac{\alpha^3}{\pi}} e^{-\alpha r_a} \quad (4.2b)$$

$$b = \sqrt{\frac{\alpha^3}{\pi}} e^{-\alpha r_b} \quad (4.2c)$$

a , b son funciones que dependen de la distancia de los núcleos A y B al electrón respectivamente y S representa la función de traslape. La figura 4.1 esquematiza el sistema H_2^+ .

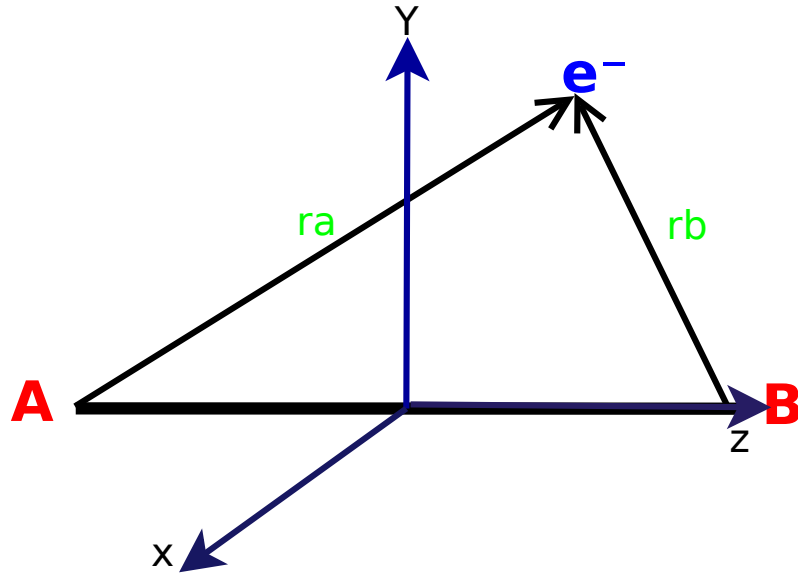


Figura 4.1: Esquema de la Molécula Ion de Hidrógeno

Para obtener la expresión que describe la energía total del sistema se tiene la siguiente ecuación:

$$E_{H_2^+} = \langle \Psi(r) | \hat{H} | \Psi(r) \rangle = \frac{\langle a+b | \hat{H} | a+b \rangle}{2+2S} = \frac{H_{aa} + H_{ab}}{1+S} \quad (4.3)$$

donde: $H_{aa} = \langle a | \hat{H} | a \rangle$ y $H_{ab} = \langle a | \hat{H} | b \rangle$.

Debido a la simetría de la molécula $H_{aa} = H_{bb}$ y $H_{ab} = H_{ba}$, el operador de la energía está dado por:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{1}{r_a} - \frac{1}{r_b} + \frac{1}{R}, \quad (4.4)$$

el primer término es el operador de la energía cinética, el segundo y tercer términos representan la interacción electrostática entre el electrón y los dos núcleos y el último término es el operador de la repulsión núcleo-núcleo. La ecuación de Schrödinger electrónica del H_2^+ no es separable en coordenadas esféricas. Sin embargo, es posible la separación de variables usando coordenadas elípticas confocales λ , μ y ϕ . El problema involucra dos centros A y B separados por una distancia fija R, figura 4.2 [27]. Las coordenadas elípticas λ y μ están definidas como:

$$\lambda = \frac{r_a + r_b}{R} \quad (4.5a)$$

$$\mu = \frac{r_a - r_b}{R} \quad (4.5b)$$

ϕ es el ángulo entre un plano definido por r_a y r_b o plano xz. λ , μ y ϕ están definidas en los intervalos.

$$1 \leq \lambda \leq \infty, \quad -1 \leq \mu \leq 1, \quad 0 \leq \phi \leq 2\pi. \quad (4.5c)$$

El elemento de volumen $d\tau$ correspondiente al uso de las coordenadas elípticas confocales es:

$$d\tau = \frac{R^3}{8} (\lambda^2 - \mu^2) d\lambda d\mu d\phi. \quad (4.5d)$$

Despejando r_a y r_b de las ecuaciones 4.5a y 4.5b se obtiene las siguientes expresiones:

$$r_a = \frac{R}{2} (\lambda + \mu) \quad (4.6a)$$

$$r_b = \frac{R}{2} (\lambda - \mu). \quad (4.6b)$$

El operador naba al cuadrado ∇^2 expresado en coordenadas elípticas confocales corresponde a la siguiente expresión:

$$\nabla^2 = \frac{4}{R^2(\lambda^2 - \mu^2)} \left[\frac{d}{d\lambda} \left\{ (\lambda^2 - 1) \frac{d}{d\lambda} \right\} + \frac{d}{d\mu} \left\{ (1 - \mu^2) \frac{d}{d\mu} \right\} + \frac{\lambda^2 - \mu^2}{(\lambda^2 - 1)(1 - \mu^2)} \frac{d^2}{d\phi^2} \right] \quad (4.7)$$

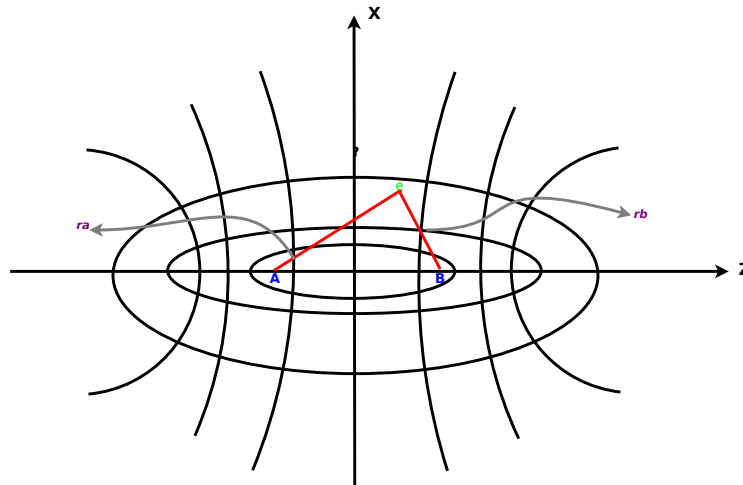


Figura 4.2: Coordenadas Elípticas Confocales

Con las consideraciones de las coordenadas elípticas se evalúan las integrales H_{aa} , H_{ab} y S por separado, al obtener los resultados correspondientes se sustituyen los valores para encontrar la ecuación que describa la energía de la molécula H_2^+ .

Se calcula la integral H_{aa} :

$$H_{aa} = \int_{\tau} a \hat{H} a \, d\tau, \quad (4.8)$$

sustituyendo en la ecuación anterior el valor del operador \hat{H} y el operador ∇^2 en coordenadas elípticas:

$$H_{aa} = \int_{\tau} a \left[-\frac{1}{2} \left\{ \frac{4}{R^2(\lambda^2 - \mu^2)} \left[\frac{d}{d\lambda} \left\{ (\lambda^2 - 1) \frac{d}{d\lambda} \right\} + \frac{d}{d\mu} \left\{ (1 - \mu^2) \frac{d}{d\mu} \right\} \right] \right\} - \frac{1}{r_a} - \frac{1}{r_b} \right] a \, d\tau, \quad (4.9a)$$

así como el valor de la función a con los valores de r_a de la ecuación 4.6a y se evalúan las derivadas con respecto a λ y μ donde se obtiene el siguiente resultado:

$$H_{aa} = \int_{\tau} \sqrt{\frac{\alpha^3}{\pi}} e^{-\alpha \frac{R}{2}(\lambda + \mu)} \left[-\frac{2}{R^2(\lambda^2 - \mu^2)} \left\{ \frac{\alpha^2 \lambda^2 R^2}{4} \sqrt{\frac{\alpha^3}{\pi}} e^{-\alpha \frac{R}{2}(\lambda + \mu)} - \frac{\alpha^2 R^2}{4} \sqrt{\frac{\alpha^3}{\pi}} e^{-\alpha \frac{R}{2}(\lambda + \mu)} \right. \right. \\ \left. \left. - \alpha \lambda R \sqrt{\frac{\alpha^3}{\pi}} e^{-\alpha \frac{R}{2}(\lambda + \mu)} - \frac{\alpha^2 \mu^2 R^2}{4} \sqrt{\frac{\alpha^3}{\pi}} e^{-\alpha \frac{R}{2}(\lambda + \mu)} + \frac{\alpha^2 R^2}{4} \sqrt{\frac{\alpha^3}{\pi}} e^{-\alpha \frac{R}{2}(\lambda + \mu)} + \alpha \mu R \sqrt{\frac{\alpha^3}{\pi}} e^{-\alpha \frac{R}{2}(\lambda + \mu)} \right\} \right. \\ \left. - \frac{\frac{\alpha^3}{\pi} e^{-\alpha \frac{R}{2}(\lambda + \mu)}}{\frac{R}{2}(\lambda + \mu)} - \frac{\frac{\alpha^3}{\pi} e^{-\alpha \frac{R}{2}(\lambda + \mu)}}{\frac{R}{2}(\lambda - \mu)} \right] d\tau, \quad (4.10a)$$

simplificando la ecuación anterior con el elemento de volumen y los límites de cada variable.

$$H_{aa} = \int_0^{2\pi} d\phi \int_1^{\infty} d\lambda \int_{-1}^1 d\mu \left[-\frac{\alpha^5 \lambda^2}{2\pi(\lambda^2 - \mu^2)} e^{-\alpha R(\lambda + \mu)} + \frac{2\alpha^4 \lambda}{R\pi(\lambda^2 - \mu^2)} e^{-\alpha R(\lambda + \mu)} + \frac{\alpha^5 \mu^2}{2\pi(\lambda^2 - \mu^2)} e^{-\alpha R(\lambda + \mu)} \right. \\ \left. - \frac{2\alpha^4 \mu}{R\pi(\lambda^2 - \mu^2)} e^{-\alpha R(\lambda + \mu)} - \frac{\frac{\alpha^3}{\pi} e^{-\alpha R(\lambda + \mu)}}{\frac{R}{2}(\lambda + \mu)} - \frac{\frac{\alpha^3}{\pi} e^{-\alpha R(\lambda + \mu)}}{\frac{R}{2}(\lambda - \mu)} \right] \frac{R^3}{8} (\lambda^2 - \mu^2) \quad (4.10b)$$

siguiendo las simplificaciones se evalúa la integral con respecto a ϕ y se multiplica el elemento de volumen por los términos del integrando.

$$H_{aa} = -\frac{\alpha^5 R^3}{8} \int_1^{\infty} d\lambda \int_{-1}^1 d\mu \left[\lambda^2 e^{-\alpha R(\lambda + \mu)} \right] + \frac{\alpha^4 R^2}{2} \int_1^{\infty} d\lambda \int_{-1}^1 d\mu \left[\lambda^{-\alpha R(\lambda + \mu)} \right] \\ + \frac{\alpha^5 R^3}{8} \int_1^{\infty} d\lambda \int_{-1}^1 d\mu \left[\mu^2 e^{-\alpha R(\lambda + \mu)} \right] - \frac{\alpha^4 R^2}{2} \int_1^{\infty} d\lambda \int_{-1}^1 d\mu \left[\mu e^{-\alpha R(\lambda + \mu)} \right] \\ - \frac{\alpha^3 R^2}{2} \int_1^{\infty} d\lambda \int_{-1}^1 d\mu \left[(\lambda - \mu) e^{-\alpha R(\lambda + \mu)} \right] - \frac{\alpha^3 R^2}{2} \int_1^{\infty} d\lambda \int_{-1}^1 d\mu \left[(\lambda + \mu) e^{-\alpha R(\lambda + \mu)} \right] \quad (4.10c)$$

se resuelven las integrales con respecto a λ y μ , obteniendo la siguiente expresión:

$$H_{aa} = \frac{\alpha^5 R^3}{8} \left[\frac{e^{-2\alpha R}}{\alpha^2 R^2} + \frac{2e^{-2\alpha R}}{\alpha^3 R^3} + \frac{2e^{-2\alpha R}}{\alpha^4 R^4} - \frac{1}{\alpha^2 R^2} - \frac{2}{\alpha^3 R^3} - \frac{2}{\alpha^4 R^4} - \frac{e^{-2\alpha R}}{\alpha^2 R^2} - \frac{2e^{-2\alpha R}}{\alpha^3 R^3} - \frac{2e^{-2\alpha R}}{\alpha^4 R^4} + \frac{1}{\alpha^2 R^2} - \frac{2}{\alpha^3 R^3} + \frac{2}{\alpha^4 R^4} \right] + \frac{\alpha^4 R^2}{2} \left[-\frac{e^{-2\alpha R}}{\alpha^2 R^2} - \frac{e^{-2\alpha R}}{\alpha^3 R^3} + \frac{1}{\alpha^2 R^2} + \frac{1}{\alpha^3 R^3} + \frac{e^{-2\alpha R}}{\alpha^2 R^2} + \frac{e^{-2\alpha R}}{\alpha^3 R^3} + \frac{1}{\alpha^2 R^2} - \frac{1}{\alpha^3 R^3} \right] - \frac{\alpha^3 R^2}{2} \left[-\frac{2e^{-2\alpha R}}{\alpha^2 R^2} - \frac{2e^{-2\alpha R}}{\alpha^3 R^3} + \frac{2}{\alpha^2 R^2} + \frac{2}{\alpha^3 R^3} \right]. \quad (4.10d)$$

Simplificando la expresión 4.10d se obtiene el valor de H_{aa} :

$$H_{aa} = \frac{\alpha^2}{2} - \frac{1}{R} + \alpha e^{-2\alpha R} + \frac{1}{R} e^{-2\alpha R} - \alpha. \quad (4.11)$$

Se calcula la integral de H_{ab} tomando las consideraciones con las que se resolvió la integral de H_{aa} .

Se omite la deducción de la integral H_{ab} ya que es muy parecido el procedimiento para encontrar la integral H_{aa} , el resultado de la integral es :

$$H_{ab} = \frac{\alpha^4 R^2}{6} e^{-\alpha R} + \frac{\alpha^3 R}{2} e^{-\alpha R} + \frac{\alpha^2}{2} e^{-\alpha R} - 2\alpha^2 R e^{-\alpha R} - 2\alpha e^{-\alpha R}. \quad (4.12)$$

A continuación se evalúa la integral de traslape S .

$$S = \langle a|b \rangle = \int_{\tau} a \cdot b \, d\tau, \quad (4.13a)$$

haciendo uso de las coordenadas elípticas confocales de la expresiones 4.5a y 4.5b, se obtiene la distancia del electrón en términos de R :

$$(r_a + r_b) = R\lambda. \quad (4.13b)$$

sustituyendo los valores de las funciones a y b en la integral se obtiene:

$$S = \int_{\tau} \sqrt{\frac{\alpha^3}{\pi}} e^{-\alpha r_a} \cdot \sqrt{\frac{\alpha^3}{\pi}} e^{-\alpha r_b} \, d\tau = \int_{\tau} \frac{\alpha^3}{\pi} e^{-\alpha(r_a+r_b)} \, d\tau. \quad (4.13c)$$

Se sustituyen los límites de integración, el elemento de volumen $d\tau$ y la ecuación 4.13b, se obtiene la expresión:

$$S = \int_0^{2\pi} d\phi \int_1^{\infty} d\lambda \int_{-1}^1 d\mu \frac{R^3}{\pi} (\lambda - \mu) \frac{\alpha^3}{\pi} e^{-\alpha(R\lambda)}, \quad (4.13d)$$

se evalúa la integral con respecto a ϕ y se separan las integrales para hacer más sencillo el cálculo:

$$S = \frac{R^3 \alpha^3}{4} \int_1^{\infty} d\lambda e^{-\alpha(R\lambda)} \int_{-1}^1 d\mu (\lambda^2 - \mu^2) \quad (4.13e)$$

se continua el procedimiento evaluando la integral con respecto μ y después con respecto a λ .

$$S = \frac{R^3 \alpha^3}{4} \int_1^\infty d\lambda e^{-\alpha(R\lambda)} \left(2\lambda^2 - \frac{2}{3}\right) = \frac{R^3 \alpha^3}{4} \left[\frac{4e^{-\alpha R}}{3\alpha R} + \frac{4e^{-\alpha R}}{\alpha^2 R^2} + \frac{4e^{-\alpha R}}{\alpha^3 R^3} \right]. \quad (4.13f)$$

Simplificando la expresión 4.13f se obtiene:

$$S = e^{-\alpha R} \left[1 + \alpha R + \frac{1}{3} \alpha^2 R^2 \right], \quad (4.14)$$

sustituyendo los valores calculados de las integrales 4.11, 4.12 y 4.14 se obtiene la expresión que describe la energía para H_2^+ :

$$E_{H_2^+} = -\frac{\alpha^2}{2} + \frac{\alpha^2 - \alpha - \frac{1}{R} + \left(\frac{1}{R} + \alpha\right)e^{-2\alpha R} + \alpha(\alpha - 2)(1 + \alpha R)e^{-\alpha R}}{1 + e^{-\alpha R} \left[1 + \alpha R + \frac{1}{3} \alpha^2 R^2 \right]} + \frac{1}{R}. \quad (4.15)$$

Por medio del método variacional se determina la energía con respecto al parámetro variacional α como función de R . Empleando métodos numéricos, se elaboró un programa en lenguaje Fortran para encontrar los valores correspondientes al estado fundamental de nuestro sistema, los valores obtenidos fueron los siguientes:

$R_e = 2.0033$ que es la distancia internuclear, con un valor correspondiente al parámetro variacional $\alpha = 1.2387$ y con $E_{H_2^+} = -0.5865$ u.a. energía del estado fundamental de la molécula H_2^+ .

4.2 Energía cinética local

Una vez obtenida la función de onda con los valores de α y R_e calculados de la minimización de la energía para H_2^+ , se estudia la densidad de energía cinética.

Como se explicó anteriormente la densidad de energía cinética se define de dos maneras:

$$t(r)_{Sch} = -\frac{1}{2} \Psi(r) \nabla^2 \Psi(r) \quad \text{forma laplaciana} \quad (4.16)$$

$$t(r)_+ = \frac{1}{2} (\nabla \Psi(r))^2 \quad \text{forma positiva definida.} \quad (4.17)$$

El análisis de estas expresiones se facilita si se usan coordenadas cartesianas.

La distancia del electrón al núcleo a (r_a) en coordenadas cartesianas se expresa como:

$$|r_a| = |r| = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}, \quad (4.18)$$

y la distancia del electrón al núcleo b (r_b) en coordenadas cartesianas se expresa como:

$$|r_b| = |r - R| = \sqrt{x^2 + y^2 + (z - R)^2}, \quad (4.19)$$

el operador ∇^2 se expresará en coordenadas cartesianas x , y y z .

$$\nabla^2 = \frac{d^2}{dx^2} + \frac{d^2}{dy^2} + \frac{d^2}{dz^2}, \quad (4.20a)$$

y el operador ∇ es:

$$\nabla = \hat{i} \frac{d}{dx} + \hat{j} \frac{d}{dy} + \hat{k} \frac{d}{dz}. \quad (4.20b)$$

En la función de onda de la ecuación 4.1 se sustituye a , b y las nuevas consideraciones en coordenadas cartesianas antes mencionadas de las ecuaciones 4.18 a 4.20b para obtener la siguiente expresión:

$$\Psi(r) = \frac{a+b}{\sqrt{2+2S}} = \frac{\sqrt{\frac{\alpha^3}{\pi}} \left(e^{-\alpha(x^2+y^2+z^2)^{\frac{1}{2}}} + e^{-\alpha(x^2+y^2+(z-R)^2)^{\frac{1}{2}}} \right)}{\sqrt{2+2e^{-\alpha R} \left[1 + \alpha R + \frac{1}{3} \alpha^2 R^2 \right]}}. \quad (4.21)$$

Para el estudio de la densidad de energía cinética en forma positiva definida y en forma laplaciana se hace uso la función de onda de la expresión 4.21.

Se evalúa la función que describe el comportamiento de la forma positiva definida, como se muestra en el siguiente procedimiento para encontrar el valor de t_+ de la expresión siguiente:

$$t_+ = \frac{1}{2} (\nabla \Psi(r))^2 = \frac{1}{2} \left[\left(\hat{i} \frac{d}{dx} + \hat{j} \frac{d}{dy} + \hat{k} \frac{d}{dz} \right) \Psi(r) \cdot \left(\hat{i} \frac{d}{dx} + \hat{j} \frac{d}{dy} + \hat{k} \frac{d}{dz} \right) \Psi(r) \right], \quad (4.22)$$

al simplificar la expresión anterior se obtiene:

$$t_+ = \frac{1}{2} \left[\left(\frac{d\Psi}{dx} \right)^2 + \left(\frac{d\Psi}{dy} \right)^2 + \left(\frac{d\Psi}{dz} \right)^2 \right], \quad (4.23)$$

se sustituye la función de onda en coordenadas cartesianas de la expresión 4.21 en la expresión 4.23 y se simplifican los términos donde se obtiene:

$$t_+ = \frac{\alpha^3}{2\pi(2+2S)} \left[\left(\frac{d}{dx} e^{-\alpha r} + \frac{d}{dx} e^{-\alpha(r-R)} \right)^2 + \left(\frac{d}{dy} e^{-\alpha r} + \frac{d}{dy} e^{-\alpha(r-R)} \right)^2 + \left(\frac{d}{dz} e^{-\alpha r} + \frac{d}{dz} e^{-\alpha(r-R)} \right)^2 \right], \quad (4.24a)$$

se desarrollan los polinomios de la expresión 4.24a:

$$t_+ = \frac{\alpha^3}{2\pi(2+2S)} \left[\left(\frac{d}{dx} e^{-\alpha r} \right)^2 + 2 \left(\frac{d}{dx} e^{-\alpha r} \right) \left(\frac{d}{dx} e^{-\alpha(r-R)} \right) + \left(\frac{d}{dx} e^{-\alpha(r-R)} \right)^2 + \left(\frac{d}{dy} e^{-\alpha r} \right)^2 + 2 \left(\frac{d}{dy} e^{-\alpha r} \right) \left(\frac{d}{dy} e^{-\alpha(r-R)} \right) + \left(\frac{d}{dy} e^{-\alpha(r-R)} \right)^2 + \left(\frac{d}{dz} e^{-\alpha r} \right)^2 + 2 \left(\frac{d}{dz} e^{-\alpha r} \right) \left(\frac{d}{dz} e^{-\alpha(r-R)} \right) + \left(\frac{d}{dz} e^{-\alpha(r-R)} \right)^2 \right]. \quad (4.24b)$$

Al sustituir las ecuaciones de S (4.14), r (4.18), $r - R$ (4.19), realizando las operaciones indicadas y agrupando términos comunes, la ecuación 4.24b se reescribe como:

$$t_+ = \frac{\alpha^3}{4\pi + 4\pi e^{-\alpha R} \left[1 + \alpha R + \frac{1}{3} \alpha^2 R^2 \right]} \left\{ \frac{\alpha^2 e^{-2\alpha \sqrt{x^2+y^2+z^2}}}{x^2 + y^2 + z^2} \left[x^2 + y^2 + z^2 \right] + \right. \\ \left. 2\alpha^2 \frac{e^{-\alpha \sqrt{x^2+y^2+z^2}}}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} \frac{e^{-\alpha \sqrt{x^2+y^2+(z-R)^2}}}{\sqrt{x^2 + y^2 + (z-R)^2}} \left[x^2 + y^2 + (z-R)z \right] + \right. \\ \left. \alpha^2 \frac{e^{-2\alpha \sqrt{x^2+y^2+(z-R)^2}}}{x^2 + y^2 + (z-R)^2} \left[x^2 + y^2 + (z-R)^2 \right] \right\}. \quad (4.24c)$$

Al reducir términos de la ecuación anterior se obtiene la expresión que describe el comportamiento de la densidad de energía cinética en su forma positiva definida. Esta densidad de energía dependería de α , R y las coordenadas x , y y z .

$$t_+ = \frac{\alpha^3}{4\pi + 4\pi e^{-\alpha R} \left[1 + \alpha R + \frac{1}{3} \alpha^2 R^2 \right]} \left(\alpha^2 e^{-2\alpha \sqrt{x^2+y^2+z^2}} + 2\alpha^2 \frac{e^{-\alpha \sqrt{x^2+y^2+z^2}}}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} \frac{e^{-\alpha \sqrt{x^2+y^2+(z-R)^2}}}{\sqrt{x^2 + y^2 + (z-R)^2}} \right. \\ \left. \left[x^2 + y^2 + z(z-R) \right] + \alpha^2 e^{-2\alpha \sqrt{x^2+y^2+(z-R)^2}} \right). \quad (4.25)$$

Calcular la densidad de energía cinética en su forma positiva es mucho más sencillo que la forma laplaciana. A continuación se realiza la resolución de la densidad de energía cinética en su forma laplaciana, y se comparan las expresiones obtenidas.

Haciendo las mismas consideraciones que se hicieron para resolver t_+ , se resuelve t_{sch} .

$$t_{sch} = -\frac{\Psi}{2} \left[\frac{d^2}{dx^2} \Psi + \frac{d^2}{dy^2} \Psi + \frac{d^2}{dz^2} \Psi \right], \quad (4.26a)$$

se sustituye la función de onda de la expresión 4.21, la expresión resultante es:

$$t_{sch} = -\frac{1}{2} \sqrt{\frac{\alpha^3}{2\pi + 2\pi S}} \left(e^{-\alpha r} + e^{-\alpha(r-R)} \right) \left\{ \sqrt{\frac{\alpha^3}{2\pi + 2\pi S}} \left[\frac{d^2}{dx^2} \left(e^{-\alpha r} + e^{-\alpha(r-R)} \right) + \right. \right. \\ \left. \left. \frac{d^2}{dy^2} \left(e^{-\alpha r} + e^{-\alpha(r-R)} \right) + \frac{d^2}{dz^2} \left(e^{-\alpha r} + e^{-\alpha(r-R)} \right) \right] \right\}. \quad (4.26b)$$

Como se ha usado la propiedad de la derivada de una suma, la cual se puede separar en la suma de sus derivadas, entonces la expresión anterior queda como:

$$t_{sch} = -\frac{1}{2} \sqrt{\frac{\alpha^3}{2\pi + 2\pi S}} \left(e^{-\alpha r} + e^{-\alpha(r-R)} \right) \left\{ \sqrt{\frac{\alpha^3}{2\pi + 2\pi S}} \left[\frac{d^2}{dx^2} e^{-\alpha r} + \frac{d^2}{dx^2} e^{-\alpha(r-R)} + \right. \right. \\ \left. \left. \frac{d^2}{dy^2} e^{-\alpha r} + \frac{d^2}{dy^2} e^{-\alpha(r-R)} + \frac{d^2}{dz^2} e^{-\alpha r} + \frac{d^2}{dz^2} e^{-\alpha(r-R)} \right] \right\}. \quad (4.26c)$$

Se sustituye el valor de S de la ecuación 4.14, los valores de r , $r - R$ de las ecuaciones 4.18 y 4.19 respectivamente y resolviendo las derivadas de segundo orden se obtiene:

$$\begin{aligned}
 t_{sch} = & -\frac{\alpha^3}{4\pi + 4\pi e^{-\alpha R} \left[1 + \alpha R + \frac{1}{3}\alpha^2 R^2 \right]} \left\{ e^{-\alpha\sqrt{x^2+y^2+z^2}} + e^{-\alpha\sqrt{x^2+y^2+(z-R)^2}} \right. \\
 & \left[\frac{\alpha^2 e^{-\alpha\sqrt{x^2+y^2+z^2}}}{x^2+y^2+z^2} (x^2+y^2+z^2) - 3 \frac{\alpha e^{-\alpha\sqrt{x^2+y^2+z^2}}}{\sqrt{x^2+y^2+z^2}} + \right. \\
 & \frac{\alpha e^{-\alpha\sqrt{x^2+y^2+z^2}}}{(x^2+y^2+z^2)^{\frac{3}{2}}} (x^2+y^2+z^2) + \frac{\alpha^2 e^{-\alpha\sqrt{x^2+y^2+(z-R)^2}}}{x^2+y^2+(z-R)^2} (x^2+y^2+(z-R)^2) - \\
 & \left. \left. 3 \frac{\alpha e^{-\alpha\sqrt{x^2+y^2+(z-R)^2}}}{\sqrt{x^2+y^2+(z-R)^2}} + \frac{\alpha e^{-\alpha\sqrt{x^2+y^2+(z-R)^2}}}{(x^2+y^2+(z-R)^2)^{\frac{3}{2}}} (x^2+y^2+(z-R)^2) \right] \right\}. \quad (4.26d)
 \end{aligned}$$

Ordenando términos comunes la ecuacion anterior queda como:

$$\begin{aligned}
 t_{sch} = & -\frac{\alpha^3}{4\pi + 4\pi e^{-\alpha R} \left[1 + \alpha R + \frac{1}{3}\alpha^2 R^2 \right]} \left\{ \left(\frac{\alpha^2 e^{-2\alpha\sqrt{x^2+y^2+z^2}}}{x^2+y^2+z^2} + \frac{\alpha^2 e^{-\alpha\sqrt{x^2+y^2+z^2}} e^{-\alpha\sqrt{x^2+y^2+(z-R)^2}}}{x^2+y^2+z^2} \right) \right. \\
 & \left(x^2+y^2+z^2 \right) - 3 \frac{\alpha e^{-2\alpha\sqrt{x^2+y^2+z^2}}}{\sqrt{x^2+y^2+z^2}} - 3 \frac{\alpha e^{-\alpha\sqrt{x^2+y^2+z^2}} e^{-\alpha\sqrt{x^2+y^2+(z-R)^2}}}{\sqrt{x^2+y^2+z^2}} + \\
 & \left(\frac{\alpha e^{-2\alpha\sqrt{x^2+y^2+z^2}}}{(x^2+y^2+z^2)^{\frac{3}{2}}} + \frac{\alpha e^{-\alpha\sqrt{x^2+y^2+z^2}} e^{-\alpha\sqrt{x^2+y^2+(z-R)^2}}}{(x^2+y^2+z^2)^{\frac{3}{2}}} \right) \left(x^2+y^2+z^2 \right) \\
 & \left(\frac{\alpha^2 e^{-2\alpha\sqrt{x^2+y^2+(z-R)^2}}}{x^2+y^2+(z-R)^2} + \frac{\alpha^2 e^{-\alpha\sqrt{x^2+y^2+z^2}} e^{-\alpha\sqrt{x^2+y^2+(z-R)^2}}}{x^2+y^2+(z-R)^2} \right) \left(x^2+y^2+(z-R)^2 \right) \\
 & - 3 \frac{\alpha e^{-2\alpha\sqrt{x^2+y^2+(z-R)^2}}}{x^2+y^2+(z-R)^2} - 3 \frac{\alpha e^{-\alpha\sqrt{x^2+y^2+z^2}} e^{-\alpha\sqrt{x^2+y^2+(z-R)^2}}}{x^2+y^2+(z-R)^2} + \\
 & \left. \left(\frac{\alpha e^{-2\alpha\sqrt{x^2+y^2+(z-R)^2}}}{(x^2+y^2+(z-R)^2)^{\frac{3}{2}}} + \frac{\alpha e^{-\alpha\sqrt{x^2+y^2+z^2}} e^{-\alpha\sqrt{x^2+y^2+(z-R)^2}}}{(x^2+y^2+(z-R)^2)^{\frac{3}{2}}} \right) \left(x^2+y^2+(z-R)^2 \right) \right\}. \quad (4.26e)
 \end{aligned}$$

Simplificando los términos la ecuación 4.26e, se obtiene la expresión matemática que describe a la densidad de energía cinética en su forma laplaciana. Esta densidad de energía dependería de α , R y las coordenadas x , y y z .

$$\begin{aligned}
t_{sch} = & -\frac{\alpha^3}{4\pi + 4\pi e^{-\alpha R} \left[1 + \alpha R + \frac{1}{3} \alpha^2 R^2 \right]} \left(\alpha^2 e^{-2\alpha\sqrt{x^2+y^2+z^2}} + \right. \\
& \alpha^2 e^{-\alpha\sqrt{x^2+y^2+z^2}} e^{-\alpha\sqrt{x^2+y^2+(z-R)^2}} - 3 \frac{\alpha e^{-2\alpha\sqrt{x^2+y^2+z^2}}}{\sqrt{x^2+y^2+z^2}} - 3 \frac{\alpha e^{-\alpha\sqrt{x^2+y^2+z^2}} e^{-\alpha\sqrt{x^2+y^2+(z-R)^2}}}{\sqrt{x^2+y^2+z^2}} + \\
& \frac{\alpha e^{-2\alpha\sqrt{x^2+y^2+z^2}}}{\sqrt{x^2+y^2+z^2}} + \frac{\alpha e^{-\alpha\sqrt{x^2+y^2+z^2}} e^{-\alpha\sqrt{x^2+y^2+(z-R)^2}}}{\sqrt{x^2+y^2+z^2}} + \alpha^2 e^{-2\alpha\sqrt{x^2+y^2+(z-R)^2}} + \\
& \alpha^2 e^{-\alpha\sqrt{x^2+y^2+z^2}} e^{-\alpha\sqrt{x^2+y^2+(z-R)^2}} - 3 \frac{\alpha e^{-2\alpha\sqrt{x^2+y^2+(z-R)^2}}}{\sqrt{x^2+y^2+(z-R)^2}} - 3 \frac{\alpha e^{-\alpha\sqrt{x^2+y^2+z^2}} e^{-\alpha\sqrt{x^2+y^2+(z-R)^2}}}{\sqrt{x^2+y^2+(z-R)^2}} + \\
& \left. \frac{\alpha e^{-2\alpha\sqrt{x^2+y^2+(z-R)^2}}}{\sqrt{x^2+y^2+(z-R)^2}} + \frac{\alpha e^{-\alpha\sqrt{x^2+y^2+z^2}} e^{-\alpha\sqrt{x^2+y^2+(z-R)^2}}}{\sqrt{x^2+y^2+(z-R)^2}} \right) \quad (4.27)
\end{aligned}$$

Los cálculos anteriores corresponden a funciones con orbitales tipo Slater (STO). Para estudiar la densidad de energía cinética con funciones gaussianas se determinó la función de onda a partir de cálculos de campo autoconsistente SCF con el programa Gaussian 09 [25] y una función prueba aug-cc-pV5Z. En este caso la obtención de expresiones analíticas para la densidad de energía cinética no es un procedimiento simple ya que la función de prueba usa 108 funciones primitivas para describir un orbital atómico. Entonces, la función de onda total es una combinación de 216 funciones. Por esta razón se optó por escribir un programa en Mathematica [26] que lee la función de onda calculada por Gaussian 09 [25] y determina el valor de la densidad de energía cinética en un punto del espacio de forma numérica.

4.3 Análisis de las dos formas de densidad de energía cinética

Todas las propiedades estudiadas se evaluaron usando funciones STO y GTO. Para observar el efecto de la función base elegida en un cálculo.

Inicialmente se analizan las cantidades globales, energía total, cinética y potencial. Finalmente se estudia el comportamiento de la densidad de energía cinética en sus dos formas.

4.3.1 Energías totales

La comparación de la energía total en el sistema H_2^+ del gráfico 4.3 permite observar diferencias en la energía cuando se usa una función u otra.

La naturaleza de cada familia de funciones es distinta, a pesar de eso la distancia de equilibrio y el mínimo de energía se encuentra en valores muy cercanos. Para las funciones STO corresponden una energía de -0.5865 u.a. y una distancia internuclear de 2.0033 u.a. y para GTO corresponden un valor de energía de -0.6027 y una distancia internuclear de 1.9955 u.a.

Se observa que conforme la distancia internuclear aumenta, la energía crece hasta llegar a valores próximos a los reportados para el átomo libre de hidrógeno, que corresponden a -0.5 u.a. [15]; es decir que a valores superiores a 4 u.a. el enlace se debilita de manera que la molécula pierde la interacción del electrón entre los dos núcleos y el sistema empieza a disociarse en un átomo de hidrógeno y un protón.

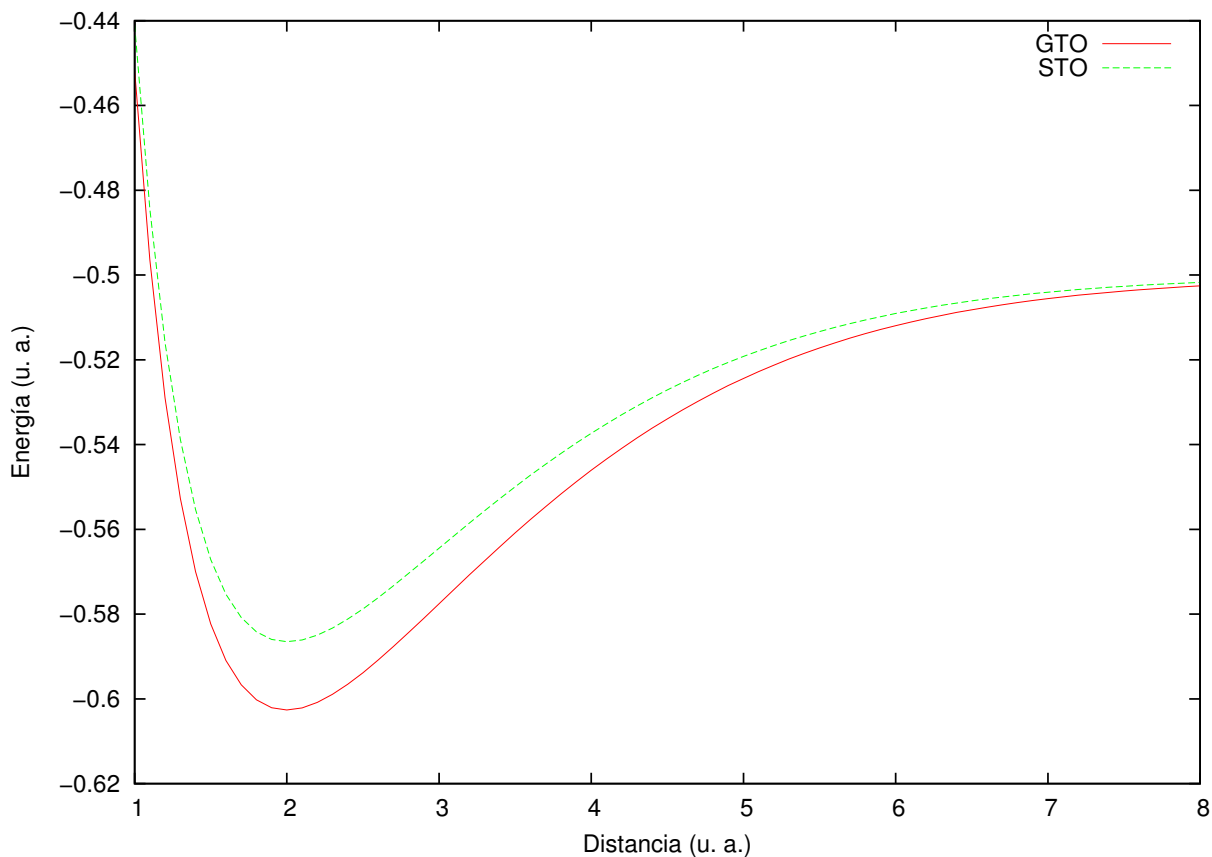


Figura 4.3: Comparación de la Energía Total para H_2^+

Si consideramos la función STO como la función de referencia, se puede determinar el porcentaje de error de la aproximación con la función GTO, el cual para la energía es de 2.7% y para la distancia es de 0.389%.

En la figura 4.4 se muestra las funciones calculadas con GTO y STO. Las funciones difieren en la cúspides que están posicionadas en los núcleos. La función GTO en los núcleos, es menos aguda en comparación con la función STO, a pesar de esa diferencia la función GTO es una buena aproximación de la STO.

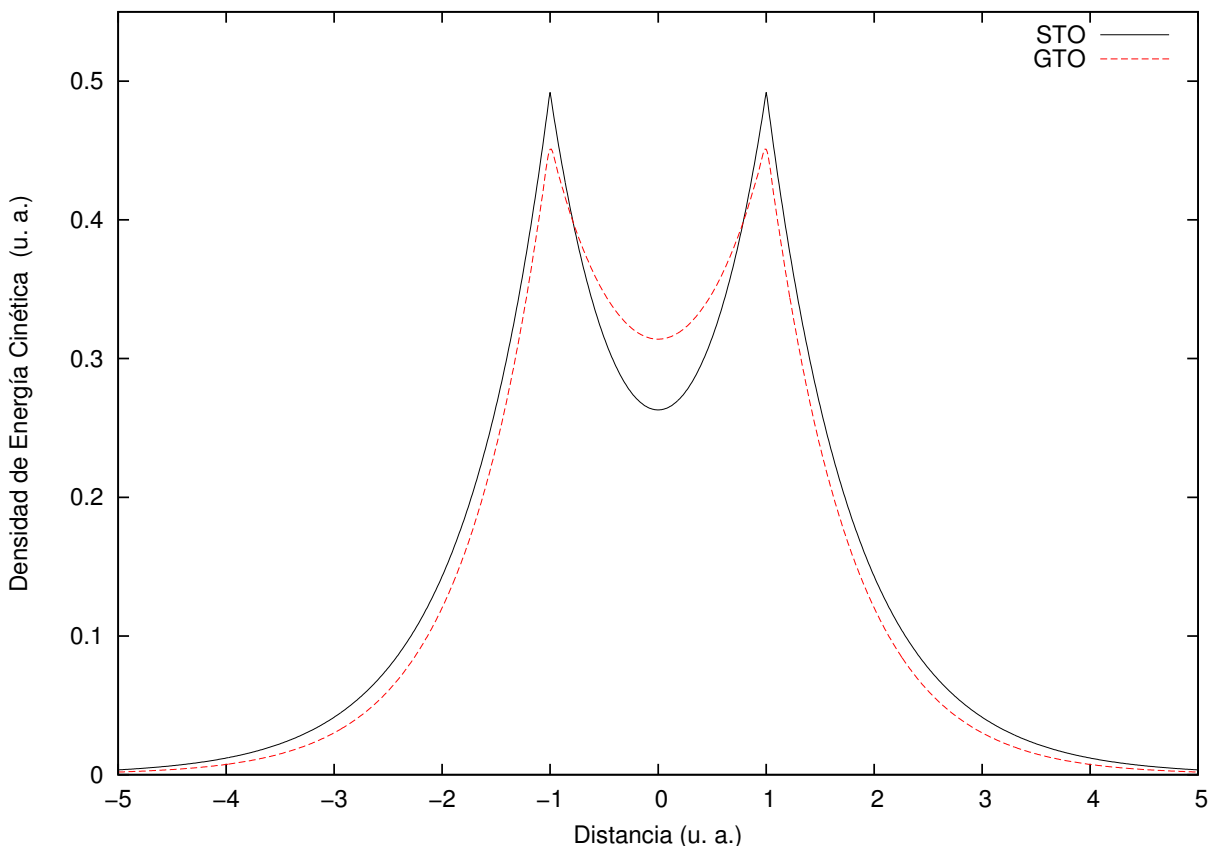


Figura 4.4: Función Ψ

En el gráfico 4.5 se muestra el comportamiento de la energía cinética, se observa que la diferencia entre el uso de una y otra función base no es significativo. Es decir, la función GTO es una buena aproximación a las necesidades requeridas en el trabajo. La energía cinética describe la cantidad de energía promedio que posee un electrón en movimiento. De esta manera, el valor promedio de la energía cinética disminuye conforme R aumenta. Hasta llegar a un mínimo que corresponde a valores de energía de 0.4450 u.a. a una distancia internuclear de 4.2 u.a. para la función STO. Para la función GTO el mínimo se encuentra a 0.4365 u.a. a una distancia internuclear de 4.3 u.a.

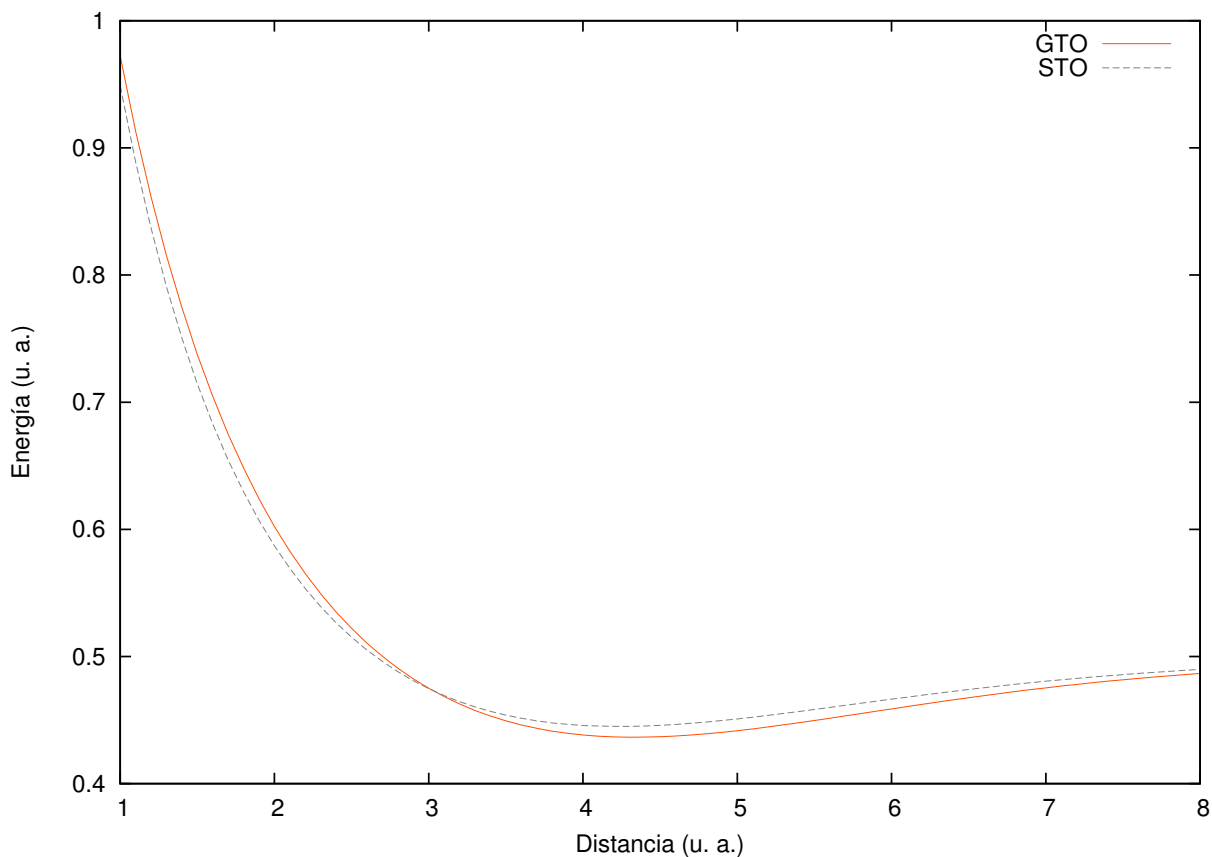


Figura 4.5: Comparación de la Energía Cinética para H_2^+

La energía potencial del gráfico 4.6 presenta una tendencia similar con el uso de las dos funciones base; la energía aumenta conforme la distancia lo hace, hasta alcanzar un máximo. Para funciones STO el máximo se encuentra en valores de energía de -0.9658 u.a. a una distancia internuclear de 5.1 u.a. Para el uso de funciones GTO el máximo corresponde a una energía de -0.9701 u.a. a una distancia internuclear de 5.0 u.a.

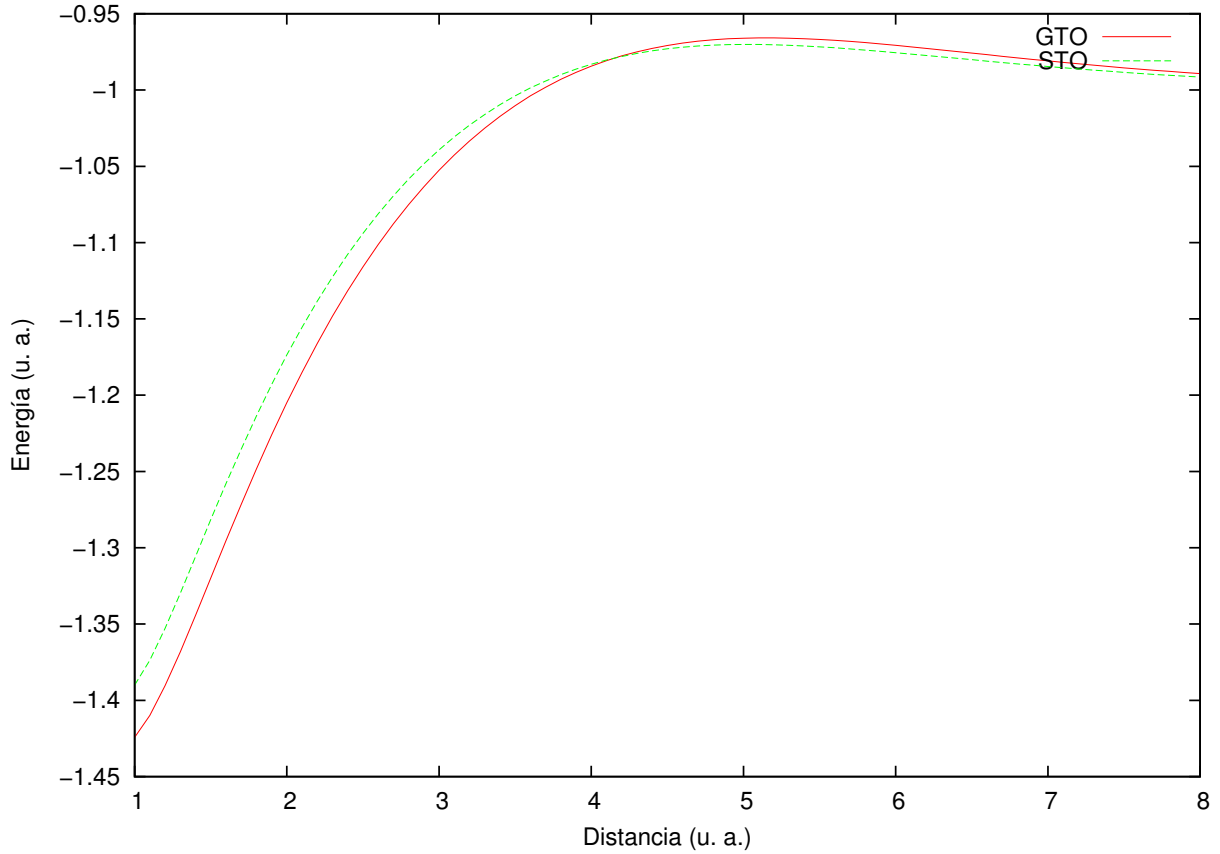


Figura 4.6: Comparación de la Energía Potencial para H_2^+

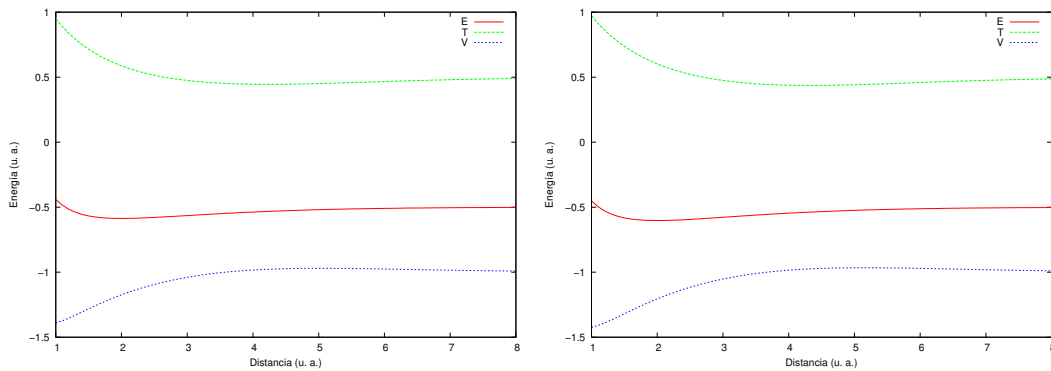


Figura 4.7: Variación de la Energía Total, la Energía Cinética y la Energía Potencial para el sistema H_2^+

En el gráfico 4.7 se muestran las energías cinética y potencial así como la suma de estas dos (energía total). Se observa que con ambas funciones base, se cumple el teorema del virial, es decir, las dos funciones de onda en los dos casos, son adecuadas para describir el sistema H_2^+ .

$$\langle T \rangle = -E \qquad \langle V \rangle = 2E. \qquad (4.28)$$

Claramente en las tres gráficas de energía total 4.3, energía cinética 4.5 y energía potencial 4.6 se muestran diferencias en los valores calculados con las dos funciones base usadas. Recordando que la función de referencia es la función STO, la diferencia es el reflejo de la información que se pierde al usar una función GTO (véase figura 4.4). A pesar de eso las funciones GTO son habitualmente usadas para los cálculos computacionales debido al ahorro de recursos computacionales.

4.3.2 Densidad de energía cinética

Se analiza la densidad de energía cinética en su forma positiva definida y la forma laplaciana. Es importante considerar que la parte central que se debe analizar es la formación del enlace químico, por lo cual estas propiedades son evaluadas a una distancia internuclear $\frac{R}{2}$. Esta consideración se hace para eliminar los valores de gran magnitud que se presentan en la perifería de los núcleos y así los valores obtenidos sean solo para la contribución única del enlace. De esta manera se elaboran gráficos comparando los valores que se obtienen en la densidad de energía cinética en sus dos formas con funciones STO y GTO respectivamente, evaluadas en el centro de masas de la molécula.

En el gráfico 4.8, se observa una diferencia completamente comprensible por la naturaleza de cada una de las expresiones que describen el comportamiento para las densidades de energía cinética. Es importante recordar que para el estudio del enlace químico se tienen dos indicadores de densidad de energía cinética, uno en su forma positiva definida y otra en su forma laplaciana. Como resultado de evaluar y comparar los valores de la densidad en sus dos formas, se observa que la forma laplaciana t_{sch} es la expresión que mejor describe el enlace químico, ya que en la forma positiva definida t_+ tiene valores 0 en todos los casos cuando se varía la distancia internuclear y para valores 0. Se infiere que no existe movimiento del electrón alrededor de los núcleos, lo que hace que su interpretación física sea difícil al no encontrar como describir dicho comportamiento, ya que esto viola totalmente la concepción física de la materia.

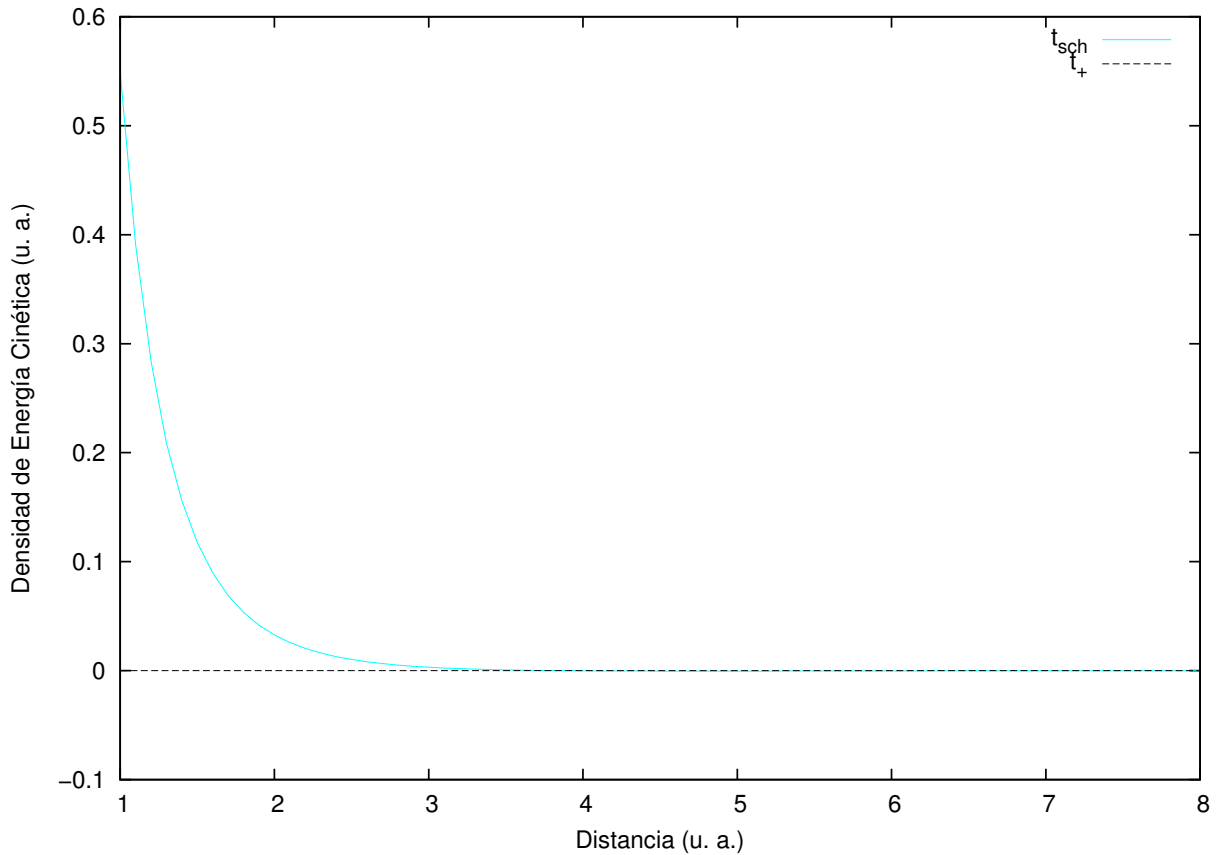


Figura 4.8: Comparación de la Densidad de Energía Cinética para H_2^+ con Funciones STO

El gráfico 4.9 muestra la densidad de energía cinética con funciones GTO.

Para la forma t_{sch} con la función GTO, la densidad de energía cinética entre los valores de distancia 1 a 3 u.a. disminuye como en el caso anterior con el uso de funciones STO. Es decir, que t_{sch} en esa región se comporta de manera similar con el uso de las dos funciones. Sin embargo, para distancias mayores a la región de enlace las funciones GTO dan un valor constante diferente a cero, lo que complica su interpretación ya que la densidad debe tender a cero conforme la distancia internuclear aumenta. Se comprueba que la forma laplaciana (t_{sch}) es la que se debe utilizar como indicador de la formación del enlace, por no tener complicaciones en la interpretación física como es en el caso de la forma positiva definida.

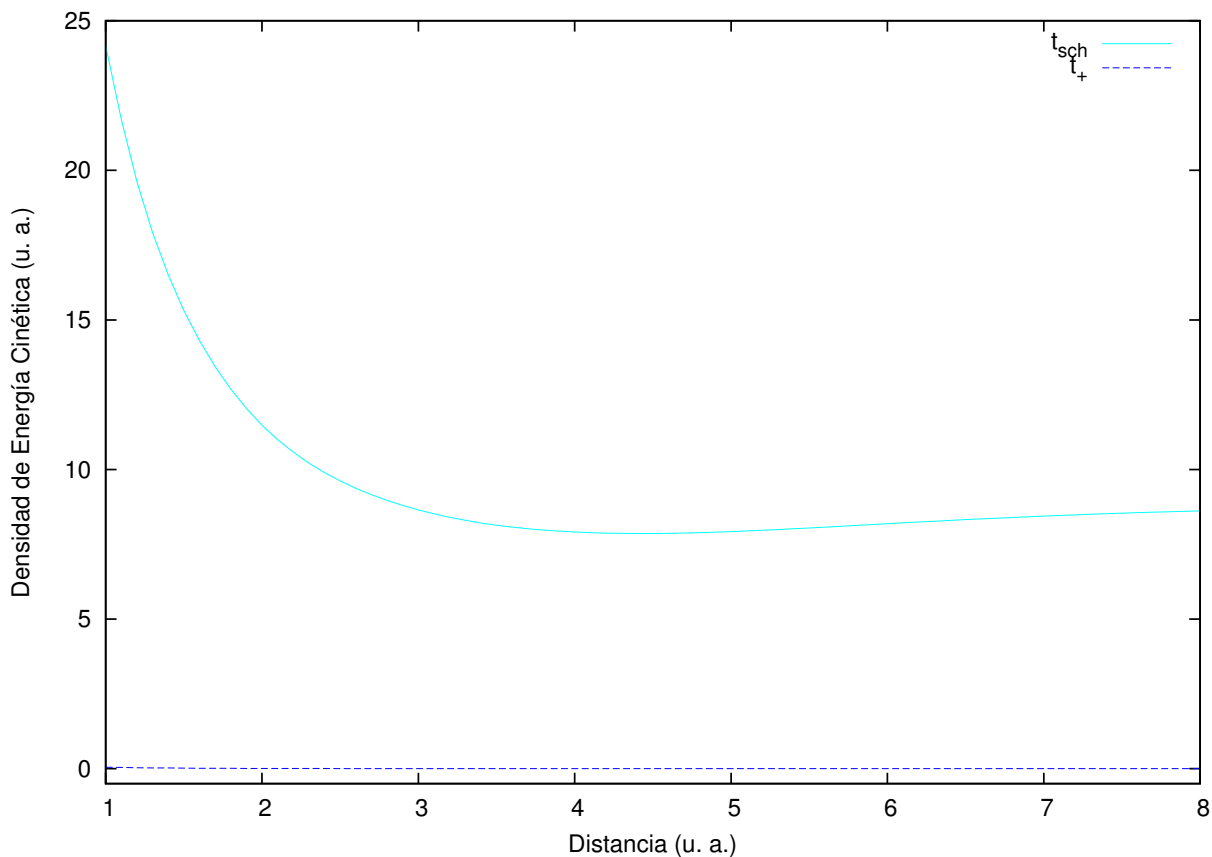


Figura 4.9: Comparación de la Densidad de Energía Cinética para H_2^+ con funciones GTO

Se hace un análisis detallado al estudio de las dos densidades de energía cinética para valores de la distancia internuclear R de 1, 2, 2.8, 4.5, 8 u.a. y con funciones STO y GTO, para poder comprender el comportamiento de la densidad de energía cinética en la formación del enlace químico a diferentes distancias internucleares.

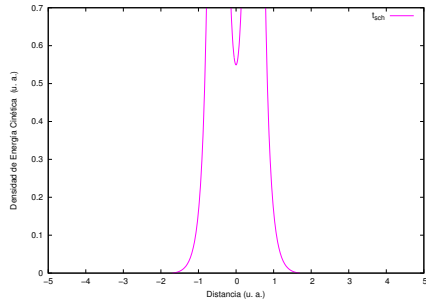


Figura 4.10: Densidad de Energía Cinética en su Forma Laplaciana a 1 u.a. con Funciones STO.

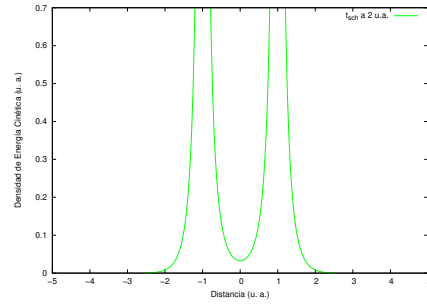


Figura 4.11: Densidad de Energía Cinética en su Forma Laplaciana a 2 u.a. con Funciones STO

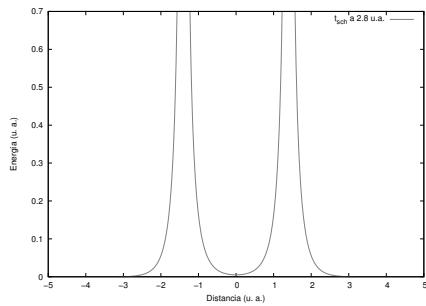


Figura 4.12: Densidad de Energía Cinética en su Forma Laplaciana a 2.8 u.a. con Funciones STO

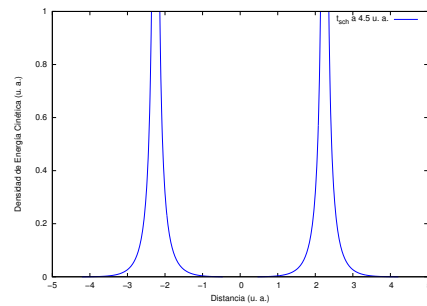


Figura 4.13: Densidad de Energía Cinética en su Forma Laplaciana a 4.5 u.a. con Funciones STO

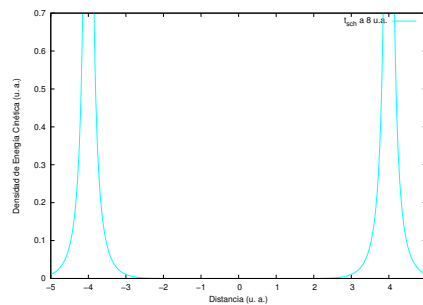


Figura 4.14: Densidad de Energía Cinética en su Forma Laplaciana a 8 u.a. con Funciones STO

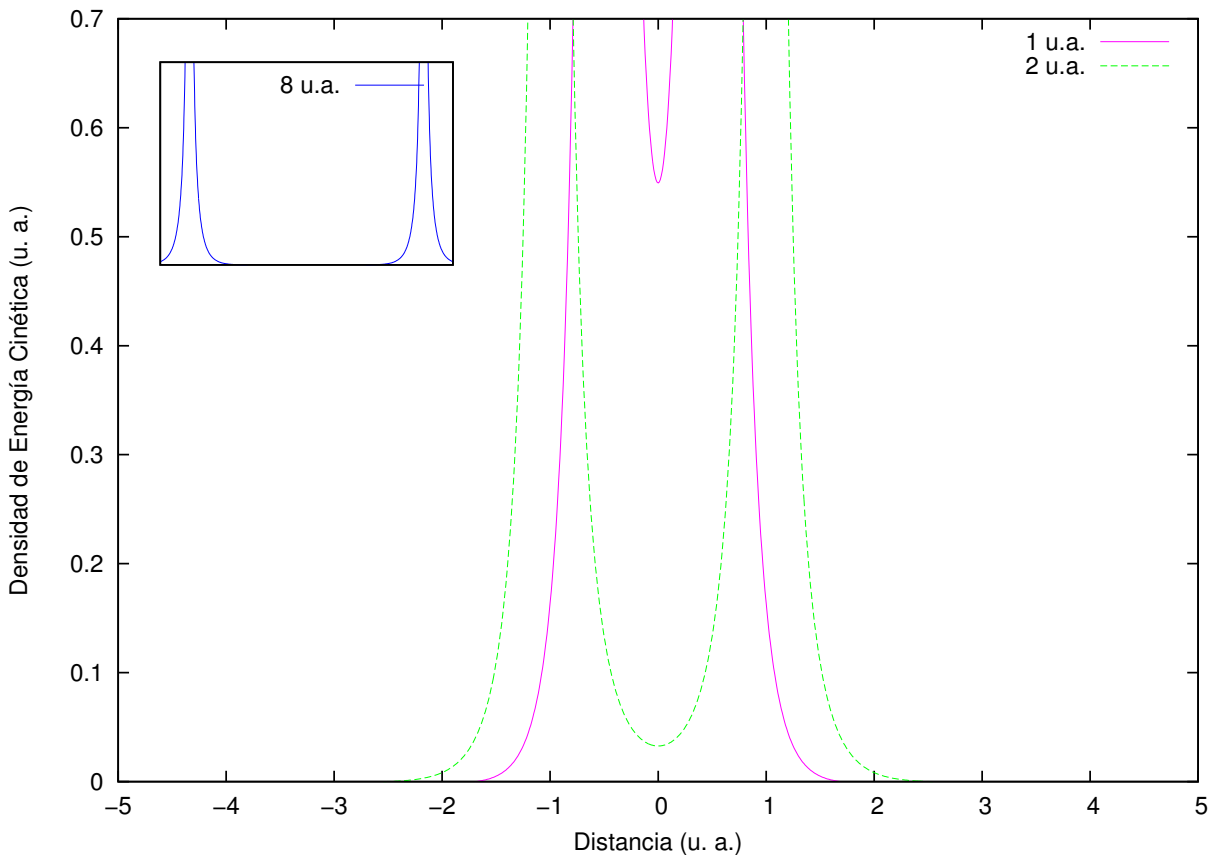


Figura 4.15: Densidad de Energía Cinética en Forma Laplaciana para H_2^+ con Funciones STO

En el gráfico 4.15 se muestra la densidad de energía cinética en su forma laplaciana con funciones STO a diferentes distancias internucleares R . Se observa como en valores medios de la distancia internuclear, es decir, en valores $\frac{R}{2}$, la densidad de energía disminuye conforme la distancia aumenta (véase gráficos 4.10 a 4.14). Cuando sobrepasa la distancia de equilibrio, la densidad de energía disminuye considerablemente tanto que se aproxima a valores 0, esto muestra que el enlace químico se debilita proporcionalmente al aumento de la distancia.

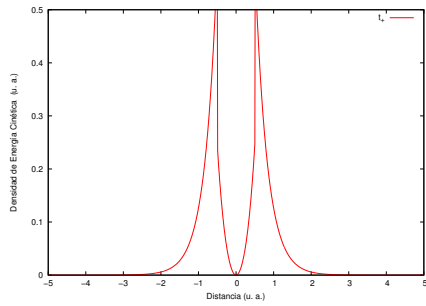


Figura 4.16: Densidad de Energía Cinética en su Forma Positiva Definida a 1 u.a. con Funciones STO

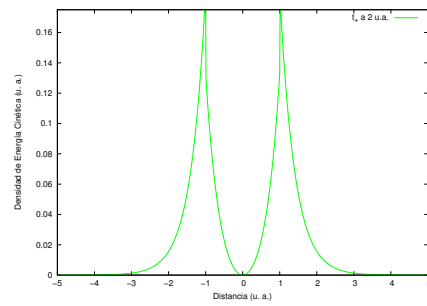


Figura 4.17: Densidad de Energía Cinética en su Forma Positiva Definida a 2 u.a. con Funciones STO

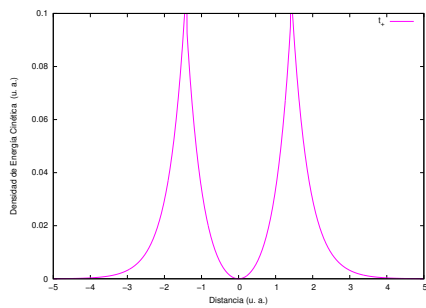


Figura 4.18: Densidad de Energía Cinética en su Forma Positiva Definida a 2.8 u.a. con Funciones STO

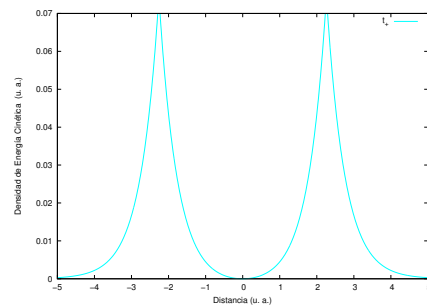


Figura 4.19: Densidad de Energía Cinética en su Forma Positiva Definida a 4.5 u.a. con Funciones STO

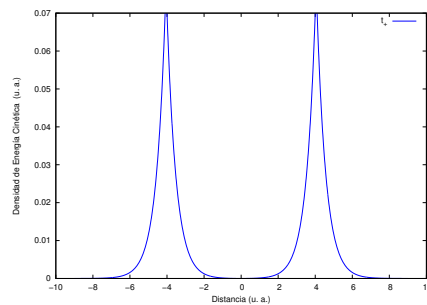


Figura 4.20: Densidad de Energía Cinética en su Forma Positiva Definida a 8 u.a. con Funciones STO

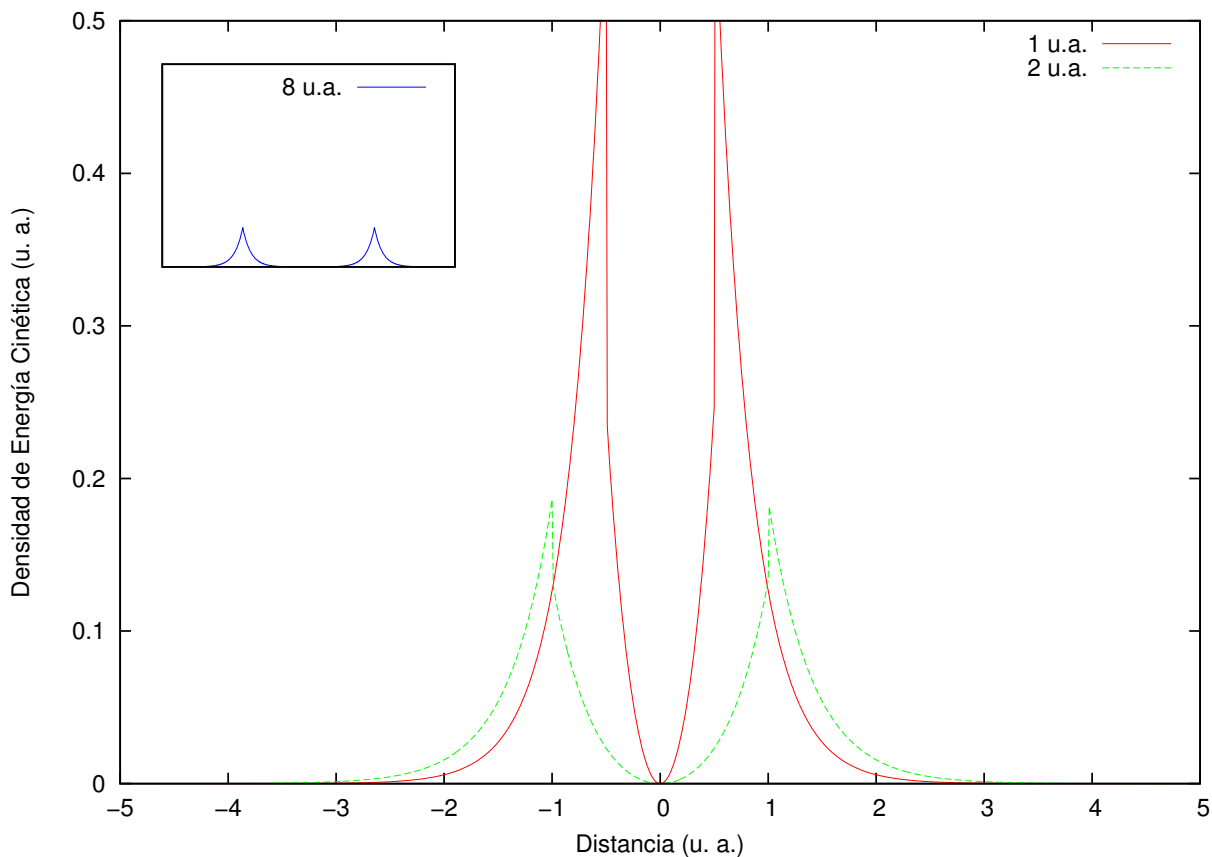


Figura 4.21: Densidad de Energía Cinética en Forma Positiva Definida para H_2^+ con Funciones STO

En el estudio de la forma positiva definida con funciones STO del gráfico 4.21. Se observa que a distancias internuclear $\frac{R}{2}$ los valores de la densidad de energía siempre es 0, además de que existe una discontinuidad en la función, esto hace que la forma laplaciana sea el indicador que mejor información brinda para el estudio del enlace químico, ya que no tiene problemas de interpretación.

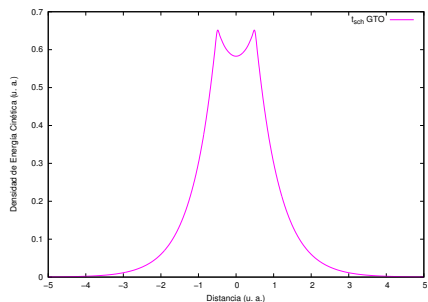


Figura 4.22: Densidad de Energía Cinética en su Forma Laplaciana a 1 u.a. con Funciones GTO

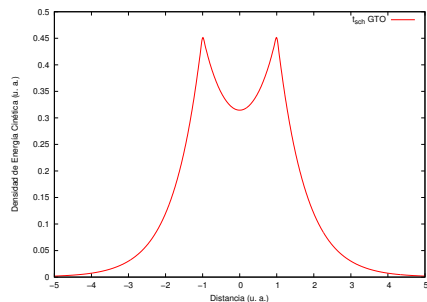


Figura 4.23: Densidad de Energía Cinética en su Forma Laplaciana a 2 u.a. con Funciones GTO

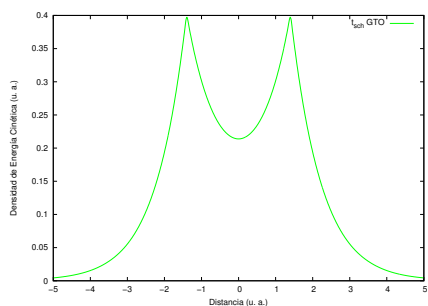


Figura 4.24: Densidad de Energía Cinética en su Forma Laplaciana a 2.8 u.a. con Funciones GTO

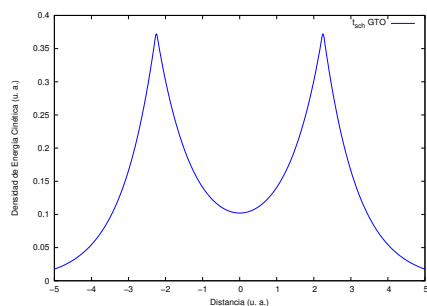


Figura 4.25: Densidad de Energía Cinética en su Forma Laplaciana a 4.5 u.a. con Funciones GTO

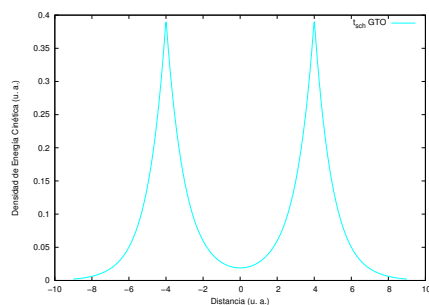


Figura 4.26: Densidad de Energía Cinética en su Forma Laplaciana a 8 u.a. con Funciones GTO

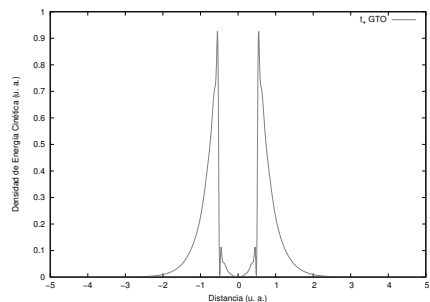


Figura 4.27: Densidad de Energía Cinética en su Forma Positiva Definida a 1 u.a. con Funciones GTO

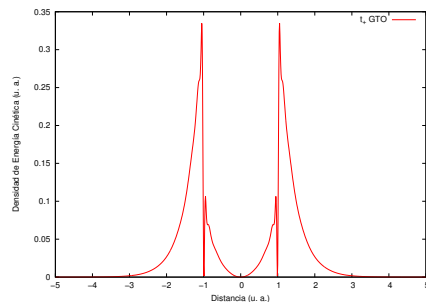


Figura 4.28: Densidad de Energía Cinética en su Forma Positiva Definida a 2 u.a. con Funciones GTO

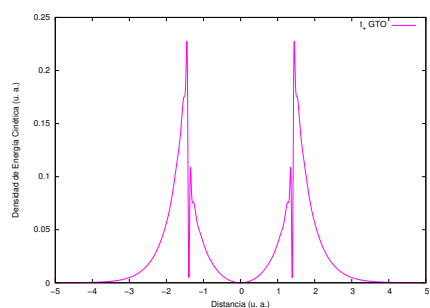


Figura 4.29: Densidad de Energía Cinética en su Forma Positiva Definida a 2.8 u.a. con Funciones GTO

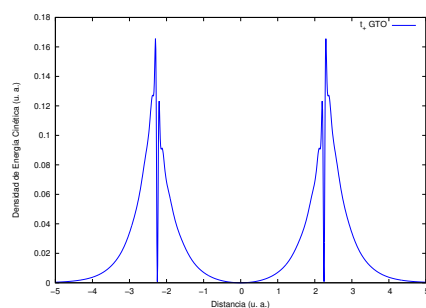


Figura 4.30: Densidad de Energía Cinética en su Forma Positiva Definida a 4.5 u.a. con Funciones GTO

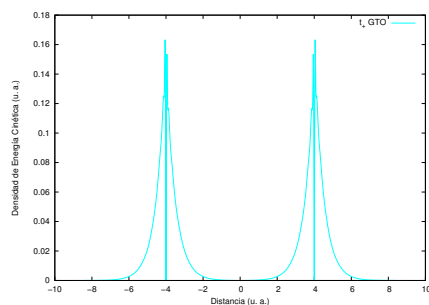


Figura 4.31: Densidad de Energía Cinética en su Forma Positiva Definida a 8 u.a. con Funciones GTO

Para el uso de las funciones GTO se presentan una serie de gráficos 4.22 al 4.31. Se observa que para la forma positiva definida se siguen presentando dificultades para describir el enlace químico, por los valores 0 que se presentan en la densidad de energía y la discontinuidad (véase gráficos 4.22-4.26), que ahora con funciones GTO es más evidente. En cambio para la forma laplaciana sigue sin existir dificultad en la interpretación.

Se confirma que el mejor indicador para el estudio del enlace químico es la densidad de energía cinética en su forma laplaciana ya que no presenta discontinuidad alguna o valores 0 de densidad en las distancias $\frac{R}{2}$, esto hace que la forma laplaciana sea el indicador que sin problemas de interpretación brinda la mejor información acerca de la formación del enlace químico.

Conclusiones

Se sabe que la energía cinética tiene un papel importante en la formación del enlace químico. De los resultados obtenidos del estudio de la molécula H_2^+ se observa que cuando la densidad de energía cinética disminuye, los electrones se localizan entre la región de los núcleos, formándose el enlace químico.

Sin embargo, la densidad de energía cinética no tiene una definición matemática única. En este trabajo se analizan las formas positiva definida y la forma laplaciana, calculadas con funciones base tipo Slater y funciones tipo gaussiano. De este análisis se encontró que la forma positiva definida presenta algunos inconvenientes. El primero se encuentra en la interpretación de esta función, ya que en el centro de masas del sistema toma el valor de cero sin importar la distancia a la que se encuentren los núcleos. Este resultado es razonable sólo a distancias muy grandes; pero a distancias cercanas al equilibrio implicaría cero en la energía cinética del electrón. El segundo inconveniente que presenta es la discontinuidad de las funciones en los núcleos. Estas características se observan al calcular la forma positiva definida con funciones tipo Slater o con funciones gaussianas.

Por otro lado, la forma laplaciana brinda información más clara sobre el enlace químico. No presenta discontinuidades y su valor varía cuando la distancia entre los núcleos cambia. Aunque cualitativamente la forma laplaciana calculada con funciones gaussianas y funciones tipo Slater presentan el mismo comportamiento, si se usan funciones tipo gaussiano la función tiende a un valor constante mayor que cero en el centro de masa cuando la distancia internuclear tiende a infinito. Ésto también presenta problemas en la interpretación, ya que se espera que la densi-

dad tienda a cero conforme la distancia internuclear aumenta.

Todos los resultados anteriores sugieren que la densidad de energía cinética en su forma laplaciana, calculada con funciones STO, puede resultar conveniente en el estudio del enlace químico para sistemas multielectrónicos.

Referencias

- [1] Garritz D. C., Chamizo J. A., y Garritz A., *Estructura Atómica con Enfoque Químico*, Fondo Educativo Interamericano, 1986.
- [2] Morrison R. T. y Boyd R. N., *Química Orgánica*, Person educación, fifth edition, 1987.
- [3] Lewis G. N., *Am. Chem. Soc.* **38** (1916).
- [4] Heitler W. y London F. Z., *Phys.* **44** (1927).
- [5] Murrell J. N., *The Chemical Bond*, Wiley and Sons, second edition, 1985.
- [6] Jacobsen H., *Dalton Trans.* **39** (2010).
- [7] Hellmann H., *Z. Phys.* **85** (1933).
- [8] Slater J. C., *Chem. Phys* **1** (1933).
- [9] Feynman R., *Phys. Rev.* **56** (1939).
- [10] Coulson C. A., *Valence*, Oxford University Press, London, second edition, 1965.
- [11] Bader R. F. W., *Phys. Chem.* **115** (2011).
- [12] Ruedenberg K., *Phys. Chem.* **34**, 326 (1962).
- [13] Rioux F., *Phys. Chem.* **2** (1997).

- [14] Anderson J. S. M., Ayers P. W., y Hernández J. I. R., *Phys. Chem.* **114**, 8884 (2010).
- [15] Levin I. N., *Química Cuántica*, Pearson Educación S. A., fifth edition, 2001.
- [16] Becke A. D. y Edgecombe K. E., *J. Chem. Phys.* **92** (1990).
- [17] Ayers P. W., Parr R. G., y Nagy. A., *Int. J. Quantum Chem.* **90** (2002).
- [18] Schmider H. L. y Becke A. D., *J. Mo. Struct: THEOCHEM* **527** (2000).
- [19] Schmider H. L. y Becke A. D., *J. Chem. Phys* **11** (2002).
- [20] Navarrete-López A. M., Garza J., y Vargas R., *J. Chem. Phys.* **128** (2008).
- [21] McQuarrie D. A., *Quantum Chemistry*, 1983.
- [22] Pauling L. y Wilson E. B., *Introduction to Quantum Mechanics*, McGraw-Hill, international student edition, 1935.
- [23] Jensen F., *Introduction to Computational Chemistry*, John Wiley Sons Ltd, second edition, 2007.
- [24] Jr. T. H. D., *J. Chem. Phys* **90** (1989).
- [25] Gaussian 09, Revision B.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, Montgomery, Jr., J. A., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski and D. J. Fox, Gaussian Inc. Wallingford CT 2010.
- [26] Wolfram Research I., *Mathematica*, Wolfram Research, Inc., version 10.0 edition.

- [27] Bunge A. V., *Introdução a Química Quântica*, São Paulo, Edgurd Blucher, 1997.