

**DR. VICTOR BARBA LÓPEZ**  
**COORDINADOR DEL POSGRADO EN CIENCIAS**  
**PRESENTE**

Atendiendo a la solicitud para emitir DICTAMEN sobre la revisión de la TESIS titulada “Potenciales Intermoleculares y propiedades dependientes de espín en cúmulos de oxígeno:  $(O_2)_2$  y  $(O_2)_4$ ”, que presenta la alumna **Mónica Angels Valentín Rodríguez (5620141801)** para obtener el título de **Doctor en Ciencias**.

Nos permitimos informarle que nuestro voto es:

NOMBRE	DICTAMEN	FIRMA
Dr. Marcelo Galván Espinosa UAM	Aprobado	
Dr. Antonio Gamboa Suárez CIQ-UAEM	Aprobado	
Dra. Cristina Cuautli Mejía IPN	Aprobado	
Dr. Alejandro Ramírez Solís CInC-UAEM	Aprobado	
Dra. Cercis Morera Boado Cátedra-CONACYT	Aprobado	
Dr. Minhuy Hô Nguyen CIQ-UAEM	Aprobado	
Dr. Ramón Hernández Lamonedá CIQ-UAEM	Aprobado	



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL  
ESTADO DE MORELOS**

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS  
INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS BÁSICAS Y APLICADAS  
CENTRO DE INVESTIGACIONES QUÍMICAS

**“Potenciales Intermoleculares y propiedades dependientes del  
espín en cúmulos de oxígeno:  $(O_2)_2$  y  $(O_2)_4$ ”**

**TESIS**

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

**DOCTOR EN CIENCIAS**

PRESENTA

**M. en C. Mónica Angels Valentín Rodríguez**

**DIRECTOR DE TESIS**

**Dr. Ramón Hernández Lamoneda**

CUERNAVACA, MORELOS

*Junio, 2020*

A Dios y a mi Madre.

Relacionado con el trabajo de esta tesis, se ha publicado el siguiente artículo:

Valentín-Rodríguez, M. A.; Bartolomei, M.; Hernández, M. I.; Campos-Martínez, J.; Hernández-Lamonedá, R., An unrestricted approach for the accurate calculation of the interaction potentials of open-shell monomers: The case of O<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>. *J. Chem. Phys.* **2020**, *152* (18), 184304.

**DS** Determinante de Slater

**BO** Aproximación de Born-Oppenheimer

**SEP** Superficie de Energía Potencial

**SCF** Self Consistent Field

**VdW** Complejos/Interacciones de Van der Waals

**OM** Orbitales Moleculares

**CLOA** Combinación Lineal de Orbitales Atómicos

**CBS** Complete Basis Set

**HOMO** Highest Occupied Molecular Orbital

**J** Parámetro de acoplamiento de intercambio

**$V_{sa}$**  Potencial promediado por el espín

**IR** Espectroscopía Infrarroja

**KK** Referente al trabajo de Koide-Kihara

**AF** Antiferromagnético

**F** Ferromagnético

**HF** Hartree-Fock

**RHF** Restricted HF

**ROHF** Restricted Open shell HF

**UHF** Unrestricted HF

**TP** Teoría de Perturbaciones

**MP** Método de Møller Plesset

**MP2** Método de MP de segundo orden

**MP3** Método de MP de tercer orden

**MPn** Método de MP de orden "n"

**UMPn** Unrestricted MPn

**PUMP** Projected Unrestricted Møller Plesset

**CC** Coupled Cluster

**CCD** Coupled Cluster Double

**CCSD** Coupled Cluster Singles and Doubles

**CCSD(T)** Coupled Cluster Singles and Doubles with Perturbative Triples

**UCCSD(T)** Unrestricted Coupled Cluster Singles and Doubles with Perturbative Triples

**CI** Configuration Interaction

**CIS** Configuration Interaction Singles

**CISD** Configuration Interaction Singles and Doubles

**FCI** Full Configuration Interaction

**MCSCF** Multi Configurational SCF

**CASSCF** Complete Active Space SCF

**MRCI** Multi Referential CI

**MRPT2** Multi Referential second order Perturbation Theory

**CASPT2** Complete Active Space second order Perturbation Theory

**MRCC** Multireferential CC

**SAPT** Symmetry Adapted Perturbation Theory

**ACPF** Averaged Coupled Pair Functional

**DFT** Density Functional Theory

**HK** Hohenberg-Kohn

**KS** Kohn-Sham

**LDA** Local Density Approximation

**UEG** Uniform Electron Gas

**LSDA** Local Spin Density Approximation

**GGA** Generalized Gradient Approximation

**Meta-GGA** Meta Generalized Gradient Approximation

**SFG** Super Fine Grid

**STO** Slater Type Orbital

**GTO** Gaussian Type Orbital

**cc-pVXZ** Correlation Consistence Polarized Valence X Zeta, X=D(Doubles), T(triples), Q(Quadruples), 5(Quintuples), 6(Sextuples)

**aug-cc-pVXZ (AVXZ)** Augmented Correlation Consistence Polarized Valence X Zeta, X=D(Doubles), T(triples), Q(Quadruples), 5(Quintuples), 6(Sextuples)

**D/T** Esquema de Extrapolación de Dunning con las bases AVDZ y AVTZ

**T/Q** Esquema de Extrapolación de Dunning con las bases AVTZ y AVQZ

**BSSE** Basis Set Superposition Error

**CP** Counterpoise correction

Las propiedades del oxígeno, tanto en su forma molecular como en fase condensada, siguen siendo de gran relevancia para la comunidad científica internacional. La riqueza y complejidad de las propiedades de este sistema se derivan del hecho de que la molécula de  $O_2$  es un diradical muy estable. Su naturaleza de capa abierta permite el acoplamiento entre sus tripletes individuales al formar el dímero, obteniéndose estados de espín con valores  $S = 0, 1, 2$ . El cálculo de los potenciales intermoleculares del dímero representa un desafío para los métodos de estructura electrónica existentes en la actualidad. En este trabajo obtenemos potenciales intermoleculares calculados a un alto nivel, proporcionando así el conjunto de los potenciales que consideramos son los más precisos existentes hasta la fecha. La obtención de estos se logra estableciendo una analogía entre las representaciones acoplada y desacoplada del momento angular y las metodologías restringida y no restringida. El estado  $S = 2$  puede representarse mediante cálculos no restringidos en los que los espines de los electrones desapareados están alineados en forma paralela (acoplamiento ferromagnético); sin embargo, para el estado en el que están alineados de forma antiparalela (acoplamiento anti-ferromagnético) el valor del espín no está bien definido, presentándose el conocido problema de contaminación de espín. Mostramos que, la energía del estado antiferromagnético corresponde a la del estado  $S = 1$ . Para ambos estados ferro y antiferromagnético realizamos cálculos al alto nivel UCCSD(T). Adicionalmente el estado  $S = 0$  se obtiene a través del hamiltoniano de Heisenberg, aproximación que mostramos que es muy confiable en la región del pozo del potencial. El procedimiento puede aplicarse de forma arbitraria a la interacción entre cualesquiera monómeros con espines tripletes. Realizamos extensas comparaciones con los mejores potenciales restringidos publicados (Bartolomei, M. et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 10, 1-7, 2008) y con confiables determinaciones experimentales. En particular, el parámetro de acoplamiento de intercambio calculado se encuentra en buen acuerdo con las estimaciones experimentales derivadas de secciones eficaces de absorción, así como con resultados espectroscópicos en fase condensada. Por otro lado, realizamos también un estudio de la fase  $\epsilon$  del oxígeno sólido en el cual un aspecto de vital importancia es modelar de forma correcta al estado singulete característico de la misma. Para ello nos basamos nuevamente en un análisis de los esquemas acoplado-desacoplado unido a la utilización de la aproximación de Heisenberg. Aplicamos nuestros potenciales del dímero de oxígeno a un modelo ya existente para la fase  $\epsilon$  (Bartolomei, M et al.. *Phys. Rev. B* 2011, 84. 179906). Realizamos comparaciones con resultados experimentales, así como con estudios periódicos en el sólido en los que se utiliza DFT.

The properties of molecular oxygen including its condensed phases continue to be of great relevance for the scientific community. The richness and complexity of their associated properties stem from the fact that it is a very stable diradical. Its open-shell nature leads to low-lying multiplets with total electronic spin  $S = 0, 1, 2$  in the case of the dimer,  $(O_2)_2$ , and the accurate calculation of their intermolecular potentials represents a challenge to *ab initio* electronic structure methods. In this work we present intermolecular potentials calculated at a very high level, thus providing, what we consider as the most accurate set to date. This is accomplished by drawing on an analogy between the coupled and uncoupled representations of angular momentum and restricted vs unrestricted methodologies. As the results will show, it is clear that the  $S = 2$  state can be well represented by unrestricted calculations in which the spins of the unpaired electrons are aligned in parallel (ferromagnetic coupling); however for the state where they are aligned in antiparallel fashion it would seem that the total spin is not well defined i.e. the well-known spin contamination problem. We show that in fact its energy corresponds to that of the  $S = 1$  state and perform unrestricted coupled cluster calculations for these two states. Then we obtain the  $S = 0$  state through the Heisenberg Hamiltonian and show that this is very reliable in the well region of the potentials. The procedure can be applied to the interaction of arbitrary monomers with spin equal to one. We make extensive comparisons with the best restricted potentials (Bartolomei, *et al Phys. Chem. Chem. Phys.*, 10, 1-7, 2008) and with reliable experimental determinations. In particular, the computed exchange-coupling parameter is found in good agreement with scattering experiment estimations in the gas phase as well as spectroscopic measurements in the condensed phase. In addition, we also carry out a study of the epsilon phase of solid oxygen in which one aspect of great importance is to correctly model the singlet state, representative of this phase. For this, we rely again on an analysis of the coupled-non coupled scheme linked together with the use of the Heisenberg approach. We apply our oxygen dimer potentials to an existing model for the epsilon phase (Bartolomei, M et al. *Phys. Rev. B* 2011, 84. 179906). We make comparisons with experimental results, as well as with periodic DFT studies in the solid phase.

<b>Introducción</b> .....	<b>1</b>
<b>Capítulo 1: Antecedentes</b> .....	<b>8</b>
<b>1.1. Métodos de función de onda</b> .....	<b>9</b>
<b>1.1.1. Método Variacional</b> .....	<b>11</b>
1.1.1.1. Método de HF .....	11
Caso Restringido vs No Restringido .....	13
<b>1.1.2. Métodos Perturbativos</b> .....	<b>16</b>
<b>Correlación electrónica, tratamientos</b> .....	<b>17</b>
<b>1.2. Métodos monoconfiguracionales</b> .....	<b>20</b>
1.2.1. Interacción de Configuraciones.....	20
1.2.2. Método de Møller Plesset .....	22
1.2.3. Método de Coupled Cluster (CC) .....	23
<b>1.3. Métodos multiconfiguracionales</b> .....	<b>26</b>
<b>1.4. Teoría del Funcional de la Densidad</b> .....	<b>28</b>
Aproximación de la densidad local (LDA) .....	31
Aproximación de Densidad de Espín Local (LSDA) .....	32
Funcionales de gradiente corregido o generalizado (GGA) .....	32
Meta-GGA .....	33
Funcionales Híbridos .....	33
Funcionales Meta-Híbridos.....	33
Dispersión en DFT.....	34
<b>1.5. Conjunto de funciones de base</b> .....	<b>35</b>
1.5.1. Extrapolación a base infinita.....	36
1.5.2. Error de superposición de base.....	37
<b>1.6. Dímero de oxígeno O<sub>2</sub>-O<sub>2</sub></b> .....	<b>39</b>
1.6.1. Complejidad, antecedentes históricos y trabajos previos.....	39
1.6.2. Enfoque teórico .....	43
<b>1.7. Fase sólida</b> .....	<b>50</b>
<b>Capítulo 2. Modelos y Métodos</b> .....	<b>54</b>

2.1.	Dímero de oxígeno.....	54
2.1.1.	Obtención del potencial de interacción del dímero de oxígeno. ....	54
2.1.2.	Esquemas acoplado-desacoplado. Acoplamiento Antiferromagnético. ....	55
	Especificaciones del cálculo para el $O_2-O_2$ .....	60
2.2.	Fase épsilon. ....	62
2.2.1.	Estudio del papel de la interacción de muchos cuerpos.....	62
2.2.2.	Valor esperado de espín en el cálculo antiferromagnético para el $(O_2)_4$ .....	63
2.2.3.	Obtención del singulete más bajo para el $(O_2)_4$ .....	65
2.2.4.	Aplicación de un modelo para la energía de la fase épsilon.....	69
	Especificaciones del cálculo para el $(O_2)_4$ .....	71
<b>Capítulo 3. Resultados y Discusión.....</b>		<b>72</b>
3.1.	Sistema $O_2-O_2$ .....	72
3.1.1.	Potencial de Interacción .....	72
3.1.2.	Términos Radiales del Potencial. ....	79
3.1.3.	Constante de Acoplamiento.....	82
3.2.	Tetrámero de oxígeno.....	85
3.3.	Fase Épsilon .....	93
<b>Conclusiones .....</b>		<b>97</b>
<b>Recomendaciones .....</b>		<b>98</b>
<b>Agradecimientos .....</b>		<b>99</b>
<b>Anexo 1 .....</b>		<b>100</b>
<b>Anexo 2 .....</b>		<b>103</b>
<b>Referencias bibliográficas .....</b>		<b>106</b>

## Introducción

El magnetismo del oxígeno y las muy interesantes características que exhibe esta molécula fueron objeto de estudio de Gilbert N. Lewis, uno de los padres fundadores de la química moderna. Lewis estudió al oxígeno en el remoto año de 1924 y en su trabajo se mencionan y cuestionan aspectos de este sistema que aún hoy en día, casi un siglo después, no se encuentran del todo esclarecidos.

Una de las propiedades más sobresalientes del oxígeno es su paramagnetismo en fase líquida, motivo por el cual se esperaría que respondiera a la ley de Curie,<sup>1</sup> la cual establece una proporcionalidad de la susceptibilidad magnética con el inverso de la temperatura. Sin embargo, marcadas desviaciones de esta ley se observan al compararse las susceptibilidades magnéticas del oxígeno a diferentes temperaturas, en sus fases gaseosa y líquida. A fin de intentar explicar estas desviaciones, Lewis propuso la existencia del oxígeno en forma de agregados, específicamente dímeros, mismos que se estabilizan principalmente gracias a las débiles fuerzas de Van der Waals (VdW).<sup>2</sup>

Sin embargo, las características de los agregados del oxígeno no pueden ser explicadas únicamente como función de la distancia entre sus moléculas individuales o de las orientaciones relativas entre estas. Un aspecto adicional se presenta debido al carácter paramagnético de la molécula de  $O_2$ , en la que tenemos a dos electrones desapareados, dando lugar a un estado triplete ( $S = 1$ ). Este estado triplete produce un acoplamiento entre momentos angulares de espín, por ejemplo, al acercarse dos moléculas de oxígeno a distancias suficientes para que se produzca la interacción. Este acoplamiento de espín es el responsable de que el dímero de oxígeno presente desviaciones de los comportamientos que típicamente se esperarían para complejos de VdW. Estas desviaciones se evidencian en todas las fases del oxígeno, desde la fase gas hasta el sólido, donde los comportamientos son variados y disímiles.

La complejidad del oxígeno es tal, que Linus Pauling<sup>3</sup> llegó a cuestionarse conceptos básicos de enlace químico, al plantear:

“In general we do not consider the weak van der Waals forces between molecules as leading to chemical-bond formation; but in exceptional cases, such as that of the  $O_4$  molecule [...] it may

happen that these forces are strong enough to make it convenient to describe the corresponding intermolecular interaction as bond formation.”

El oxígeno y sus agregados, y de forma general los sistemas moleculares débilmente enlazados, se encuentran presentes en disímiles campos y áreas de la ciencia, participando en un sinnúmero de procesos a nuestro alrededor. Por este motivo, en la comunidad científica en general se ha suscitado un especial interés en el estudio de estos sistemas, fomentado también por el creciente desarrollo de nuevas herramientas experimentales y teóricas que posibilitan este estudio.

Un gran apoyo en las investigaciones teóricas de la física, química y biología se ha encontrado en el desarrollo de los métodos de cálculo mecánico cuánticos, los cuales se han convertido, *per se*, en un potente recurso en investigaciones de toda índole. Las herramientas que ellos brindan permiten estudiar el fenómeno de interés a escala atómica y molecular, facilitando la comprensión de problemas que muchas veces son inaccesibles experimentalmente por la naturaleza del sistema en cuestión. Unido a esto, el vertiginoso desarrollo de poderosas técnicas de resolución óptica, el perfeccionamiento de técnicas de haces moleculares y condiciones ultrafrías de reacción han posibilitado obtener una gran cantidad de información respecto a la naturaleza de las fuerzas intermoleculares, dinámicas de colisión y espectroscopía.<sup>4,5</sup>

El interés en el oxígeno va más allá de las ciencias básicas, debido a su participación en numerosos procesos de la atmósfera,<sup>6-8</sup> los cuales son especialmente relevantes en estos tiempos de preocupación climática. La presencia de estados excitados del oxígeno de baja energía da lugar a una riqueza de procesos radiativos y no radiativos,<sup>6</sup> su presencia como complejos de colisión en la química atmosférica,<sup>6,9</sup> equilibrio radiativo,<sup>10</sup> clima<sup>11</sup> y en el medio interestelar,<sup>12</sup> son algunos de los campos que requieren de un estudio profundo del oxígeno y sus agregados.

Históricamente la necesidad de realizar una detallada caracterización del dímero de oxígeno se hizo evidente en problemas atmosféricos a través de estudios cinéticos relativos al ciclo del ozono. El llamado problema de “déficit de ozono”<sup>6</sup> se refiere a la diferencia entre las concentraciones medidas en la estratósfera y predicciones en base a modelos computacionales que subestiman los valores medidos. Con base en mediciones de laboratorio que mostraban la posible formación de moléculas de oxígeno altamente excitadas vibracionalmente, se especuló que estas podrían reaccionar para formar ozono y así proponer una fuente alterna de formación de ozono que no se

había considerado en los modelos computacionales. Sin embargo, estudios posteriores<sup>13</sup> mostraron que la velocidad de la reacción no es suficientemente alta para ser de relevancia.

Un nuevo auge en el interés del dímero se presentó en años recientes debido al trabajo de diferentes equipos de astrobiólogos,<sup>14</sup> los cuales describen nuevas técnicas que intentan detectar la existencia de agua en otros planetas, y por ende la posibilidad de vida. La idea consiste primeramente en lograr determinar los valores de la presión atmosférica de estos planetas debido a la influencia de la presión (así como de la temperatura) en la estabilidad de los líquidos, como el agua. El comportamiento espectral de especies diméricas, como el dímero de oxígeno, son más sensibles a cambios de presión que el de sus correspondientes monómeros, mostrando por ende señales más fáciles y rápidamente reconocibles. El método ideado incluye técnicas de simulación de la química computacional de la propia atmósfera de la tierra para caracterizar a estas formas diméricas. Con estos conocimientos los astrónomos podrán detectar, a través de sus patrones espectrales, a estos dímeros moleculares. La presencia de estas moléculas en la atmósfera de los exoplanetas probablemente signifique valores de presiones de al menos un cuarto a un tercio de la presión atmosférica de la tierra, lo suficientemente fuertes como para retener agua.

Otra de las características que hace único al oxígeno es su comportamiento en la fase sólida,<sup>15-17</sup> en la cual presenta características de sólido molecular, como es de esperar, pero también características magnéticas, siendo el único de los elementos que en fase sólida presentan una fase antiferromagnética aislante y estable en un intervalo amplio de presión y temperatura. A muy altas presiones, del orden de gigapascuales (GPa), en la llamada fase épsilon, se observan marcadas variaciones de las propiedades magnéticas del  $O_2$  sólido, así como cambios bruscos de volumen, que han despertado gran interés para la comunidad científica. Todos estos fenómenos se encuentran estrechamente relacionados con la naturaleza de las fuerzas intermoleculares y los cambios que surgen en las mismas al cambiar parámetros como presión y temperatura. La fase épsilon, en especial, ha sido objeto de debate recientemente, pues, aunque su estructura se encuentra determinada,<sup>18,19</sup> aún existe incertidumbre respecto al comportamiento magnético que origina a sus particulares características.<sup>20-22</sup>

Por todos estos aspectos, una detallada caracterización del potencial intermolecular del dímero de oxígeno como primera etapa, es primordial para poder entender y explicar las características que este sistema presenta en sus diferentes fases y agregados. Sin embargo, abordar a este sistema por

métodos de la química computacional implica tener en cuenta ciertas consideraciones que hacen aún más complejo su estudio.

Primeramente al ser la molécula de oxígeno un sistema de capa abierta implica que es necesario utilizar metodologías del tipo no restringidas o restringidas de capa abierta.<sup>23</sup> Estas metodologías representan bien las disociaciones homolíticas, pero la variante no restringida tiene el inconveniente de introducir la contaminación de espín. Sin embargo, si lo que se requiere es estudiar al dímero de oxígeno, encontramos complejidades aún mayores. Una de estas es que poder caracterizar apropiadamente a complejos débiles o de VdW continúa siendo un reto computacional aún hoy día. Es necesaria la utilización de métodos de gran precisión que encarecen el estudio, siendo impracticables en la mayoría de los casos, o por otro lado presentando deficiencias metodológicas que no permiten el correcto análisis de estos sistemas.

De forma adicional, el acoplamiento de espín que caracteriza a la interacción entre los dos tripletes individuales en el dímero implica que se permitan tres potenciales intermoleculares con multiplicidades singlete, triplete y quintuplete ( $S = 0; 1; 2$ ). Describir correctamente la formación del dímero en sus tres estados de espín mediante métodos teóricos no es trivial. Dentro de una metodología restringida los estados  $S = 0,1$  dan lugar a casi-degeneraciones lo que automáticamente invalida el uso de metodologías monoreferenciales.

Por estas razones los estudios teóricos realizados sobre el sistema  $O_2 - O_2$  abarcan el uso de métodos de función de onda de tipo restringido,<sup>24-27</sup> para la exploración de sus tres estados de espín correspondientes y para cuatro configuraciones representativas (H, T, X, L). Aunque estos métodos poseen la ventaja de su generalidad de aplicación, es sabido que tienen limitaciones en el tratamiento de interacciones débiles, particularmente en la inclusión de correlación dinámica a un nivel suficientemente alto.

Si vamos más allá, y tomamos como objetivo estudiar al oxígeno en fase sólida nos topamos con la necesidad, debido al costo computacional, de utilizar teoría del funcional de la densidad.<sup>28-</sup>  
<sup>30</sup>Aunque se han realizado avances significativos en la descripción de interacciones débiles permanece el problema de la casi-degeneración a distancias relevantes para la simulación de propiedades de las fases condensadas.

Por todos estos aspectos se hace evidente que una detallada caracterización del potencial intermolecular del dímero de oxígeno es un reto. Desde un punto de vista experimental, la complejidad radica en medir propiedades dadas directamente de la interacción. Por otro lado, desde una perspectiva teórica, la dificultad es inherente a la naturaleza de capa abierta del monómero en su estado base.

Como ya hemos mencionado anteriormente la naturaleza de capa abierta del  $O_2$  no permite que los estados  $S = 0,1$  resultantes de la interacción del dímero sean estudiados por métodos de una sola referencia dentro de una metodología restringida. Sin embargo, el uso de metodologías no restringidas nos eliminaría el problema de la utilización de métodos multi-referenciales. En particular el poder usar el método UCCSD(T) que incluye la correlación electrónica a niveles más altos que los métodos multireferenciales abre la posibilidad de una representación a alto nivel de las fuerzas dispersivas y por ende la obtención de potenciales de muy buena calidad. Estos cálculos no restringidos son ahora posible realizarlos a través de la implementación antiferromagnética del programa Gaussian09.<sup>31</sup> Sin embargo, existen muy pocos trabajos en la literatura que hayan utilizado este procedimiento. El principal problema de este proceder es que no es trivial el poder identificar el valor de espín de los estados que se obtienen a través de esta implementación antiferromagnética. Por esta razón es necesario realizar análisis más profundos, siendo este uno de los aspectos que abordamos en este trabajo. Adicionalmente, una vez obtenidos los potenciales de interacción del dímero, es posible aplicar un modelo de interacción por pares a fin de intentar reproducir las características de la fase epsilon, con el tetrámero de oxígeno como unidad fundamental.

Por esos motivos, nos planteamos:

**Problema Científico:** No existen reportes de estudios a primeros principios que hayan realizado el cálculo de los potenciales de interacción para los estados  $S = 1$  y  $S = 2$  del dímero de oxígeno, a nivel UCCSD(T)-CBS.

Siendo la **Hipótesis** de nuestro trabajo: con los potenciales de interacción calculados a nivel UCCSD(T)-CBS es de esperar obtener los resultados teóricos más confiables reportados a la fecha para el dímero de oxígeno.

Como **Objetivo General** de nuestro trabajo nos proponemos:

Obtener los potenciales de interacción del dímero y tetrámero de oxígeno a nivel UCCSD(T)-CBS a fin de realizar comparaciones detalladas con estudios teóricos y experimentales del dímero y de la fase épsilon del oxígeno sólido.

Para ello nos planteamos los siguientes **Objetivos Específicos**:

- Obtener los potenciales de interacción del dímero  $O_2 - O_2$  en cuatro configuraciones representativas (H, T, X, L) a través de cálculos UCCSD(T)-CBS para los estados de espín  $S = 1$  y  $S = 2$ .
- Obtener al estado singlete del dímero de oxígeno utilizando la aproximación de Heisenberg y partiendo de la información de los estados  $S = 1$  y  $S = 2$ .
- Determinar la exactitud de los potenciales obtenidos al comparar con los mejores potenciales disponibles a la fecha y con la información experimental existente para el sistema, auxiliándonos del cálculo de los términos radiales del potencial y de la constante de acoplamiento.
- Obtener los resultados para el estado singlete del tetrámero de oxígeno, partiendo de los referidos potenciales del dímero y a través de la diagonalización de la matriz del operador de espín en la base desacoplada.
- Aplicar un modelo de interacción por pares a fin de reproducir resultados para la fase épsilon del oxígeno sólido, utilizando a los potenciales del dímero y tetrámero, a nivel UCCSD(T)-CBS.
- Comparar con resultados teóricos y experimentales, obtenidos para la fase épsilon del oxígeno sólido.

Para una mejor organización y un fácil acceso a los contenidos aquí recogidos, proponemos la siguiente división para el este trabajo de tesis:

### **Capítulo 1: Antecedentes**

En este capítulo ofrecemos una breve descripción de los métodos de la química computacional que utilizamos en el presente trabajo. Aunque las especificidades de estos métodos se encuentran ampliamente abordados en libros de texto, así como en sus artículos originales, creemos pertinente realizar un resumen de sus principales características a fin de especificar las diferencias que la

utilización de cada uno de ellos implica para nuestro sistema en particular. Culminamos el capítulo con una breve exposición de las características de nuestro sistema y el estado del arte de este.

### **Capítulo 2: Modelos y Métodos.**

Ofrecemos una amplia y detallada explicación de los procedimientos, metodologías y especificidades de cálculo seguidas en nuestro trabajo a fin de construir el potencial de interacción del dímero de oxígeno, para sus tres estados de espín y en ciertas configuraciones específicas. En este capítulo detallamos también el procedimiento empleado para obtener resultados para el tetrámero de oxígeno y, a través de la utilización de un modelo, poder también reproducir propiedades de la fase  $\epsilon$  del sólido.

### **Capítulo 3: Resultados.**

Realizamos una discusión de los resultados obtenidos, así como una comparación con estudios anteriores, experimentales y teóricos.

### **Conclusiones**

Planteamos una serie de conclusiones a modo de resumen final del estudio, en correspondencia directa con los objetivos inicialmente planteados.

### **Recomendaciones**

Se proponen pasos a seguir, a modo de recomendaciones, con el objetivo de dar continuidad al trabajo realizado y responder interrogantes pendientes.

## Capítulo 1: Antecedentes

La necesidad de entender y predecir posibles relaciones entre propiedades estructurales, físicas y químicas de las moléculas ha condicionado el desarrollo de métodos químico-físicos de análisis unidos a métodos de modelación molecular. Sin embargo, el desarrollo de dichos modelos implica un verdadero desafío, debido a lo complejo y variado de los diferentes escenarios moleculares presentes en la naturaleza.

En este sentido, la aparición de la mecánica cuántica y posteriormente de la simulación computacional introdujo una nueva visión complementaria a la experimental y encaminada al estudio de sistemas atómicos y moleculares.

La simulación computacional utiliza una serie de aproximaciones para estudiar diferentes aspectos de sistemas moleculares, dependiendo de la propiedad que se desee estudiar. Algunos autores<sup>32</sup> consideran que es posible organizar a las metodologías que surgen de dichas aproximaciones en cuatro grandes grupos:

1. Mecánica molecular.
2. Métodos semiempíricos.
3. Teoría de los funcionales de la densidad.
4. Métodos de función de onda.

El **Método de la Mecánica Molecular**<sup>33</sup> no es un método mecanocuántico y por tanto no utiliza un hamiltoniano ni una función de onda molecular. En lugar de eso, los átomos se consideran como elementos rígidos conectados entre sí mediante resortes. Al ser una aproximación puramente clásica su costo computacional es reducido, por lo que es posible emplearlo en el estudio de sistemas con miles de átomos.

Los **Métodos Semiempíricos**<sup>33</sup> están basados en la aproximación de Hartree-Fock (vide infra) pero se apoyan en distintas aproximaciones adicionales, así como en parámetros obtenidos de forma empírica. En su parametrización distintos valores se ajustan con datos experimentales o con

cálculos obtenidos a un alto nivel. Su costo computacional es más elevado que el de la mecánica molecular, pero de forma general funcionan mejor al estar basados en primeros principios.

La **Teoría del Funcional de la Densidad**<sup>33</sup> (DFT por sus siglas en inglés) utiliza como variable fundamental a la densidad electrónica en vez de a la función de onda y obtiene a la energía electrónica molecular a partir de dicha densidad.

Los **Métodos de función de onda**<sup>33</sup> (en algunos textos se les llama *ab initio*, del Latín, que significa “desde el principio” y que indica un cálculo basado en los principios fundamentales) no emplean otros datos experimentales que no sean los de las constantes físicas fundamentales. Su costo computacional puede variar, pero en general es más alto que el de los métodos mencionados anteriormente. Los métodos de función de onda son una de las aproximaciones más ampliamente utilizadas en la actualidad.

La complejidad y particularidades de todos estos métodos se encuentran claramente reflejadas en la bibliografía. Sin embargo, consideramos pertinente comentar de manera breve las ideas esenciales de los utilizados en esta tesis. Haremos hincapié especial en las características más relevantes de estos métodos y que marcan una diferencia a efectos de nuestro sistema de estudio.

### 1.1. Métodos de función de onda

El tratamiento mecánico cuántico de un sistema poliatómico se basa en la solución de la ecuación de Schrödinger, mostrando en la ec. [1] su variante independiente del tiempo. En ella, el operador hamiltoniano  $\hat{H}$  actúa sobre la función de onda del sistema  $\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r})$  expresada con relación a las coordenadas de los núcleos ( $\mathbf{R}$ ) y los electrones ( $\mathbf{r}$ ). La energía del sistema ( $E$ ) se obtiene como autovalor del hamiltoniano. Este procedimiento ofrece toda la información que es posible obtener sobre el estado estacionario en cuestión.<sup>34</sup> Los métodos de función de onda que no utilizan datos de referencia experimental para alcanzar tal solución se conocen también como “métodos *ab initio*”.<sup>34</sup>

$$\hat{H} \Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = E \Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \quad [1]$$

En general, el Hamiltoniano se construye a partir de la suma de términos de operadores que describen la energía cinética ( $\hat{T}$ ) y potencial ( $\hat{V}$ ) para un sistema de  $N$  electrones y  $M$  núcleos, según

expresa la ec. [2].<sup>34</sup> Para resolver la variante diferencial de la ec. [1] se aplica el método de separación de variables. El hamiltoniano total es separable entonces en un hamiltoniano para describir el movimiento nuclear en el campo de los electrones y un hamiltoniano electrónico que depende explícitamente de las coordenadas electrónicas ( $r$ ), las cargas nucleares ( $Z_A$ ) y paramétricamente de las coordenadas nucleares ( $R$ ), (ec. [3]).<sup>34</sup> Dada la gran diferencia de masas de electrones y núcleos, es posible solucionar la parte electrónica de esta ecuación, considerando la posición de los núcleos como parámetros. Esta aproximación se conoce como aproximación de Born-Oppenheimer (BO)<sup>34</sup>. De esta forma es posible obtener una superficie de energía potencial (SEP) que describa el comportamiento de los electrones para cada configuración de los núcleos.

$$\hat{H} = \hat{T}_N + \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN} \quad [2]$$

$$\hat{H}_{el} = \sum_{i=1}^N \left[ -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_{A=1}^M -\frac{Z_A}{r_{Ai}} \right] + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} = \sum_{i=1}^N \hat{h}_i + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad [3]$$

Consecuentemente, la energía electrónica total ( $E_{tot}$ ) cuando los núcleos se encuentran fijos, viene dada por la suma de la energía electrónica  $E_e$  y el término de las repulsiones internucleares  $V_{NN}$  (ec. [4]).

$$E_{total} = E_{el} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad [4]$$

Sin embargo, en los sistemas multielectrónicos la ecuación de Schrödinger no tiene solución exacta debido a que es imposible realizar la separación de variables que permitiría expresar la función de onda como un producto de funciones monoeléctricas. Esto se debe a la presencia del término de las repulsiones interelectrónicas  $\left(\frac{1}{r_{ij}}\right)$  en el hamiltoniano del sistema, siendo este el problema de todo cálculo de estructura electrónica. Como respuesta a esta imposibilidad se ha desarrollado una gran variedad de metodologías para dar una solución aproximada. A continuación, se expondrán tres de estos métodos aproximados: método **variacional**, método **perturbativo** y método de **coupled cluster**.

### 1.1.1. Método Variacional

El teorema de las variaciones<sup>23, 33, 34</sup> plantea que el valor esperado de  $\hat{H}$  para una función de onda arbitraria bien comportada es mayor que el valor propio más bajo de  $\hat{H}$  ( $E_0$ ) correspondiente a la solución exacta de la ec. [1]. El método variacional consiste entonces en construir una función de onda aproximada, la cual posee parámetros “variables” que pueden ser optimizados para conseguir el valor mínimo de la energía del sistema. La aproximación más común para elegir la función de prueba es la conocida como aproximación de Hartree y Fock (HF).<sup>34</sup>

#### 1.1.1.1. Método de HF

El método HF se basa en expresar a la función de onda de un sistema molecular en un determinante de Slater (DS), el cual se define en calidad de función de prueba y los parámetros a variar corresponden a las funciones monoeléctricas que lo componen. Cada elemento del determinante es un producto de una función de espín por una función espacial, denominada espín-orbital. El tratar a la función de onda como un determinante de Slater trae como consecuencia que la repulsión electrón-electrón se considera sólo como un efecto promedio al considerar al electrón moviéndose en el campo promedio de los restantes electrones. El procedimiento garantiza la antisimetría de la función de onda de acuerdo con el principio de exclusión de Pauli y considera la energía de intercambio electrónico. De esta forma el método radica en encontrar los espín-orbitales que minimizan la energía manteniendo la condición de que los mismos permanezcan ortonormales. Para ello se construye el operador monoeléctrico de Fock,  $\hat{f}_i$ , y en la solución se obtienen los autovalores  $\varepsilon_i$  que representan las energías correspondientes a los espín-orbitales ( $\phi_i$ ):

$$\hat{f}_i \phi_i = \varepsilon_i \phi_i \quad [5]$$

$$\hat{f}_i = \hat{h}_i + \sum_{j=1}^N (\hat{J}_j - \hat{K}_j) \quad [6]$$

El primer término ( $\hat{h}_i$ ) de la ec. [6] representa al operador monoeléctrico que describe el movimiento del i-ésimo electrón en el campo de todos los núcleos. En el segundo término de la ec.[6] intervienen los operadores monoeléctricos de Coulomb  $\hat{J}_j$  y de intercambio  $\hat{K}_j$ . El operador

de Coulomb representa el potencial electrostático creado por el electrón descrito por el orbital  $\chi_j$  en el punto correspondiente a las coordenadas del electrón descrito por  $\chi_i$ , mientras que el operador de intercambio no tiene una interpretación clásica ya que aparece como producto de la antisimetría de la función de onda que describe a los fermiones y representa la imposibilidad de dos electrones del mismo espín de encontrarse en el mismo punto del espacio.

Debido a la dependencia del operador de Fock con respecto a sus funciones propias, las ecuaciones de HF se resuelven iterativamente mediante el procedimiento del Campo Auto-consistente (Self Consistent Field, SCF por sus siglas en inglés).

Roothaan y Hall extendieron el formalismo de Hartree–Fock para el tratamiento de sistemas poliatómicos usando como funciones monoeléctricas Orbitales Moleculares (OM) expresados como Combinación Lineal de Orbitales Atómicos o funciones de base (OM–CLOA).<sup>23</sup> Los coeficientes  $c_{\mu i}$  denotan los pesos de las contribuciones de los orbitales atómicos ( $\chi_{\mu}$ ) para el orbital molecular ( $\phi_i$ ), según la ec. [7].

$$\phi_i = \sum_{\mu=1}^M c_{\mu i} \chi_{\mu} \quad [7]$$

La aproximación OM–CLOA ofrece una simplificación matemática, puesto que los cálculos se reducen a la determinación del conjunto de coeficientes  $c_{\mu i}$  para cada OM como parámetros variacionales. De esta manera, los métodos desarrollan a los orbitales moleculares en términos de un conjunto conocido de funciones de base, asociadas con las posiciones geométricas de los núcleos. Aunque, en principio puede utilizarse cualquier tipo de función, idealmente esta debe representar correctamente las condiciones de frontera del problema y las integrales que surgen del tratamiento deben ser evaluadas fácilmente.

Al sustituir los orbitales desarrollados según la ec. [7] en la ecuación de HF, se obtienen  $M$  ecuaciones que pueden ser representadas matricialmente según:

$$FC = SC\varepsilon \quad [8]$$

En ella  $F$  es la matriz de Fock cuyos elementos se calculan mediante la expresión  $F_{\mu\nu} = \langle \chi_{\mu} | f | \chi_{\nu} \rangle$ ;  $S$  es la matriz de traslape (también conocida como de solapamiento) entre los elementos de la base correspondiente, la cual se calcula como  $S_{\mu\nu} = \langle \chi_{\mu} | \chi_{\nu} \rangle$  y  $C$  es la matriz de los coeficientes  $c_{\nu i}$ . La

ecuación anterior se resuelve iterativamente mediante el procedimiento SCF dentro de un margen de convergencia fijado de antemano.

De esta forma, determinar los orbitales moleculares y sus respectivas energías se reduce a resolver las ecuaciones matriciales, en las cuales la matriz de Fock, después de algunas operaciones algebraicas, queda expresada como función de los coeficientes  $c_{vi}$  a través de la denominada matriz de densidad  $D$  con elementos  $D_{\mu\nu} = \sum_{i=1}^N C_{\mu i} C_{\nu i}$ . Finalmente, a través de un procedimiento iterativo, es posible a partir de una matriz de densidad inicial, construir la matriz de Fock y diagonalizarla para obtener una nueva matriz  $D$ , que, en comparación con la inicial, hace posible determinar si se ha logrado la convergencia.

En principio, en el desarrollo de HF debe de usarse un conjunto completo de funciones de base para representar a los espín-orbitales de forma exacta ([ec. 7]). Así, el uso de un número infinito de funciones de base dará como resultado en HF a una energía igual a la representada por el principio variacional, denominándose a esta: límite de HF. Dicha energía límite de HF, no es la exacta para el estado fundamental de la molécula debido a que ignora efectos de correlación electrónica (concepto que será tratado a posterior). No obstante, debido a que el uso de un conjunto infinito de funciones de base no es computacionalmente posible, es necesario usar un conjunto incompleto dando lugar al denominado error de truncamiento de base. De este modo el desarrollo de la ec.[7] se trunca empleando un número de funciones  $M$ , siendo  $c_{vi}$  los coeficientes que determinan la contribución de cada orbital atómico  $\chi_v$  en la combinación lineal.

#### *Caso Restringido vs No Restringido*

Hasta ahora hemos mencionado un tratamiento general para un problema de  $N$  electrones en  $N$  espín-orbitales; sin embargo, a la hora de aplicar el método, son posibles dos tratamientos distintos:

1. El método de Hartree-Fock restringido (RHF: *Restricted Hartree-Fock*)
2. El método de Hartree-Fock no restringido (UHF: *Unrestricted Hartree-Fock*)

El determinante de Slater puede estar compuesto por funciones espín-orbital restringidas, donde la función espacial es la misma para las dos funciones de espín ( $\alpha$  y  $\beta$ ), o no restringidas, donde las

funciones espaciales son diferentes para cada función de espín. El formalismo de Hartree-Fock será restringido o no restringido cuando use uno u otro tipo de función de onda.

Para describir un sistema con todos sus electrones apareados (estados de capa cerrada) se utiliza generalmente el formalismo de Hartree-Fock Restringido (RHF) considerando, por ende, que la componente espacial de los espín-orbitales son idénticas para cada miembro de un par de electrones (ver Figura 1 a)). Para sistemas con electrones desapareados (estados de capa abierta) se pueden aplicar a su vez dos formalismos distintos: cálculos no restringidos (Unrestricted Hartree-Fock, UHF) o restringidos de capa abierta (*Restricted Open Shell Hartree-Fock*, ROHF) (ver Figura 1, b) y c)). Para el caso ROHF todos los electrones, excepto aquellos que ocupan orbitales de capa abierta, se fuerzan para ocupar orbitales espaciales doblemente ocupados. Esta restricción sobre la función de onda implica que en su resolución matemática la energía de sus OM no pueda definirse de una única forma. Por otro lado, en el formalismo UHF, se permite que todos los electrones (en orbitales simple o doblemente ocupados) sean representados por distintas funciones espaciales.

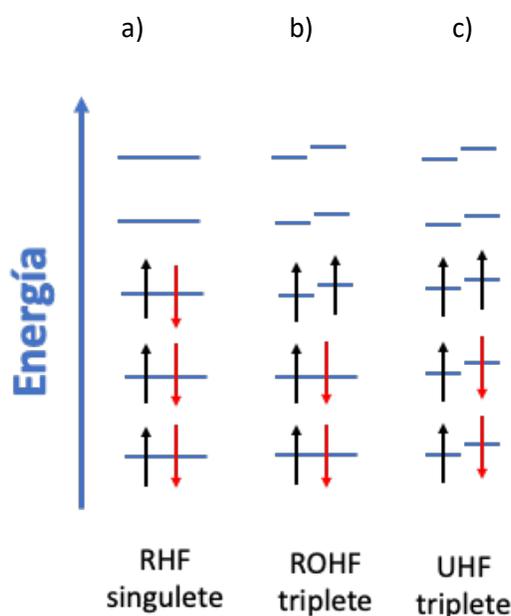
Cuando el tratamiento que origina la ec. [8] se hace para un caso de tipo restringido, las ecuaciones que surgen son las llamadas ecuaciones de Hartree-Fock-Roothaan,<sup>23</sup> cuando el tratamiento es no restringido se obtienen las ecuaciones de Pople-Nesbet.<sup>23</sup>

El modelo RHF proporciona una función de onda que es función propia del operador de espín  $\hat{S}^2$ , pero debido a la restricción de doble ocupación no predice correctamente las disociaciones homolíticas. Por su parte el modelo UHF da energías más bajas que las RHF debido a su mayor flexibilidad en la función de onda, ya que los pares electrónicos de espines opuestos que ocuparían el mismo orbital en el modelo restringido aquí son descritos por funciones espaciales diferentes. El modelo UHF tiene el inconveniente de que su función de onda no es función propia del operador  $\hat{S}^2$ , resultando ser una mezcla de componentes pertenecientes a estados de diferente espín. Por este motivo, la función de onda UHF no describe estados de espín puros, sino que aparece lo que se denomina “contaminación de espín”.<sup>23</sup> A pesar de este problema, muchas veces el grado de contaminación es suficientemente pequeño y en otras ocasiones es posible aplicar estrategias para eliminarlo.<sup>23</sup>

La mayor cantidad de parámetros variacionales de la función de onda UHF implican una disminución de la energía (respecto a la RHF) y al mismo tiempo la contaminación de espín

generalmente implica un aumento de esta, no obstante, el principio variacional garantiza que el primer efecto sea el dominante. Al ser la contaminación de espín el principal problema del método UHF se han desarrollado diversas estrategias para eliminarlo, destacándose la utilización de los denominados operadores de proyección. En el empleo de los operadores de proyección se considera que la mayor contaminación proviene del estado de espín superior más próximo al originalmente calculado, por lo que es una buena aproximación en la mayoría de los casos considerar sólo la eliminación de ese siguiente estado.

**Figura 1:** Descripción de los OM según: RHF para un sistema de capa cerrada (a); ROHF para un sistema de capa abierta (b) y UHF para sistema de capa abierta (c)<sup>23</sup>



Aunque ambos tratamientos pueden ser aplicados tanto a sistemas de capa cerrada como a sistemas de capa abierta, para los primeros usualmente se aplica el método RHF ya que en la mayoría de estos casos ambos resultados coinciden. No obstante, en determinadas situaciones, se puede obtener una solución UHF de más baja energía que la solución RHF, lo cual indica la no idoneidad de una función monodeterminantal (término que será explicado a posteriori) para describir a dichos sistemas dentro de un formalismo restringido. Como anticipo, mencionamos que este es el caso para nuestro sistema de interés: el dímero de oxígeno molecular.

1.1.2. Métodos Perturbativos

En paralelismo al método variacional tenemos a la teoría de perturbaciones (TP). La misma se basa en considerar que el problema a tratar difiera ligeramente de otro problema de solución conocida(ec.[9]), ya sea de manera exacta o aproximada.<sup>23, 34</sup> Así, el Hamiltoniano resultante corresponde a la suma del operador con solución conocida ( $\hat{H}^0$ ) y el de una perturbación ( $\hat{H}'$ ) (ec.[10]). Estos métodos se utilizan fundamentalmente para estimar la energía de correlación, a la que haremos mención posteriormente.

$$\hat{H}^0 \psi_i^0 = E_i^0 \psi_i^0 \quad [9]$$

$$\hat{H} = \hat{H}^0 + \lambda \hat{H}' \quad [10]$$

Así la energía del sistema y la función de onda pueden expresarse como una serie de Taylor con respecto al parámetro  $\lambda$  de la perturbación, el cual toma valores entre 0 y 1, condicionando que obtengamos los valores de energía y funciones propias del operador  $\hat{H}^0$  o las correspondientes a  $\hat{H}$ , ecs. [11] y [12]:

$$E_n = E_n|_{\lambda=0} + \lambda \left. \frac{\partial E_n}{\partial \lambda} \right|_{\lambda=0} + \frac{1}{2!} \lambda^2 \left. \frac{\partial^2 E_n}{\partial \lambda^2} \right|_{\lambda=0} + \dots \quad [11]$$

$$\phi_n = \phi_n|_{\lambda=0} + \lambda \left. \frac{\partial \phi_n}{\partial \lambda} \right|_{\lambda=0} + \frac{1}{2!} \lambda^2 \left. \frac{\partial^2 \phi_n}{\partial \lambda^2} \right|_{\lambda=0} + \dots \quad [12]$$

las cuales pueden ser escritas de la forma:

$$E_n = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots \quad [13]$$

$$\phi_n = \psi_n^{(0)} + \lambda \phi_n^{(1)} + \lambda^2 \phi_n^{(2)} + \dots \quad [14]$$

donde  $E_n^{(0)}$  y  $\psi_n^{(0)}$  son las soluciones de orden cero, y  $E_n^{(i)}$  y  $\phi_n^{(i)}$  son las correcciones de i-ésimo orden.

A través de la teoría de perturbaciones se obtienen los valores de las correcciones en los distintos órdenes para la energía y la función de onda, conociéndose previamente los valores a orden cero. Es necesario notar que, si se desea truncar la serie a órdenes bajos, es necesario que la misma

converja rápidamente, lo cual es posible si el operador  $\hat{H}$  introduce una pequeña perturbación en comparación con  $\hat{H}^0$ .

## Correlación electrónica, tratamientos

Un aspecto de vital importancia para la correcta descripción de los sistemas es el concepto de correlación electrónica o, en otras palabras, la repulsión instantánea entre los electrones. Para definir al mismo es necesario mencionar que el método HF es el punto de partida para tratamientos más exactos de la cuántica y, como se comentó previamente, el método HF genera soluciones aproximadas de la ecuación de Schrödinger donde el término de interacción coulombica es reemplazado por un término de interacción promedio. De esta manera la energía electrónica obtenida por HF es menor en valor absoluto a la solución “exacta” dentro de la aproximación de Born-Oppenheimer. Löwdin<sup>35</sup> acuñó el término “energía de correlación” para denominar a esta diferencia de energía, la cual puede llegar a ser alrededor del 1% de la energía total de los electrones del sistema. A pesar de que esta cantidad es aparentemente pequeña, ese 1% es muy importante para describir correctamente a un gran número de procesos químicos.

Desde un punto de vista matemático, la energía de correlación puede ser expresada según la ec.[15] como la diferencia entre la energía de HF (en una base completa) y la solución exacta del sistema, si se dispusiera de la misma.

$$E_{\text{correlación}} = E_{\text{exacta}} - E_{\text{HF-límite}} \quad [15]$$

Físicamente la correlación electrónica, como su nombre lo indica, se debe a que los movimientos electrónicos están correlacionados, y en promedio más separados que lo que describe la función de onda RHF. La mayor cantidad de parámetros variacionales y por ende la mayor flexibilidad de la función de onda UHF, implica que la correlación electrónica sea parcialmente incluida en el tratamiento no restringido a nivel UHF.

En una gran cantidad de sistemas, es posible establecer una única configuración como fundamental y, por ende, representar la función de onda por un solo DS (por ejemplo, sistemas de capa cerrada). Sin embargo, en muchos otros no existe una configuración predominante (por

ejemplo, sistemas a capa abierta o estados excitados) y entonces la representación mediante un solo DS, ya no es adecuada. Por otra parte, como el movimiento de los electrones está correlacionado, debido a la repulsión electrónica, un determinante de Slater incorpora únicamente a la llamada correlación de Fermi, es decir, aquella que corresponde a la imposibilidad de encontrar dos electrones con espín paralelo en un mismo punto del espacio. El resto de la correlación es la que corresponde a la probabilidad finita de encontrar dos electrones de espín opuesto en un mismo punto del espacio, y su descripción teórica es compleja. Una forma de recuperar toda la correlación puede ser, utilizar la función de onda que viene determinada por la combinación lineal de todos los DS posibles, es decir, al igual que existe una base completa de funciones para describir la parte espacial del espín-orbital del  $i$ -ésimo electrón, una base completa de determinantes de Slater puede ser usada para describir la función de onda exacta de un sistema de  $N$  electrones.

Teniendo esto claro, es usual que se intente dividir o entender a la energía de correlación como debida a distintos efectos. Una de las divisiones mas usadas para entender a la energía de correlación es la que emplea a los términos dinámica y estática:

- **Correlación Dinámica:** Está relacionada con la correlación “instantánea” entre los electrones, como por ejemplo entre aquellos que ocupan el mismo orbital espacial. La misma no está incluida en HF ya que este aproxima la repulsión electrónica por la interacción de un electrón con un potencial efectivo provocado por el resto de ellos.
- **Correlación no Dinámica o Estática:** esta asociada a la repulsión entre electrones, incluso entre aquellos que ocupan diferentes orbitales espaciales. Este efecto es importante en aquellos sistemas en los cuales se presentan múltiples configuraciones cercanas en energía y para los que no es correcto emplear un único DS.

La solución exacta para la función multielectrónica, se lograría entonces tomando una base completa de los DS consistentes con el espín y simetría espacial del sistema. Desafortunadamente, el número de DS que pueden construirse para un sistema de  $N$  electrones utilizando  $K$  funciones de base escala factorialmente, haciendo posible su aplicación sólo a sistemas muy pequeños.

Por esta razón, en dependencia de las características de cada sistema, de los objetivos que se persiguen y de la capacidad de cálculo que dispongamos, uno de los siguientes caminos tendría que ser elegido:

1. Utilizar como función de referencia, la correspondiente al determinante de Slater  $\psi_0$  de la configuración electrónica principal y en ese caso decimos que se ha empleado una representación monodeterminantal, monoconfiguracional o monoreferencial.

2. Utilizar como referencia la combinación lineal de varios de los determinantes de Slater correspondientes a las configuraciones principales, y en este caso decimos que nos encontramos ante una representación multideterminantal, multiconfiguracional o multireferencial.

En el caso de la representación monodeterminantal, no se conoce el valor de los coeficientes de la combinación lineal de la parte espacial de las funciones monoeléctricas  $\chi_i$  dados por la ec.[7]. Por su parte en la representación multideterminantal no se conoce ni estos coeficientes ni los que intervienen en el desarrollo determinantal de la función de onda electrónica de referencia.

Los métodos que consideran de una manera u otra la energía de correlación electrónica se les conocen como métodos *post-HF* o métodos de correlación electrónica. Una manera alternativa de tener en cuenta la correlación electrónica es empleando los métodos basados en la Teoría del Funcional de la Densidad (Density Functional Theory, DFT),<sup>36</sup> los cuales emplean la densidad de probabilidad electrónica como variable fundamental.

A modo de resumen, relacionamos en la Tabla 1 algunos de los métodos de función de onda más utilizados en la práctica de la química computacional.

**Tabla 1:** Métodos de función de onda a partir de su representación mono o multiconfiguracional.

Métodos	Representación	
	Monoconfiguracional	Multiconfiguracional
Variacional	HF, CIS, CISD...	MCSCF, CASSCF, MRCI
Perturbativo	MP2, MP3, ..., MPn	MRPT2, CASPT2
Coupled Cluster	CCD, CCSD, CCSDT	MRCC

## 1.2. Métodos monoconfiguracionales

Todos los métodos que toman como función de referencia una sola configuración electrónica, se basan en el método de Hartree-Fock (HF)<sup>34</sup> que, como mencionamos anteriormente, consiste en encontrar los coeficientes de la ec. [7] que minimizan la energía cuando la función de onda de referencia está constituida por un solo determinante de Slater  $\psi_0$ . De esta forma los métodos monoconfiguracionales post-HF se basan en construir múltiples determinantes excitados.

Algunas metodologías para abordar el problema de forma monoconfiguracional y que se presentarán a continuación son: el Método de Interacción de Configuraciones CI (método variacional), el Método de Møller-Plesset MP (método perturbativo) y el Método de Cúmulos Acoplados CC, entre otros.

### 1.2.1. Interacción de Configuraciones

Este método parte de expresar a la función de onda electrónica como combinación lineal de las distintas excitaciones posibles en el determinante de Hartree-Fock  $\psi_0$  es decir:

$$\phi_{elec} = c_0\psi_0 + \sum_S c_S\psi_S + \sum_D c_D\psi_D + \sum_T c_T\psi_T + \dots \quad [16]$$

Donde  $\psi_S, \psi_D, \psi_T \dots$  son determinantes que representan excitaciones simples, dobles, triples... del determinante fundamental  $\psi_0$ . Cada determinante  $\psi_S$  es obtenido al reemplazar un espín-orbital ocupado en el determinante de HF por uno no ocupado que corresponde a excitaciones de un electrón. Análogamente los  $\psi_D$  corresponden al reemplazo de dos espín-orbitales de  $\psi_0$  por dos espín-orbitales no ocupados que corresponde a excitaciones dobles del sistema y así sucesivamente. La energía asociada a esta función de onda es, dentro de la aproximación de BO, la  $E_{exac}$  del estado fundamental, y la diferencia entre esta y la  $E_{HF-limite}$  se puede considerar como la  $E_{correlacion}$ . Con este procedimiento se obtiene también la energía de todos los estados excitados.

La función de onda que contenga todas las excitaciones posibles para un sistema dado es la función exacta de un sistema de N electrones (para un determinado conjunto finito de funciones de base) y se conoce como Método de Interacción de Configuraciones Completo (Full Configuration

Interaction, FCI). Este tratamiento es impracticable excepto para sistemas muy pequeños, por lo que es necesario truncar la expansión hasta un número determinado de excitaciones. Debido a esto es necesario tener en cuenta que las configuraciones seleccionadas sean las que contribuyan en mayor medida a la correlación electrónica. Una serie de consideraciones son empleadas en el desarrollo CI a fin de hacerlo más factible en la práctica.

El más bajo nivel del método CI, es cuando se consideran sólo determinantes que representan las excitaciones simples, el cual se denomina CIS (*Configuration Interaction Singles*), el mismo no realiza ninguna mejora sobre HF, siendo  $E_{CIS} = E_{HF}$  para la energía del estado fundamental. Se sabe que las excitaciones dobles representan la contribución más importante a la energía de correlación, es por ello que en aquellos casos donde sólo interesa el cálculo de dicha energía es posible considerar solamente dichas excitaciones, se aplica el método CI denominado CID (*Configuration Interaction Doubles*). Por otra parte, si además de la energía de correlación es importante el cálculo de otras propiedades que dependan de la densidad, como las propiedades eléctricas, entonces es necesario incluir excitaciones dobles y simples, en ese caso se aplica el método CISD (*Configuration Interaction Singles and Doubles*). Análogamente, si el sistema es suficientemente pequeño, pueden realizarse cálculos que incluyan excitaciones triples (CISDT) o cuádruples (CISDTQ).

Dentro de esta metodología, incluso con un número reducido de determinantes excitados, se corrige el problema de la disociación homolítica presente en el formalismo de HF restringido, incluyéndose de esta forma a la correlación dinámica. No obstante, la selección de los determinantes a incluir no es arbitraria, siendo necesario ser cuidadosos en este aspecto.

Una seria deficiencia del método de CI es la consistencia y extensividad con el tamaño, lo que implica, en el primer caso, que la energía del sistema conjunto no es la misma que la suma de sus partes infinitamente separadas, a iguales condiciones de cálculo, y en el segundo caso que el método no escala apropiadamente con el número de partículas. Estos errores provienen de la obligación de truncar el desarrollo de la serie CI (debido a su elevado costo computacional). El error de extensividad de tamaño se vuelve mas importante a medida que el sistema aumenta de tamaño.

## 1.2.2. Método de Møller Plesset

El análisis realizado anteriormente dentro de los preceptos de la teoría de perturbaciones es un tratamiento completamente general. A fin de poder incluir a la correlación electrónica es necesario seleccionar al operador hamiltoniano no perturbado, donde la elección más común es uno tal que el operador  $\hat{H}^0$  sea la suma de los operadores de Fock. Este procedimiento genera el llamado método de Møller Plesset (MP).<sup>37</sup> La suma de los operadores de Fock cuenta dos veces la repulsión electrón-electrón, esta elección no es realmente consistente con el hecho de que la perturbación sea pequeña con respecto al caso no perturbado, no obstante cumple con el requerimiento fundamental de que las soluciones del caso no perturbado sean conocidas y genera un método extensivo de tamaño.

$$\hat{H}^0 = \sum_{i=1}^N \hat{F}_i = \sum_{i=1}^N \left[ h_i + \sum_{j=1}^N (J_j - K_j) \right] \quad [17]$$

$$\hat{H}' = \hat{H} - \hat{H}^0 \quad [18]$$

La energía no perturbada es la suma de las energías de los OMs y la corrección de primer orden corresponde a la energía HF ( $E_0 + E_1 = E_{\text{HF}}$ ). De esta manera, la primera corrección a la energía de HF es la segunda corrección a la energía según esta teoría ( $E_2 = \text{MP2}$ ). Las correcciones de orden superior se expresan como MPn (MP3, MP4, etc), siendo n el orden de la corrección.

La segunda corrección a la energía (MP2) es la de menor costo computacional debido a que solamente implica evaluar las integrales de dos orbitales moleculares ocupados (a y b) y dos desocupados (r y s). Esta corrección ha sido ampliamente utilizada ya que permite recuperar 80-90% de la energía de correlación.

$$E_{\text{MP2}} = \sum_{a < b}^{\text{occ}} \sum_{r < s}^{\text{virt}} \frac{[\langle ab|rs \rangle - \langle ab|sr \rangle]^2}{\varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_r - \varepsilon_s} \quad [19]$$

Sin embargo el hecho de que la perturbación no sea pequeña causa que la serie MPn no converja a un límite y usualmente se encuentra que los valores de las propiedades oscilan entre un nivel y el siguiente.<sup>23, 34</sup> Así, para muchos sistemas, el resultado correcto suele estar entre MP2 y MP3. MP2

usualmente sobreestima la energía de correlación, pero da respuestas mejores que MP3 si se usan bases medias. Por estas razones el método MP2 es el más usado en la actualidad, ya que tiene un costo computacional relativamente bajo y se puede trabajar con sistemas de tamaño medio y obtener buenos resultados.

Cuando se trata de sistemas cuyo estado base contiene gran carácter multireferencial, la función de onda basada en un único determinante de Slater no es una buena aproximación a orden cero. Las variantes no restringidas del método (UMPn) permiten trabajar con sistemas de este tipo que muchas veces coinciden con ser de capa abierta.

Los métodos UMPn sufren del problema de contaminación de espín.<sup>23, 34</sup> Como se mencionó anteriormente la  $E_{UHF} < E_{RHF}$  debido a la inclusión parcial de correlación electrónica, principalmente estática, pero también contiene contaminación de estados de espín superiores. No obstante, debido a que los métodos MP recobran una gran parte de la correlación electrónica (estática y dinámica), el efecto neto a nivel UMP es un incremento de la energía debido a la contaminación de espín, lo que causa que la expansión UMPn converja más lentamente que la RMPn. Al respecto, es necesario comentar que los ya mencionados operadores de proyección, a pesar de que no son recomendables a nivel HF, si funcionan correctamente a nivel UMP. Por ello se han desarrollado procedimientos para remover toda la contaminación a nivel UMP2, como por ejemplo el identificado con el acrónimo PUMP (Projected Unrestricted Moller Plesset Second Order).

### 1.2.3. Método de Coupled Cluster (CC)

Una de las desventajas de los ya mencionados métodos MP parte de tomar en cuenta las excitaciones a orden superior a medida que se incrementa el orden de la corrección. En este sentido, el método Coupled Cluster (CC) fue ideado en este contexto para considerar excitaciones a orden infinito, siendo esto una ventaja a considerar con relación a otros métodos post-HF.<sup>38</sup>

El método Coupled Cluster (CC) se basa en aplicar un operador de excitación  $e^{\hat{T}}$  a la función de onda de referencia HF ( $\psi_0$ ) que describe al sistema de N electrones (ec. [20]). Este operador es capaz de generar todas las posibles excitaciones de los  $i$  electrones de la función de referencia HF ( $\psi_0$ ).

$$\Psi = e^{\hat{T}} \psi_0 = \left( 1 + \hat{T}_1 + \left( \hat{T}_2 + \frac{1}{2} \hat{T}_1^2 \right) + \left( \hat{T}_3 + \hat{T}_2 \hat{T}_1 + \frac{1}{6} \hat{T}_1^3 \right) + \dots \right) \psi_0 \quad [20]$$

La ecuación de Schrödinger se transforma en:

$$\hat{H} e^{\hat{T}} \psi_0 = E e^{\hat{T}} \psi_0 \quad [21]$$

El primer paréntesis interno de la ec. [20], hace referencia a los estados doblemente excitados, los cuales se obtienen a través de la aplicación del operador de excitación doble conectado ( $\hat{T}_2$ ) y del desconectado ( $\hat{T}_1^2$ ). De igual forma, las excitaciones triples se obtienen a través del conectado ( $\hat{T}_3$ ) y de las combinaciones desconectadas  $\hat{T}_2 \hat{T}_1$  y  $\hat{T}_1^3$ . Físicamente, una representación conectada como por ejemplo  $\hat{T}_4$  implica la excitación simultánea de cuatro electrones, mientras que la desconectada  $\hat{T}_2^2$  corresponde a lograr la cuarta excitación a través de dos excitaciones dobles simultáneas.

Se evalúa la energía como el valor esperado de la función de onda CC (ec. [24]) y se utiliza el principio variacional para evaluar las amplitudes, término usado en la teoría CC para referirnos a los coeficientes del desarrollo  $\hat{T}_i \psi_0$ . El operador  $\hat{T}_i$  actúa en la función de onda de referencia de HF generando todos los determinantes de Slater excitados, ecuaciones [22] y [23] en las que se muestran las excitaciones simples y dobles.

$$\hat{T}_1 \psi_0 = \sum_i^{\text{occ}} \sum_a^{\text{virt}} t_i^a \psi_i^a \quad [22]$$

$$\hat{T}_2 \psi_0 = \sum_{i < j}^{\text{occ}} \sum_{a < b}^{\text{virt}} t_{ij}^{ab} \psi_{ij}^{ab} \quad [23]$$

$$E_{CC}^{var} = \frac{\langle \Psi_{CC} | \hat{H} | \Psi_{CC} \rangle}{\langle \Psi_{CC} | \Psi_{CC} \rangle} = \frac{\langle e^{\hat{T}} \psi_0 | \hat{H} | e^{\hat{T}} \psi_0 \rangle}{\langle e^{\hat{T}} \psi_0 | e^{\hat{T}} \psi_0 \rangle} \quad [24]$$

Al incluir operadores  $\hat{T}_i$ , que involucran excitaciones simultáneas de varios electrones, el esfuerzo computacional aumenta muy rápidamente y el método sólo es aplicable a sistemas moleculares

muy pequeños. Por este motivo las ecuaciones de CC pueden resolverse variacionalmente, pero en la práctica esta alternativa sólo es aplicable para sistemas de muy pocos electrones.

La aplicación estándar del método CC se basa entonces en proyectar la ecuación de Schrödinger CC (ec. [21]) en la función de onda de referencia, multiplicando por la izquierda por  $\psi_0^*$  e integrando.

$$\langle \psi_0 | \hat{H} e^{\hat{T}} | \psi_0 \rangle = E_{CC} \langle \psi_0 | e^{\hat{T}} \psi_0 \rangle = E_{CC} \langle \psi_0 | (1 + \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \dots) \psi_0 \rangle \quad [25]$$

$$E_{CC} = \langle \psi_0 | \hat{H} e^{\hat{T}} | \psi_0 \rangle \quad [26]$$

Considerando que el operador hamiltoniano contiene solamente operadores uni y bielectrónicos y que el teorema de Brillouin hace cero a los términos que involucran excitaciones simples, se puede concluir que la energía de correlación CC está determinada completamente por las amplitudes de las excitaciones simples y dobles y por las integrales bielectrónicas de los OMs, en contraste con los  $\hat{T}_i$  de orden superior necesarios por la implementación variacional. Las ecuaciones para las amplitudes pueden ser determinadas a través de la aplicación de una transformación de similitud del operador hamiltoniano y del uso de los operadores de excitación  $e^{\hat{T}}$  y deexcitación  $e^{-\hat{T}}$ . El trabajo con la ec.[25] genera un conjunto de ecuaciones acopladas, no lineales en las amplitudes que pueden ser resueltas iterativamente y es la manera estándar en que se aplica el método.<sup>23</sup>

Evidentemente, considerar todas las excitaciones posibles es impracticable para la mayoría de los sistemas. Por este motivo es necesario realizar un truncamiento de la serie del operador de excitaciones a nivel de las excitaciones dobles (CCD), simples y dobles (CCSD) y así sucesivamente en la medida que el costo computacional lo permita.

Realizar el truncamiento en la expansión no implica obligatoriamente que no se consideren contribuciones de órdenes superiores. Por ejemplo, truncar la serie a nivel CCSD no implica que se excluyan las excitaciones triples debido a que se consideran las mismas a través de las combinaciones de excitaciones dobles y simples, lográndose de esta forma consistencia con el tamaño del sistema. Con el objetivo de disminuir el costo computacional de estos métodos, es usual evaluar las excitaciones de orden superior de forma perturbacional, por ejemplo, en el método CCSD(T) se evalúan de forma perturbativa las excitaciones triples.

De forma análoga a los métodos MP, la teoría de CC también puede ser basada en una función de onda UHF, sufriendo también por ende la mencionada contaminación de espín. Sin embargo, dada la naturaleza infinita del método CC, este es sustancialmente mejor que su homólogo MP a la hora de reducir el efecto de la contaminación de espín.<sup>39, 40</sup> También para CC existen los operadores de proyección, sin embargo, los mismos no son comúnmente usados.

En la actualidad el método CCSD(T) se presenta como la mejor opción practicable para obtener resultados confiables, llegando a alcanzarse precisiones de  $\approx 1\text{kcal/mol}$  con una base suficientemente grande.

La teoría de coupled cluster estándar está basada en una función de onda monoreferencial, por lo que sus resultados presentan cierta dependencia con la confiabilidad de la función de onda de orden cero. No obstante, debido a que en CC existen contribuciones de orden infinito, la teoría de CC es más tolerante que los métodos MP a una mala elección de la función de referencia. Debido a que los determinantes de las excitaciones sencillas permiten a los OM relajarse para describir el carácter multireferencial de la función de onda, las magnitudes de estas amplitudes simples son un indicador de cuan buena es la referencia monodeterminantal de HF. El diagnóstico  $T1$ <sup>41, 42</sup> se define como la norma del vector de las amplitudes simples dividido por la raíz cuadrada del número de electrones. Específicamente, si  $T1 < 0.02$ , el método CCSD(T) se espera que dé resultados cerca del límite Full CI para una base dada. Si  $T1 \gg 0.02$  indica que la función de onda de referencia tiene un marcado carácter multireferencial.

### 1.3. Métodos multiconfiguracionales

Al enfrentar el estudio de ciertos sistemas, tales como aquellos en estados excitados, geometrías fuera del equilibrio, estados de transición o agregados de fragmentos de capa abierta, por nombrar algunos, no es posible representar al estado del sistema con una única configuración. En estos casos es necesario recurrir a formalismos multi-referenciales en los cuales se plantea una función de onda como una combinación lineal de determinantes de Slater.

Una manera de trabajar es escoger un número reducido de determinantes de Slater y optimizar variacionalmente no sólo los coeficientes de ese desarrollo, sino también los orbitales moleculares empleados en la construcción de los determinantes.<sup>34</sup> Los métodos multi-configuracionales (MCSCF) se basan en la aplicación de este esquema. El mayor problema de los métodos MCSCF es la selección de las configuraciones que van a ser empleadas para el cálculo de la propiedad de interés, y de cuya elección depende en gran medida los resultados que se obtengan.

Otra de las alternativas de MCSCF es la conocida como espacio activo completo autoconsistente (CASSCF, por sus siglas en inglés). Aquí las configuraciones se eligen dividiendo los orbitales moleculares en varios subconjuntos. Los mismos se dividen en orbitales inactivos, activos o externos. Los inactivos se definen obligatoriamente como doblemente ocupados, los activos son aquellos que pueden tener una ocupación parcial, mientras que los externos quedan definidos al completar al espacio orbital, en dependencia del conjunto de base utilizado y su ocupación es igual a cero. Para los orbitales activos se eligen generalmente a los ocupados de mayor energía y a los desocupados de menor energía. De esta forma la función de onda se expresa como una combinación lineal de todas las posibles configuraciones generadas en el espacio  $n$ -electrónico. Los coeficientes de esta combinación lineal son denominados coeficientes-CI. Una de las ventajas del método CASSCF consiste en que la función de onda queda perfectamente definida, dentro de esta metodología, al elegir a los orbitales activos e inactivos.

La filosofía de estos métodos consiste entonces en hacer una interacción de configuración completa en el espacio activo relajando los coeficientes de los OM. Una notación común es  $[n,m]$ -CASSCF que indica que  $n$  electrones van a ser distribuidos de todas las maneras posibles en  $m$  orbitales. La cantidad de orbitales a incluir depende del problema específico a tratar.

Realizar la optimización de la función de onda generada por CASSCF es un procedimiento considerablemente más complejo que para los casos RHF o UHF. Esta complejidad radica en la fuerte correlación entre los coeficientes CI y los coeficientes de los OM lo cual implica que sea posible obtener diferentes mínimos locales de la energía en el espacio generado por ambos coeficientes. En este sentido, una elección correcta de los orbitales de inicio, así como del espacio activo, son aspectos de vital importancia en el éxito de CASSCF.

Dentro del método CASSCF (o el más general MCSCF) la optimización de los orbitales y del desarrollo en coeficientes, permite incluir parcialmente a la correlación electrónica. La misma es

principalmente de tipo estática. Para poder incluir el restante porcentaje de la correlación electrónica (dinámica) se aplica a la función de onda generada por CASSCF un método para este propósito. Métodos posibles son los de interacción de configuraciones (CI), coupled-cluster (CC), o teoría de perturbaciones (PT).

Uno de los procedimientos más usados dentro de este contexto es el de la metodología MRCI,<sup>43, 44</sup> en el que primero se realiza un MCSCF a fin de obtener el conjunto de configuraciones de referencia, generando con los mismos a los determinantes excitados simples y dobles y aplicando el método CI a todo el conjunto anterior de configuraciones de referencia. No obstante, el método MRCI arrastra los errores provenientes del mismo CI truncado: el error de consistencia de talla. Otro de los procedimientos a destacar es el llamado CASPT2,<sup>45-47</sup> en el que se parte de una función de onda de referencia obtenida por metodología CASSCF y a la que se le aplica el método MP2. CASPT2 ha sido utilizado exitosamente en el estudio de reacciones químicas y procesos fotoquímicos.<sup>48</sup> Sin embargo, el mismo conserva los errores iniciales del método perturbacional con su subsecuente sobreestimación de la energía de correlación.<sup>49</sup>

#### 1.4. Teoría del Funcional de la Densidad

La teoría del funcional de la densidad tiene su origen en la búsqueda de una nueva variable, que dependa de una menor cantidad de coordenadas que la función de onda, cuya dependencia es de  $3N$  coordenadas espaciales y  $N$  coordenadas de espín, siendo  $N$  el número de electrones. La dependencia de la función de onda con las coordenadas espaciales y de espín determina el difícil manejo de esta función desde el punto de vista matemático, conteniendo la función de onda mayor cantidad de información que la que es necesaria para resolver una gran variedad de problemas.

En 1964 Hohenberg y Kohn (HK)<sup>50</sup> demostraron que para el estado fundamental de un sistema la densidad de probabilidad electrónica  $\rho(x, y, z)$ , cuya dependencia es de solamente 3 coordenadas espaciales, determina al potencial externo  $v(r)$ , al número de electrones y al hamiltoniano electrónico molecular. Con el hamiltoniano electrónico se encuentra definida entonces la función de onda del estado fundamental y de los excitados, la energía de estos y todas las restantes propiedades del sistema.

De esta forma se establecía que la energía del estado fundamental es un funcional de la densidad electrónica de dicho estado, siendo un funcional una regla tal que asocia un número a una función.

$$E_0 = E_0[\rho_0(r)] \quad [27]$$

Un segundo teorema fue formulado,<sup>50</sup> llamado Teorema variacional de Hohenberg y Kohn, en el cual se planteó que la densidad electrónica del estado fundamental es aquella que minimiza al funcional de energía  $E[\rho]$ . Este teorema variacional determina que sólo la densidad electrónica del estado fundamental contiene la información necesaria, no pudiendo utilizarse el mismo procedimiento para obtener la energía de los estados excitados. Por esta razón la teoría de DFT es básicamente una teoría del estado fundamental.

A partir de los teoremas de Hohenberg y Kohn, se puede demostrar que la energía como funcional de la densidad, responde a la siguiente ecuación:

$$E[\rho] = F[\rho] + \int \rho(r)v(r)dr \quad [28]$$

Donde  $F[\rho]$  se denomina Funcional de Hohenberg y Kohn y contiene a los términos de energía cinética  $T[\rho]$  y repulsión interelectrónica  $V_{ee}[\rho]$ .

El problema de los teoremas de Hohenberg y Kohn es que no proporcionan una vía para calcular  $E_0$  a partir de  $\rho_0$  debido a que  $F[\rho]$  es desconocido, ni tampoco como obtener  $\rho_0$  sin previamente conocer a la función de onda.

En este sentido Kohn y Sham (KS)<sup>51</sup> propusieron una vía práctica para poder obtener estas magnitudes. KS idearon un sistema de electrones no interactuantes, en el que todos experimentan la misma energía potencial  $v_s(r)$ , donde  $v_s(r)$  es tal que hace que la densidad de probabilidad electrónica del estado fundamental del sistema de referencia sea igual a la densidad de probabilidad electrónica exacta  $\rho_s(\mathbf{r}) = \rho_0(\mathbf{r})$ .

Es posible demostrar que a través de la proposición de Kohn y Sham se puede llegar a:

$$\begin{aligned} E_0 = E_v[\rho] &= T_s[\rho] + E_{Ne}[\rho] + J[\rho] + E_{ci}[\rho] \\ &= T_s[\rho] + \int \rho(r)v(r)dr + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 + E_{ci}[\rho] \end{aligned} \quad [29]$$

Donde  $E_{ci}[\rho] \equiv \Delta T[\rho] + \Delta V_{ee}[\rho]$  y se conoce como Funcional de Correlación e Intercambio. El término  $\Delta T[\rho]$  es la energía cinética de la correlación, definida como la diferencia entre la energía

cinética exacta  $T[\rho]$  y la  $T_s[\rho]$  de la aproximación de KS ( $\Delta T[\rho] = T[\rho] - T_s[\rho]$ ), mientras que  $\Delta V_{ee}[\rho]$  representa la diferencia entre la energía asociada a la repulsión electrónica exacta (incluyendo intercambio) y la energía electrostática clásica de Coulomb entre dos distribuciones de carga ( $E_{ee}[\rho] - J[\rho]$ ).

A través de la ec. [29] KS proponen una vía para calcular la  $E_0$  a partir de conocer la  $\rho(r)$  y  $E_{ci}[\rho]$ . Los tres primeros términos de la ec. [29] son fácilmente evaluables si se conoce  $\rho(r)$ , no siendo así para  $E_{ci}[\rho]$  que es difícil de evaluar con precisión, pero es un término relativamente pequeño.

La  $\rho(r)$  es calculada haciendo uso del sistema de referencia de electrones no interactuantes, demostrándose que es posible hallar la densidad, a través de plantear a la misma como un determinante de Slater de espín-orbitales, los cuales, dentro del formalismo de KS, se denominan orbitales de KS, ec. [30]. Estos orbitales en principio no tienen más significado físico que no sea el de proveer una vía para calcular la densidad, pero en la práctica se ha encontrado que los mismos son muy similares a los orbitales de HF, por lo que pueden ser utilizados en discusiones cualitativas.

$$\rho = \rho_s = \sum_{i=1}^N |\theta_i^{KS}|^2 \quad [30]$$

Quedando:

$$E_0 = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \langle \theta_i^{KS} | \nabla^2 | \theta_i^{KS} \rangle - \sum_{\alpha} Z_{\alpha} \int \frac{\rho(r_1)}{r_{1\alpha}} dr_1 + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 + E_{ci}[\rho] \quad [31]$$

Por lo que podemos obtener  $E_0$  si conocemos los orbitales de KS y el  $E_{ci}[\rho]$ .

¿Cómo obtenemos los orbitales de KS?

Para obtener los orbitales KS utilizamos el teorema variacional de HK, que establece que se puede obtener la energía del estado fundamental variando la densidad de forma tal que minimice el funcional de la energía. De esta forma y utilizando la ec. [30] variamos a los orbitales de KS de forma que minimicen  $E_0$ , imponiendo la restricción de que los mismos sean ortonormales, y satisfagan la ec. [32].

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_{\alpha}^M \frac{Z_{\alpha}}{r_{1\alpha}} + \int \frac{\rho(r_2)}{r_{12}} dr_2 + v_{ci}(r) \right] \theta_i^{KS} = \varepsilon_i^{KS} \theta_i^{KS} \quad [32]$$

Siendo  $v_{ci}$  el potencial de correlación e intercambio.

¿Cómo obtenemos  $v_{ci}$ ? A través de la derivada funcional del  $E_{ci}[\rho]$ :

$$v_{ci}(r) \equiv \frac{\delta E_{ci}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad [33]$$

Por lo que toda la teoría del funcional de la densidad se basa en obtener la forma del  $E_{ci}[\rho]$ . El planteamiento de KS es exacto en su formulación, sin embargo, se desconoce la forma exacta del funcional de correlación e intercambio.

Es necesario que un funcional de correlación e intercambio contenga términos que incluyan los siguientes efectos: energía de intercambio, energía de correlación y corrección de autointeracción. También es necesario que contenga una pequeña porción que corresponde a la parte residual de la energía cinética real no incluida en el modelo de electrones no interactuantes de KS. Acerca de este funcional se han desarrollado diferentes aproximaciones, que a su vez constituyen los peldaños de la denominada Escalera de Jacob, término acuñado por John Perdew<sup>52</sup> y que consiste en una forma de clasificar a los funcionales de correlación e intercambio, donde cada nuevo peldaño de la escalera implica un mayor nivel de precisión del funcional.

A continuación, abordaremos algunas de las aproximaciones que se tienen en cuenta a fin de obtener expresiones para el  $E_{ci}[\rho]$ .

#### Aproximación de la densidad local (LDA)

Se basa en el modelo del gas uniforme (Uniform Electron Gas, UEG), llamándose a los funcionales basados en UEG Funcionales Locales. En el mismo la densidad es constante localmente siendo el funcional más simple que existe. El  $E_{ci}[\rho]$  se separa en sus componentes de correlación e intercambio (ec. [34]). La parte de intercambio se modela a través de una expresión analítica basada en la uniformidad de la densidad electrónica, mientras que para la componente de correlación se han desarrollado varias aproximaciones. LDA funciona razonablemente bien para el cálculo de

geometrías de equilibrio, frecuencias armónicas y momentos dipolares, pero reproduce mal energías de enlace. Globalmente es considerado insuficiente para la mayoría de las necesidades químicas.

$$E_{ci}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{ci}(\rho) dr \quad [34]$$

Algunos funcionales LDA, son los siguientes: VWN,<sup>53</sup> PW92.<sup>54</sup>

#### Aproximación de Densidad de Espín Local (LSDA)

También basado en el modelo UEG, se utiliza en moléculas de capa abierta y geometrías moleculares próximas a la disociación en los que da resultados mejores que LDA. Trata separadamente a la densidad electrónica en ambas componentes de espín por lo que es análoga a UHF. Da buenos resultados para geometrías de equilibrio molecular, frecuencias vibracionales y momentos dipolares, pero da energías de atomización molecular muy imprecisas.

$$E_{ci}^{LSDA}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{ci}[\rho_{\alpha}(r) \rho_{\beta}(r)] dr \quad [35]$$

#### Funcionales de gradiente corregido o generalizado (GGA)

Surgen por la necesidad de corregir la variación de la densidad con la posición, por lo que la dependencia del funcional de correlación e intercambio no es únicamente con la densidad si no también con sus gradientes, ec. [36]. Usualmente  $E_{ci}^{GGA}$  se desdobra en partes de intercambio y correlación desarrollándose funcionales aproximados para cada una de ellas, ec. [37].

$$E_{ci}^{GGA} = \int f[\rho_{\alpha}(r), \rho_{\beta}(r), \nabla \rho_{\alpha}(r), \nabla \rho_{\beta}(r)] dr \quad [36]$$

$$E_{ci}^{GGA} = E_c^{GGA} + E_i^{GGA} \quad [37]$$

Globalmente GGA mejora considerablemente los resultados obtenidos por LDA. Sus funcionales de correlación e intercambio pueden considerarse válidos para gran parte de las necesidades químicas. Es necesario mencionar que cualquier funcional de intercambio se puede combinar con

cualquier funcional de correlación. Algunos funcionales se construyen de forma tal que ya vienen combinados, por ejemplo Perdew, Burke y Ernzenhof (1996), PBE.<sup>55</sup>

### Meta-GGA

Constituyen la aproximación natural luego de GGA. Sus funcionales incorporan una dependencia no solamente con la densidad y su derivada, sino también con la segunda derivada (laplaciano) de la densidad.

$$E_{ci}^{GGA} = \int f[\rho_\alpha(r), \rho_\beta(r), \nabla\rho_\alpha(r), \nabla\rho_\beta(r), \nabla^2\rho_\alpha(r), \nabla^2\rho_\beta(r)]dr \quad [38]$$

Algunos funcionales meta-GGA son los TPSS<sup>56</sup> y los funcionales de Minnesota: Myz.<sup>57-60</sup>

### Funcionales Híbridos

Se basan en el concepto de la conexión adiabática, la cual justifica que se incluya parcialmente el intercambio procedente de HF. Incorporan una porción del intercambio de HF con el resto de la energía de correlación e intercambio provenientes de fuentes DFT, donde en un inicio esas fuentes fueron funcionales LDA y GGA, utilizándose más recientemente a funcionales meta-GGA.

$$E_{ci}^{hibrido} = \alpha E_i^{HF} + (1 - \alpha) E_i^{DFT} + E_c^{DFT} \quad [39]$$

Esta construcción mejora considerablemente el cálculo de muchas propiedades moleculares, tales como energías de atomización, distancias de enlace y frecuencias vibracionales

Algunos de los funcionales híbridos más utilizados en la actualidad, son: B3LYP<sup>61, 62</sup> y PBE0.<sup>63</sup>

### Funcionales Meta-Híbridos

Son aquellos que se obtienen cuando se utiliza dentro del esquema de los Funcionales Híbridos, información proveniente de fuentes DFT del tipo meta-GGA. Dentro de ellos se encuentran los funcionales llamados de Minnesota, tales como: M06,<sup>57</sup> M06-2X,<sup>57</sup> M06HF.<sup>64</sup>

Independientemente de las diferentes aproximaciones de funcionales que hemos nombrado, la teoría del funcional de la densidad presenta sus limitaciones, dentro de las que sobresalen:

- Falta un procedimiento sistemático para mejorar  $E_{ci}$ .
- Todos los funcionales usados en la práctica constituyen aproximaciones
- No existe en la actualidad ningún funcional que sea altamente preciso para todas las propiedades de interés

### Dispersión en DFT

El dímero de oxígeno es un sistema, cuya componente atractiva de la interacción se rige por débiles fuerzas dispersivas. Por métodos de función de onda la dispersión es un efecto de la correlación dinámica. La naturaleza del método HF es tal que incluye el intercambio electrónico, pero no incluye la correlación dinámica por lo tanto HF no modela las interacciones de dispersión y produce potenciales repulsivos en toda la superficie. En una teoría basada en la función de onda la dispersión se alcanza con configuraciones electrónicas adicionales en la función de onda, que son los llamados métodos post-HF.

Por otro lado, desde un punto de vista de DFT se ha encontrado que los funcionales basados en las aproximaciones LDA, GGA y Meta-GGA describen superficies repulsivas,<sup>65</sup> a grandes distancias, en complejos con interacciones de dispersión. Mientras, los funcionales híbridos incluyen el comportamiento de largo alcance a través del intercambio HF, pero permanecen locales en la correlación y por ello son incapaces de describir la dependencia con  $R^{-6}$  de las fuerzas de dispersión.<sup>65</sup>

Los funcionales híbridos meta-GGA tales como M05, M05-2X, M06 y M06-2X dan razonablemente bien<sup>66</sup> para energías de enlace de dímeros con interacciones no covalentes similares a los incluidos en la parametrización original.<sup>57, 59</sup> Sin embargo no incluyen la dispersión física correcta y los mínimos del potencial provienen de incorrectos comportamientos del funcional de intercambio,<sup>67</sup> entregando resultados imprecisos para aquellos dímeros estabilizados por dispersión que no fueron incluidos en la parametrización original.<sup>57, 59</sup> Adicionalmente con las mallas de integración que se presentan por default en la mayoría de los paquetes de programas, estos métodos dan SEP con oscilaciones no físicas<sup>68</sup> siendo necesario en la mayoría de los casos la utilización de mallas mucho más grandes lo cual encarece significativamente el costo computacional.

## 1.5. Conjunto de funciones de base

Uno de los temas obligatorios en el campo de la química cuántica es el referente al conjunto de funciones de base. Como ya se mencionó el uso de un conjunto infinito de funciones de base, no es computacionalmente posible, viéndonos obligados a utilizar un conjunto incompleto dando lugar al denominado error de truncamiento de base.

En el desarrollo de la ec. [7] pueden en principio emplearse cualquier tipo de función que describa correctamente las condiciones de frontera del problema y que las integrales que surjan del tratamiento sean evaluadas fácilmente. No obstante, se emplean generalmente dos tipos de funciones en este desarrollo: las funciones Slater( $e^{-\zeta r}$ ) (STO) y las funciones gaussianas( $e^{-\alpha r^2}$ ) (GTO). Las primeras reproducen adecuadamente la densidad electrónica alrededor del núcleo, pero la evaluación de las integrales mediante su representación es computacionalmente costosa. En cambio, mediante las funciones gaussianas se generan soluciones integrales más fácilmente, aunque deben utilizarse una combinación lineal de las mismas para representar correctamente la densidad electrónica alrededor del núcleo y el decaimiento exponencial con la distancia. Comúnmente, la componente espacial de los espín-orbitales se desarrolla en términos de funciones de base centradas en los átomos (orbitales atómicos).

En dependencia del número de funciones que se emplean para representar cada orbital atómico la base puede clasificarse como sigue:

Se clasifican como bases mínimas aquellas que consideran únicamente el número de funciones que se requiere para representar a todos los electrones en cada átomo (Ej. STO-3G). Consecuentemente, estas son bases poco flexibles e incapaces de describir con precisión a la distribución electrónica. La alternativa común en los cálculos más rigurosos consiste en emplear más de una función para describir los electrones de valencia y mantener una función para los electrones de capas internas. Estas son las llamadas bases extendidas o de valencia desdoblada como pueden ser doble zeta (Ej. 6-31G) o triple zeta (Ej. 6-311G). La idea de estas funciones es que las mismas pueden ser representadas como combinación lineal de un conjunto de funciones gaussianas primitivas, originando lo que se conoce como esquemas de contracción (a la función

que se obtiene se le conoce como gaussiana contraída), donde los coeficientes de la combinación se pueden obtener ajustando a funciones de Slater o a cálculos numéricos precisos para sistemas atómicos. La nomenclatura de los ejemplos corresponde a las bases de Pople que son las más usadas en la práctica de la química computacional. Además, es posible agregar funciones de polarización a la base con el objetivo de mejorar la descripción de la dependencia angular de la distribución electrónica, lo cual implica adicionar funciones con número cuántico de momento angular orbital mayor respecto al orbital base y se representan como asterisco (\*) o mediante las letras *p*, *d* o *f*. En el caso de especies con una densidad electrónica significativa y extendida a regiones más alejadas del núcleo, tales como los iones moleculares, se utilizan funciones difusas representadas con el signo (+) y que se obtienen incluyendo funciones con coeficientes muy pequeños.

Otra familia de funciones de amplio uso en química computacional son las funciones de Dunning o funciones consistentes con la correlación (cc). Su nombre se debe a que fueron diseñadas para que los tipos de funciones que contribuían en cantidades similares a la energía de correlación fueran adicionadas al mismo tiempo, independientemente del tipo de función de que se tratara. Los exponentes de las funciones se obtuvieron de cálculos HF atómicos, mientras que los exponentes para las funciones de polarización se obtuvieron de cálculos que tenían en cuenta la correlación electrónica. En todas se incluyen funciones de polarización. Las funciones se designan como cc-pVXZ, donde X=D,T,Q, 5,6.. e indica que son bases de valencia extendida doble, triple, cuádruple, quíntuple, séxtuple. También se pueden adicionar funciones difusas lo que se representa con las letras aug. Así la base aug-cc-pVTZ (o abreviada como AVTZ), es una base de valencia extendida triple- $\zeta$  donde se han incluido funciones de polarización y difusas.<sup>33</sup>

### **1.5.1. Extrapolación a base infinita**

Las bases consistentes con la correlación (cc-pVXZ; X=2..6), propuestas por Dunning y colaboradores<sup>69-72</sup> han permitido el desarrollo de estudios acerca de la dependencia de propiedades moleculares con el tamaño de las funciones de base. Es bien conocido que el límite del conjunto de base completo (CBS) es difícil de alcanzar para cálculos post-HF. Una forma de hacerlo es emplear los esquemas de extrapolación,<sup>73-75</sup> que utilizan a las referidas bases de Dunning. Se ha encontrado que los resultados obtenidos con las funciones cc-pVXZ están bien representados por la fórmula:<sup>76</sup>

$$E_{corr}(X) = E_{corr}(\infty) + cX^{-3} \quad [40]$$

La ecuación anterior exhibe un comportamiento asintótico de la energía de correlación para grandes valores de X.

Recientemente, en búsqueda de obtener resultados cercanos al límite CBS, Bak<sup>75, 77</sup> aplicó el esquema de extrapolación de dos puntos a la fórmula anterior. La extrapolación de dos puntos está basada en cálculos con dos conjuntos de bases subsecuentes con números cardinales X-1 y X, de cuyo sistema de ecuaciones de dos variables con dos incógnitas se obtiene el valor de la  $E_{corr}(\infty)$  y del coeficiente c. En estos estudios, se plantea que los valores de  $E_{corr}$  calculados a nivel UCCSD(T) con extrapolación de base T/Q, son significativamente mejores que los calculados con base AV6Z. Debido a esto, se plantea que se alcanza la precisión química al realizar extrapolaciones a nivel T/Q, siendo los resultados alcanzados con este nivel de extrapolación cercanos al límite de base completo (CBS).

Es necesario destacar que el esquema de extrapolación sólo se aplica para la contribución de la correlación a la energía, mientras que aún no es claro como extrapolar la energía de HF, la cual tal vez converja exponencialmente y, ciertamente, mucho más rápido que la energía de correlación. También es necesario tener en cuenta que el esquema de extrapolación funciona de forma correcta<sup>76, 78, 79</sup> únicamente cuando se aplica a energías corregidas por el método Counterpoise (ver siguiente sección).

### 1.5.2. Error de superposición de base

En el estudio de sistemas con enlaces débiles, se observa un acortamiento de las distancias intermoleculares debido a un fortalecimiento artificial de la interacción intermolecular. Tales problemas, han sido explicados sobre la base de proponer el denominado Error de Superposición de Base (BSSE),<sup>80</sup> el cual se ve pronunciado en extremo para bases pequeñas.

A medida que el monómero A se aproxima al B, toma las bases de este último para describir su distribución electrónica, y viceversa. Este efecto provoca una estabilización artificial del dímero. Sin embargo, el verdadero error no proviene de dicha adición de funciones extras, sino en el inconsistente tratamiento de los monómeros, los cuales a largas distancias no tienen disponibles las funciones del otro monómero para lograr su estabilización. Es precisamente este inconsistente

tratamiento de las funciones de base de cada monómero, el que provoca el BSSE y por ende una estabilización adicional a la real para un sistema dado. Es necesario tener en cuenta que, incluso eliminando la mencionada inconsistencia, seguirán existiendo errores debido a que la función de base utilizada no es completa.

Boys y Bernardi<sup>80</sup> propusieron la denominada Corrección de Contrapeso (Counterpoise correction, CP) para eliminar el error introducido por el BSSE. Para ello plantearon que la energía de interacción entre los monómeros A y B, suele ser calculada a partir de la fórmula:

$$\Delta E_{int}(AB) = E_{AB}^{AB}(AB) - E_A^A(A) - E_B^B(B) \quad [41]$$

El subíndice denota la base usada, el superíndice denota la geometría y el paréntesis hace mención al sistema químico considerado. Por lo tanto  $E_{AB}^{AB}(AB)$  representa la energía del complejo intermolecular AB evaluado en las bases del dímero (la unión de los conjuntos de bases de A y B), mientras que los monómeros A y B están cada uno calculados con sus propias funciones de base.

Para corregir la ec. [41] debemos estimar la cantidad en la que el monómero A es artificialmente estabilizado por las funciones de base adicionales, del monómero B, y viceversa.

$$E_{BBSE}(A) = E_A^{AB}(A) - E_A^A(A) \quad [42]$$

$$E_{BBSE}(B) = E_B^{AB}(B) - E_B^B(B) \quad [43]$$

Hemos asumido que las geometrías de los monómeros no varían a medida que se produce el acercamiento hasta formar el complejo.

La energía del monómero A en la base del dímero, debe de ser necesariamente menor en energía (más estable) que la energía del monómero A en su propio conjunto de base, y por lo tanto  $E_{BBSE}(A) < 0$ , lo cual indica que el error estabiliza, tal y como habíamos mencionado anteriormente.

Substrayendo este error de la ec. [41] se cancelan los términos  $E_A^A(A)$  y  $E_B^B(B)$ , dejando:

$$\Delta E_{int}^{CP}(AB) = E_{AB}^{AB} - E_A^{AB} - E_B^{AB} \quad [44]$$

Se ha debatido mucho acerca de si el procedimiento CP es el correcto o no. Por ejemplo algunos autores<sup>81, 82</sup> sugieren que el procedimiento Counterpoise sobrecorriga el BSSE debido a que algunas de las funciones de base del monómero B están ocupadas y por lo tanto no disponibles para el

monómero A, producto del Principio de Exclusión de Pauli. Otros<sup>80, 83-85</sup> han dado argumentos extensos para justificar el procedimiento de CP, señalando que la implementación de este mejora la convergencia de los resultados al incrementar el tamaño de la base, permitiendo el uso de funciones de base de tamaños más moderados.

**Destaquemos:**

Hemos expuesto las principales características de los métodos de cálculo mecánico cuántico. Vemos que los resultados que se pueden obtener con las herramientas mecánico-cuánticas dependen en gran medida de las características intrínsecas de cada método y de cuan aplicable es cada método para un sistema particular. Dentro de los sistemas que más problemas enfrentan para ser estudiados por herramientas mecánico-cuánticas están los sistemas de capa abiertas, para los que como ya comentamos es necesario, dentro de una metodología restringida utilizar métodos multiconfiguracionales, o por otro lado emplear metodología no restringida, todas con ventajas y desventajas que es necesario valorar. Dentro de los métodos disponibles en la actualidad y con posibilidades prácticas de aplicación, sobresale el método CCSD(T), con el cual se alcanzan precisiones de alrededor de  $1\text{kcal/mol}$ , mostrándose como una muy buena opción para el estudio de sistemas en los que predominan las fuerzas dispersivas.

## 1.6. Dímero de oxígeno O<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>

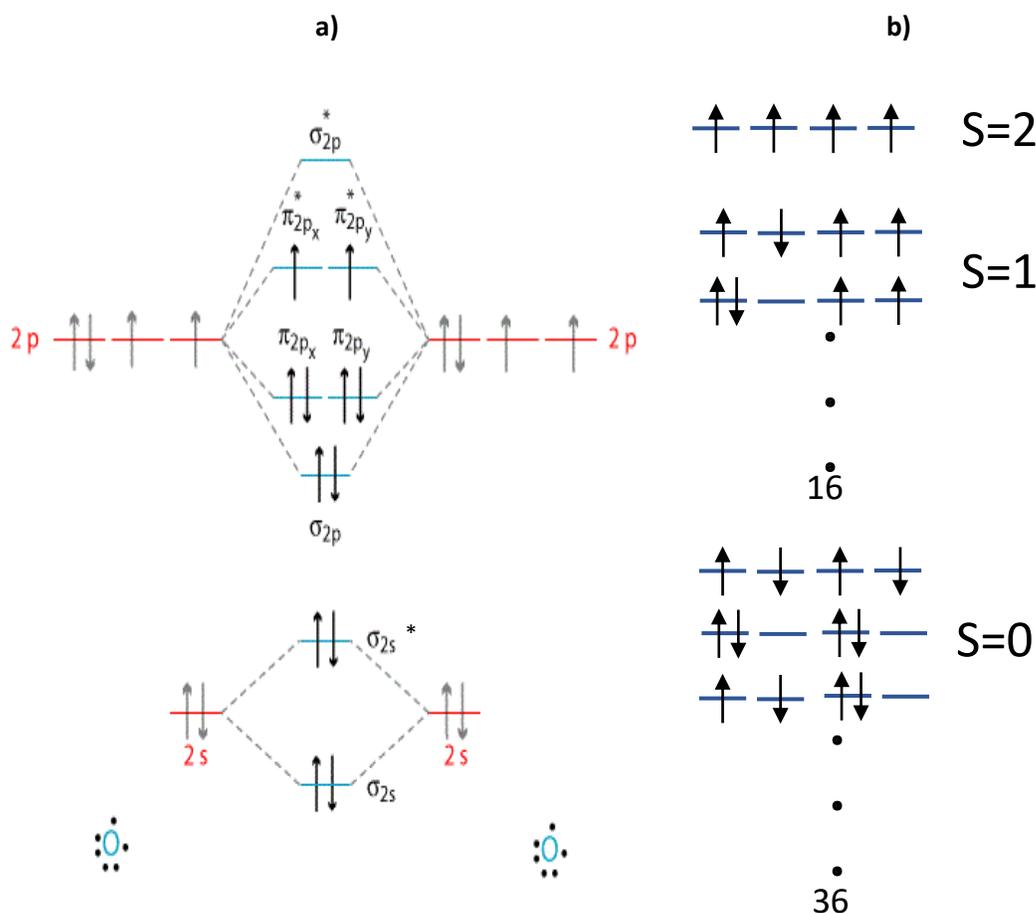
### 1.6.1. Complejidad, antecedentes históricos y trabajos previos.

El oxígeno, a pesar de la aparente simplicidad de una molécula diatómica, es un sistema que exhibe una riqueza de propiedades superior al de sus similares de capa cerrada. En su estado natural gaseoso está constituido por moléculas diatómicas homonucleares, donde cada par de átomos está unido por un doble enlace. El diagrama de orbitales moleculares se muestra en la Figura 2 a) donde observamos que los orbitales HOMO (del inglés, Highest Occupied Molecular Orbital) son de tipo pi antienlazante ( $\pi^*$ ) y se encuentran ocupados por un par de electrones desapareados que se ubican, de acuerdo con el principio de exclusión de Pauli y la regla de máxima multiplicidad de Hund, uno en cada orbital, resultando en un espín total igual a 1, por lo tanto, un estado triplete. Esta característica del oxígeno le confiere propiedades particulares y peculiares, dentro de ellas el carácter de radical y su paramagnetismo.

Al ser la molécula de oxígeno un sistema de capa abierta implica una complejidad adicional en su estudio debido a que, como mencionamos, es necesario utilizar metodologías del tipo no restringidas o restringidas de capa abierta.<sup>23</sup> La metodología no restringida aunque representa adecuadamente disociaciones homolíticas, tienen los inconvenientes de introducir la contaminación de espín, al mismo tiempo que consumen una mayor cantidad de recursos computacionales.

**Figura 2. a)** Diagrama de Orbitales Moleculares del oxígeno

b) Representación esquemática de los tres estados de espín del  $O_2 - O_2$  producto de la interacción entre los orbitales  $\pi_g^*$  de los  $O_2$ .



Unas de las propiedades más sobresalientes del oxígeno es su paramagnetismo en fase líquida. Como ya mencionamos anteriormente, a fin de intentar explicar desviaciones a la ley de Curie, Lewis propuso en 1924 la existencia del oxígeno en forma de dímeros. Inicialmente Lewis planteó

la existencia de fuerzas intermoleculares débiles entre los  $O_2$  al obtener una entalpía de formación, mediante un análisis termodinámico, de tan solo  $128 \text{ cal/mol}$ . Este trabajo pionero ya apuntaba a lo que ahora conocemos con mayor precisión: la estabilidad de estos complejos depende principalmente de las débiles fuerzas de Van der Waals (VdW).

Long y Ewing,<sup>86</sup> en 1973, fueron los primeros en formar al dímero a temperaturas por debajo de 90 K y obtuvieron los espectros visible(VIS) e infrarrojo(IR) de este sistema. De su análisis pudieron obtener un estimado de la energía de disociación,  $D_0 = 75 \text{ cm}^{-1}$  ( $214 \text{ cal/mol}$ ) y frecuencias intermoleculares para el estiramiento,  $24 \text{ cm}^{-1}$ , y para la torsión,  $5.6 \text{ cm}^{-1}$ . Estos datos confirmaron la naturaleza débil de la interacción y estructuralmente un complejo muy flexible (floppy). Goodman y Brus<sup>87</sup> en 1977 aislaron dímeros de oxígenos dentro de una matriz de Ne y a partir de las medidas de alta resolución del espectro VIS encontraron que el estado más estable del dímero es un estado singulete con espín total igual a cero y con simetría  $D_{2h}$ . Más recientemente, Campargue<sup>88</sup> en 1998, a través del espectro rotacional del dímero confirmaron la geometría H como la más estable para el estado singulete del dímero (ver Figura 3). También fueron capaces de determinar con bastante precisión el valor de la distancia de equilibrio ( $3.22 \text{ \AA}$ ) para dicha geometría y estado. Sin embargo, aún no se conoce con la exactitud necesaria el valor de la energía de disociación para dichos complejos, debido a que el espectro obtenido se muestra altamente congestionado, lo que complica su interpretación.

Al acercarse dos moléculas de oxígeno para formar el dímero, se produce la interacción entre sus estados tripletes individuales, produciéndose un acoplamiento entre sus momentos angulares de espín con valores de  $|S_1 + S_2| \dots |S_1 - S_2|$ .<sup>89</sup> De esta forma se permiten tres potenciales intermoleculares para el dímero con multiplicidades singulete ( $S = 0$ ), triplete ( $S = 1$ ) y quintuplete ( $S = 2$ ), (Figura 2 b)). Describir correctamente la formación del dímero en sus tres estados de espín mediante métodos teóricos no es trivial. Dentro de una metodología restringida los estados  $S = 0; 1$  dan lugar a cuasi-degeneraciones (Figura 2 b) lo que automáticamente invalida el uso de metodologías monoreferenciales. Por esta razón los estudios previos en este sistema se basaron en métodos multireferenciales. Por otro lado, el estado de máxima multiplicidad (quintuplete) queda definido de una única forma, pudiendo abordarse su estudio desde una metodología monofereencial.

Acerca de este sistema, se han desarrollado algunos estudios, además de los ya mencionados que, aunque importantes, aún no dan respuesta a la totalidad de las interrogantes que sobre el mismo

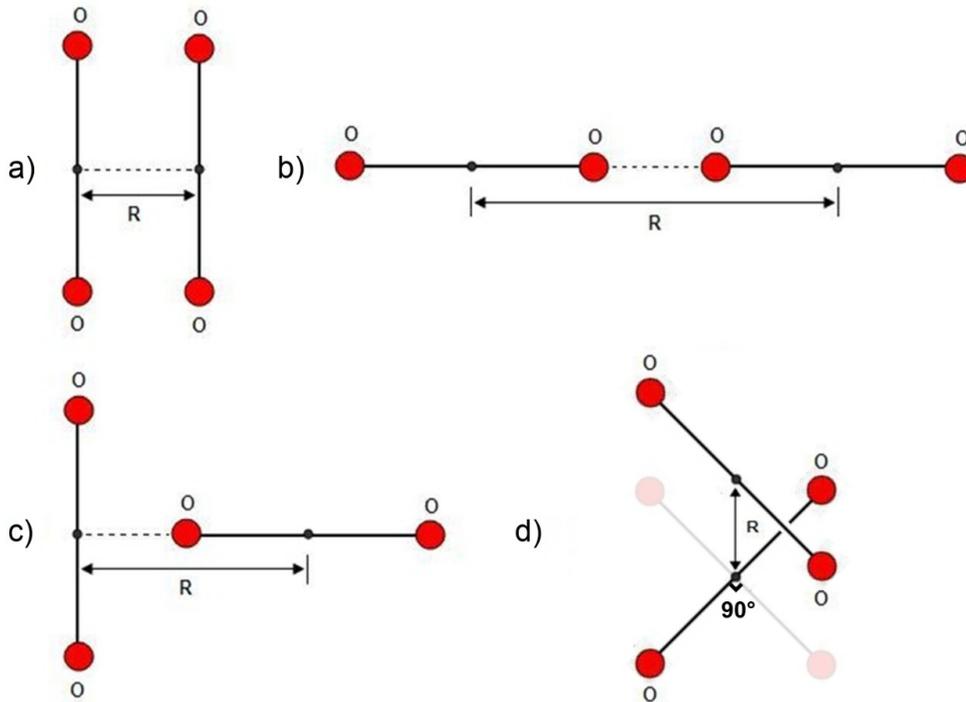
existen.<sup>9, 24-26, 86, 88, 90-97</sup> Dentro de los mismos, sobresale el realizado, desde perspectivas teóricas y experimentales, por los grupos de Aquilanti y Pirani de la Universidad de Perugia.<sup>97</sup> En este trabajo se realizaron experimentos de colisiones entre oxígenos, midiéndose secciones eficaces como función de las energías de colisión con control de alineación molecular. Gracias a esto se logró la primera caracterización completa de las interacciones, llegándose a la conclusión de que el estado base más estable es el singulete para la geometría H del dímero (Figura 3), reportándose entrecruzamientos entre las superficies singulete, triplete y quintuplete. Gracias a este trabajo se notó que la mayor componente del enlace proviene de las fuerzas VdW siendo, no obstante, las contribuciones químicas (espín-espín) no despreciables. Uno de los méritos alcanzados con este trabajo fue que, gracias al mismo, se obtuvieron los cuatro primeros coeficientes radiales del desarrollo del potencial intermolecular en armónicos esféricos. Para ello se necesitó de dos tipos de experimentos: con moléculas en estados rotacionales altos y con moléculas enfriadas rotacionalmente. En el primer caso las moléculas se aproximan como pseudoátomos y del análisis de las secciones eficaces es posible obtener un buen estimado del coeficiente isotrópico. En el segundo experimento se tiene la colisión de un pseudo-átomo con la molécula de oxígeno y es posible obtener la componente de anisotropía más importante. Los últimos dos términos se obtienen ajustando valores del coeficiente virial como función de la temperatura. La información sobre las multiplicidades de espín se deriva de la obtención de la constante de acoplamiento, para la cual se realizó un desarrollo análogo al de los coeficientes. Para ello se obtuvo a la constante de acoplamiento y a sus componentes partiendo de trabajos teóricos pioneros en este campo<sup>98</sup> a los cuales se ajustó el término isotrópico  $J^{000}$  a fin de reproducir la magnitud de las oscilaciones de las secciones eficaces, siendo esta otra de las aproximaciones utilizadas en este trabajo. Esto implica, que mas allá de las multiplicidades de espín, sea el potencial promediado por el espín  $V_{sa}$ , de los parámetros más confiables en este estudio.

En este sentido, se hizo evidente que una detallada caracterización del potencial intermolecular del dímero de oxígeno es un reto. Desde un punto de vista experimental, la complejidad radica en medir propiedades dadas directamente de la interacción, y desde una perspectiva teórica la complejidad proviene de la naturaleza de capa abierta del monómero en su estado base. Con este trabajo<sup>97</sup> se obtuvo también una SEP del dímero (Figura 3) a partir de los resultados experimentales de las secciones eficaces de colisión, siendo realmente muy confiable el término isotrópico del potencial. No obstante, es necesario ser cuidadosos a la hora de establecer comparaciones con otras SEP, debido a que en este estudio se realizan aproximaciones que, aunque razonables, pueden

introducir incertidumbres en la SEP: el uso de un número reducido de términos del desarrollo del potencial cuando en principio se conoce que son necesarios más de cuatro términos para una correcta descripción de la superficie y el empleo de pseudo-átomos en la obtención del primer término de anisotropía.

**Figura 3.** Conformaciones del dímero de oxígeno

a) Paralela (H) b) Lineal (L) c) En forma de T d) Cruzada(X)



### 1.6.2. Enfoque teórico

Desde una perspectiva teórica podemos decir que el potencial de interacción puede ser representado como un desarrollo de armónicos esféricos:<sup>91</sup>

$$V(R, \theta_a, \theta_b, \phi) = 4\pi \sum_{L_a L_b L} V^{L_a L_b L}(R) Y_{L_a L_b}^L(\theta_a, \theta_b, \phi) \quad [45]$$

$$Y_{L_a L_b}^L(\theta_a, \theta_b, \phi) = (2L + 1)^{\frac{1}{2}} \sum_m (-)^{L_a - L_b} \begin{pmatrix} L_a & L_b & L \\ m & -m & 0 \end{pmatrix} Y_{L_a m}(\theta_a, \phi_a) Y_{L_b - m}(\theta_b, \phi_b) \quad [46]$$

Donde  $Y_{L_a m}$  y  $Y_{L_b - m}$  son los armónicos esféricos y  $(:::)$  son los símbolos de Wigner.

El primer intento de construir una SEP para el dímero del oxígeno, data de 1984, a través del trabajo de Wormer y van der Avoird<sup>91, 98</sup> luego de un trabajo preliminar realizado en 1983.<sup>98</sup> Ellos realizaron cálculos *ab initio* a través de la Teoría de Perturbación Intermolecular de Primer Orden, encontrando las superficies de los tres estados de espín así como la dependencia del parámetro de acoplamiento de intercambio. A primer orden se incluyen efectos electrostáticos y de intercambio, pero no se incluye la dispersión por lo que los potenciales son puramente repulsivos. Posteriormente Bussery y Wormer incluyeron la dispersión de manera semiempírica.<sup>92</sup>

Una de las principales conclusiones de estos trabajos <sup>91, 98</sup> fue que las separaciones entre los estados de espín  $S = 0; 1$  y  $2$ , debidas a efectos de intercambio se pueden representar adecuadamente a través del hamiltoniano de Heisenberg, ec [47].

$$\mathcal{H}_{int} = V_{sa} - 2J\mathbf{S}_a \cdot \mathbf{S}_b = V_{sa} - J(S^2 - S_a^2 - S_b^2) \quad [47]$$

Donde  $\mathbf{S}_a$  y  $\mathbf{S}_b$  son los operadores de espín de los monómeros,  $\mathbf{S} = \mathbf{S}_a + \mathbf{S}_b$  es el espín total y  $J$  es el parámetro de acoplamiento de intercambio, el cual depende de la distancia intermolecular  $R$ , así como de la orientación relativa.

Para el hamiltoniano de Heisenberg se cumple que tres diferentes SEPs con multiplicidades de singulete, triplete y quintuplete, pueden ser planteadas:

$$\begin{aligned} V(S = 0) &= V_{sa} + 4J \\ V(S = 1) &= V_{sa} + 2J \\ V(S = 2) &= V_{sa} - 2J \end{aligned} \quad [48]$$

Donde es necesario notar, que si  $J$  es positiva se favorece el  $S = 2$ , acoplamiento ferromagnético, estableciéndose la relación contraria si  $J$  es negativa, favoreciéndose entonces el  $S = 0$ , acoplamiento antiferromagnético.  $V_{sa}$  es un potencial promediado en el espín.

Wormer y van der Avoird<sup>98</sup> encontraron la dependencia de  $V_{sa}$  y  $J$  con las coordenadas intermoleculares donde:

$$V_{sa} = \frac{[V(S = 0) + 3V(S = 1) + 5V(S = 2)]}{9} \quad [49]$$

$$J = \frac{[V(S = 0) - V(S = 1)]}{4} + \frac{[V(S = 1) - V(S = 2)]}{8} \quad [50]$$

Ambas magnitudes pueden expresarse como un desarrollo en armónicos esféricos, tal y como se plantea en la ec. [45], mientras que la parte radial puede obtenerse integrando la función calculada ( $V_{sa}$  o  $J$ ) sobre las variables angulares. Es necesario mencionar que la dependencia de  $J$  con la orientación puede ser cualitativamente descrita a través de la forma de los orbitales antienlazantes  $\pi_g^*$  de las moléculas que interactúan lo que es de esperarse dada la relación de  $J$  con el solapamiento de orbitales.

Para la mayoría de las orientaciones (incluyendo a H) el acoplamiento es antiferromagnético ( $J < 0$ ), mientras que para algunas (como la X) es ferromagnético ( $J > 0$ ). El solapamiento entre los orbitales moleculares de los monómeros, es esencial para describir correctamente el acoplamiento ferro o antiferromagnético. Si los orbitales de las capas abiertas son (cercanamente) ortogonales, como por ejemplo en la simetría X, entonces las integrales bielectrónicas de intercambio dominan y el acoplamiento es ferromagnético, aunque órdenes de magnitud menor a los casos en los que si hay solapamiento.

Desde un punto de vista experimental la constante de acoplamiento fue obtenida a través de espectroscopía IR,<sup>99</sup> a bajas temperaturas y altas presiones del oxígeno sólido, ajustando los datos experimentales a la ley exponencial. Determinaciones recientes de  $J$  se han realizado para este sistema, usando Teoría de Perturbaciones Adaptadas por simetría (SAPT, de sus siglas en inglés).<sup>100</sup> <sup>101</sup> Es preciso mencionar que en principio, SAPT puede entregar resultados muy precisos para las fuerzas intermoleculares, no obstante los mencionados estudios no incluyen efectos de segundo orden por lo que se muestran muy similares a los resultados de trabajos pioneros de Wormer y van der Avoird<sup>91, 98</sup> en el que utilizan teoría de perturbaciones de primer orden. De estudios teóricos en los que se publicaron los resultados a los que llamamos “híbridos”<sup>26, 27</sup> se conoce que no incluir correlación electrónica dinámica nos entrega valores menores de la constante de acoplamiento, siendo esto lo que se observa en las determinaciones SAPT. Otro trabajo en los que se reportan

valores de  $J$ , es el obtenido de simulaciones de dinámica molecular en el líquido<sup>15</sup> utilizando DFT. Comparaciones con este trabajo serán realizadas, por lo que es necesario mencionar que la metodología utilizada para obtener  $J$  en las simulaciones en el líquido<sup>15</sup> es indirecta y basada en parámetros de campos medios de fuerza determinados por comparación con susceptibilidades magnéticas uniformes. Finalmente, utilizan funcionales de gradiente generalizado, que no pueden representar adecuadamente las interacciones dispersivas que resultan ser la mayor componente atractiva en el dímero.

Por otro lado, si queremos obtener una representación más compacta de la SEP, proponemos un desarrollo de 4 términos de armónicos esféricos, siendo este el mínimo número de momentos que se necesitan para caracterizar las cuatro configuraciones básicas del dímero (Figura 3). Debido a que el  $O_2$  es una molécula homonuclear, sólo los momentos pares contribuyen a la suma representada por la ecuación [45].

$$V(R, \theta_a, \theta_b, \phi) = 4\pi\{V^{000}(R) + V^{202}(R)[Y_{20}^{20}(\theta_a, \theta_b, \phi) + Y_{02}^{20}(\theta_a, \theta_b, \phi)] + V^{220}(R)Y_{22}^{00}(\theta_a, \theta_b, \phi) + V^{222}(R)Y_{22}^{20}(\theta_a, \theta_b, \phi) + \dots\} \quad [51]$$

El primer término del desarrollo  $V^{000}$  representa la componente isotrópica de la interacción, mientras que los restantes términos describen la anisotropía.

Si tomamos valores apropiados de los tres ángulos considerados  $\theta_a, \theta_b$  y  $\phi$ , en la expresión explícita de los armónicos esféricos bipolares, entonces podemos obtener expresiones de potenciales de interacción en las cuatro configuraciones básicas:

$$\begin{aligned} V^H(R) &= V^{000}(R) - \sqrt{5}V^{202}(R) + \sqrt{5}V^{220}(R) + \frac{5}{\sqrt{14}}V^{222}(R) \\ V^X(R) &= V^{000}(R) - \sqrt{5}V^{202}(R) - \frac{\sqrt{5}}{2}V^{220}(R) - 2\frac{5}{\sqrt{14}}V^{222}(R) \\ V^T(R) &= V^{000}(R) + \frac{\sqrt{5}}{2}V^{202}(R) - \frac{\sqrt{5}}{2}V^{220}(R) + \frac{5}{\sqrt{14}}V^{222}(R) \\ V^L(R) &= V^{000}(R) + 2\sqrt{5}V^{202}(R) + \sqrt{5}V^{220}(R) - 2\frac{5}{\sqrt{14}}V^{222}(R) \end{aligned} \quad [52]$$

Podemos plantear un sistema ecuaciones, donde obtenemos:

$$\begin{aligned}
 V^{000} &= \frac{1}{9} [2V^H(R) + 2V^X(R) + 4V^T(R) + V^L(R)] \\
 V^{202} &= \frac{2}{9\sqrt{5}} [-V^H(R) - V^X(R) + V^T(R) + V^L(R)] \\
 V^{220} &= \frac{1}{9\sqrt{5}} [4V^H(R) - 2V^X(R) - 4V^T(R) + 2V^L(R)] \\
 V^{222} &= \frac{\sqrt{14}}{45} [V^H(R) - 2V^X(R) + 2V^T(R) - V^L(R)]
 \end{aligned}
 \tag{53}$$

De donde, una vez que se tienen los potenciales de interacción para las cuatro geometrías ( $V^H, V^T, V^X, V^L$ ), es posible obtener los coeficientes radiales efectivos ( $V^{000}, V^{202}, V^{220}, V^{222}$ ), permitiendo una representación global de la SEP.

Si queremos una representación más exacta del potencial, es necesario incluir más de cuatro términos en el desarrollo del potencial. Considerando esto, Koide y Kihara<sup>102</sup> desarrollaron un esquema en el que proporcionan una muy buena estimación del coeficiente isotrópico del potencial a través de una selección precisa de ciertas orientaciones del dímero (un total de 9), a las que llamaremos orientaciones KK (Ver Tabla 2) y que incluyen ya a nuestras cuatro conformaciones (H,T,X,L).

Posteriormente, este análisis fue extendido para el cálculo de otros coeficientes,<sup>103</sup> para el estado quintuplete del dímero. En este estudio<sup>103</sup> se demostró que los coeficientes  $V^{202}$  y  $V^{404}$  pueden ser obtenidos con el mismo nivel de precisión que el isotrópico, partiendo de las conformaciones KK y por comparación con estudios muy precisos en los que se obtuvo un conjunto de 29 coeficientes<sup>27</sup> del desarrollo de armónicos esféricos. Estos coeficientes “exactos” fueron también obtenidos para los estados singulete y triplete del dímero,<sup>25</sup> a nivel de los híbridos MRCI (29 coeficientes del desarrollo) e híbrido CASPT2 (27 coeficientes del desarrollo).

En estos estudios<sup>102, 103</sup> se demostró que las expresiones para los coeficientes  $V^{000}, V^{202}$  y  $V^{404}$  a partir de las conformaciones KK, son las recogidas en las ecs:

$$V^{000} = \frac{1}{25} \left( \frac{8}{9} V_H + \frac{16}{9} V_T + \frac{8}{9} V_X + \frac{4}{9} V_L + 4V_{zd} + 8V_{xd} + \frac{9}{4} V_{dd} + \frac{9}{2} V_{dd'} + \frac{9}{4} V_{dd''} \right) \quad [54]$$

$$V^{202} = \frac{1}{\sqrt{5}} \left( -\frac{8}{63} V_H + \frac{4}{315} V_T - \frac{8}{63} V_X + \frac{22}{315} V_L + \frac{13}{35} V_{zd} - \frac{16}{35} V_{xd} + \frac{9}{140} V_{dd} + \frac{9}{70} V_{dd'} + \frac{9}{140} V_{dd''} \right) \quad [55]$$

$$V^{404} = \frac{1}{25} \left( \frac{16}{21} V_H + \frac{32}{21} V_T + \frac{16}{21} V_X + \frac{8}{21} V_L + \frac{4}{7} V_{zd} + \frac{8}{7} V_{xd} - \frac{9}{7} V_{dd} - \frac{18}{7} V_{dd'} - \frac{9}{7} V_{dd''} \right) \quad [56]$$

**Tabla 2:** Parámetros geométricos de las conformaciones KK.

Notación	Parámetros geométricos ( $\theta_a; \theta_b; \phi$ )
<b>H</b>	$\frac{\pi}{2}; \frac{\pi}{2}; 0$
<b>T</b>	$0; \frac{\pi}{2}; 0$
<b>X</b>	$\frac{\pi}{2}; \frac{\pi}{2}; \frac{\pi}{2}$
<b>L</b>	$0; 0; 0$
<b>zd</b>	$0; \theta_0; 0$
<b>xd</b>	$\frac{\pi}{2}; \theta_0; \frac{\pi}{4}$
<b>dd</b>	$\theta_0; \theta_0; 0$
<b>dd'</b>	$\theta_0; \theta_0; \frac{\pi}{2}$
<b>dd''</b>	$\theta_0; \theta_0; \pi$

Serán estas expresiones las que utilizaremos en este estudio para el cálculo de los coeficientes  $V^{000}$ ,  $V^{202}$  y  $V^{404}$ .

### Métodos Híbridos

Por los aspectos anteriormente señalados, la construcción de una superficie de energía potencial para las tres multiplicidades de espín del dímero de oxígeno es un reto difícil de enfrentar, siendo limitado el número de estudios teóricos en sistemas de capa abierta.<sup>104</sup> Por esta razón, se reportaron para el caso del  $S = 2$ , los resultados a nivel RCCSD(T)<sup>27</sup> debido a que para esta

multiplicidad una función de onda monoreferencial es válida, mientras que para los casos de multiplicidades triplete y singlete se han llevado a cabo estudios a través de métodos multireferenciales<sup>94</sup> (MRCI y CASPT2) encontrándose que estos métodos no proveen el nivel de correlación necesario para describir con gran precisión a las fuerzas dispersivas existentes entre los  $O_2$  en el dímero. La principal componente atractiva de estos dímeros proviene de las fuerzas de dispersión que no pueden ser calculadas con precisión a través de métodos CI truncados o por aproximación CASPT2. El primero no es consistente de talla y comparado con CCSD(T) no recobra correlación electrónica a un alto nivel, mientras que CASPT2 sobreestima la dispersión debido al tratamiento desacoplado de las polarizabilidades monoméricas.<sup>49</sup>

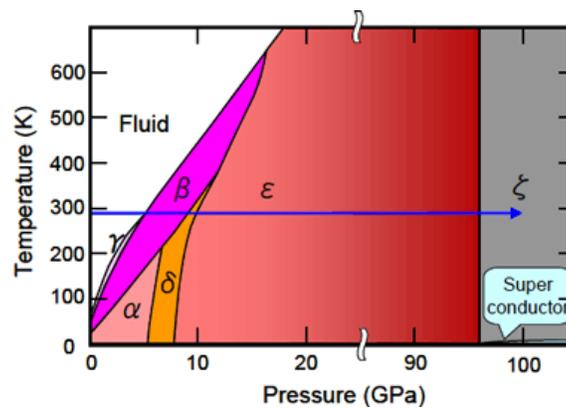
Por ello, se encuentran en la literatura propuestas de utilización de métodos híbridos<sup>26</sup> en los cuales se obtienen a los potenciales intermoleculares singlete y triplete del dímero combinando potenciales RCCSD(T) del quintuplete con las diferencias entre los potenciales singlete-quintuplete y triplete-quintuplete, mismas a nivel MRCI y CASPT2. Por lo tanto, el potencial para los estados singlete (S) y triplete (T) se expresa como  $V^{S;T} = V_{RCCSD(T)}^Q + \Delta_{multi}^{S;T-Q}$  donde  $\Delta_{multi}^{S;T-Q} = (V_{multi}^{S;T} - V_{multi}^Q)$ . La idea es que la dispersión es prácticamente la misma en todos los estados, al tomar la diferencia entre ellos este término se cancela, pero permanece incluida a través del estado quintuplete. A estos métodos híbridos, será a los que nos referiremos a posterior como híbrido-MRCI e híbrido-CASPT2. Adicionalmente, se planteó en este estudio, basados en cálculos del Funcional del par promediado (averaged coupled pair functional, ACPF por sus siglas en inglés) por los cuales mejoran los problemas de consistencia de talla con respecto a CI truncados<sup>26</sup>) que los híbridos MRCI y CASPT2 proveen un indicativo de los límites superiores e inferiores, respectivamente, de la energía de interacción del dímero, por lo que resultados más precisos debían de encontrarse en la región energética intermedia a los referidos híbridos MRCI y CASPT2. Esta observación es un aspecto al que retornaremos continuamente en nuestro estudio. Las funciones de base empleadas en estos estudios fueron la 5s4p3d2f ANO (atomic natural orbital) complementadas con unas funciones de mitad de enlace (mid-bond functions, bf) 3s3p2d1f situadas en medio del complejo.

Por estas razones, en el presente trabajo nos proponemos explorar otras opciones metodológicas a fin de establecer comparaciones con resultados reportados en la literatura.

## 1.7. Fase sólida

Una de las características que hace único al oxígeno es su comportamiento en la fase sólida, en la cual presenta características de sólido molecular, como es de esperar, pero también características magnéticas, siendo el único de los elementos que en fase sólida presentan una fase antiferromagnética aislante y estable en un intervalo amplio de presión y temperatura.

**Figura 4.** Diagrama de fases del oxígeno

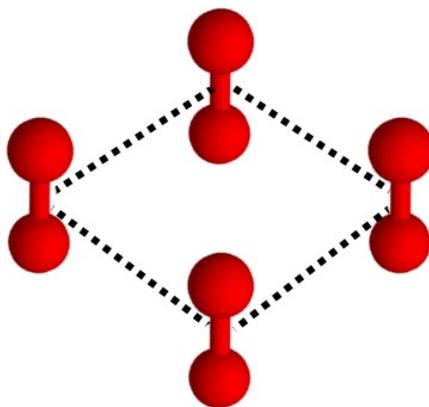


En estado sólido tiene tres fases a presión atmosférica y tres fases a altas presiones (Figura 4) las cuales experimentan cambios drásticos de color al pasar de unas a otras a medida que aumentamos la presión, y presentan comportamientos disimiles pasando de ser un aislante a un estado metálico. Todos estos fenómenos se encuentran estrechamente relacionados con la naturaleza de las fuerzas intermoleculares y los cambios que surgen en las mismas al cambiar parámetros como presión y temperatura.

Uno de los problemas más interesantes es la explicación de la estructura y propiedades ópticas de la fase épsilon, la cual es estable en un amplio intervalo de temperaturas y altas presiones que van desde los 10 a los 96 Gpa. Dicha fase fue descubierta en 1979 pero su estructura no fue determinada hasta el 2006.<sup>105</sup> De las particularidades de esta fase épsilon y que la hacen única y extremadamente interesante es precisamente el hecho de que en la misma desaparecen las propiedades magnéticas presentes en otras fases del oxígeno. Esta manifestación se conoce como colapso magnético y es consistente con un espín total igual a cero. Este colapso magnético ocurre simultáneamente con un colapso brusco de volumen, a diferencia del comportamiento en las fases anteriores las cuales experimentan una disminución paulatina del volumen a medida que aumenta

la presión. Finalmente la determinación de la estructura cristalina sugiere que la unidad básica de esta fase épsilon está compuesta por cuatro moléculas de  $O_2$  (Figura 5).<sup>105</sup> Esta estructura de tetrámeros es consecuente con la observación experimental de la reducción brusca del volumen al presentar distancias intermoleculares alrededor de 2.4 a 2.0 Å, apreciablemente más cortas que en fases antecesoras, cuyo valor límite no es menor a los 2.6 Å.

**Figura 5.** Estructura de tetrámeros característica de la fase épsilon del oxígeno



La mencionada estructura de tetrámeros, propuesta como unidad estructural de la fase épsilon, fue definitivamente confirmada, de forma simultánea, por dos estudios independientes de difracción de rayos X,<sup>18, 19</sup> concluyéndose que esta fase está compuesta por capas de agregados de  $(O_2)_4$  bien definidos. Se encontró que los mismos forman prismas, con los ejes de los  $O_2$  perpendiculares (o cercanos a la perpendicularidad) a la base (aproximadamente cuadrada) de un rombo. Gracias a estos estudios se dispone en la actualidad de los parámetros de la celda unitaria de la fase épsilon para un amplio intervalo de presiones.

Como evidencia de la complejidad de esta fase, se ha publicado un estudio reciente<sup>106</sup> en el que se propone que en el intervalo de presiones de los 8 a 96 GPa existan en realidad dos fases con muy similares estructuras entre sí, separadas por una transición de fase de primer orden cerca de los 20 GPa. Ambas fases son coherentes con el colapso magnético de la fase épsilon, pero presentando diferentes comportamientos en sus espines locales. En este estudio se plantea que a presiones menores a los 20 GPa las moléculas de oxígeno retienen su  $S = 1$  pero estableciendo correlaciones antiferromagnéticas a corto alcance. Posteriormente a presiones mayores a 20 GPa se propone que la identidad de cada  $O_2$  en su estado  $S = 1$  se ha perdido y se tienen tetrámeros con estructura

electrónica de capa cerrada. Estos resultados abren nuevamente el debate e interés sobre esta fase, motivando la realización de nuevos estudios a fin de elucidar la realidad sobre la misma.

Para el estudio de la unidad de tetrámetros de la fase  $\epsilon$  es necesario considerar que la misma, al estar formada por 4 moléculas de  $O_2$ , cada una con su estado triplete, se produce el acoplamiento entre estos, dando lugar a estados con valores de espín  $S = 4; 3; 2; 1$  y  $0$ , siendo este último el estado que describe al antiferromagnetismo en la fase  $\epsilon$ .

La existencia en los agregados del oxígeno de fuerzas intermoleculares débiles implica que sea difícil lograr una correcta descripción de estas a través de los métodos computacionales que en la actualidad se dispone. Esto es de interés particular en el caso de estudios en fases condensadas donde la gran mayoría de las veces se utilizan métodos de funcionales de la densidad. Aunque se han realizado avances significativos en la descripción de interacciones débiles permanece el problema de la cuasi-degeneración a distancias relevantes para la simulación de propiedades de las fases condensadas. La utilización de los métodos DFT fallan en representar apropiadamente la asíntota de disociación. Estos problemas se deben a la consideración de una referencia monodeterminantal en el tratamiento de DFT. Múltiples estudios se han desarrollado para este sistema, teniendo en cuenta las herramientas que brinda DFT, dentro de los que sobresale la realización de estudios DFT periódicos en el sólido.<sup>29</sup> En estos estudios, la metodología seguida no logra reproducir ciertos parámetros estructurales de la celda (como las distancias intra e inter-tetrámeros) en las regiones de las bajas presiones, en comparación a los resultados experimentales.<sup>18, 19</sup>

Por otro lado, estudios similares fueron realizados por los mismos autores, pero utilizando en este caso DFT no restringido<sup>21</sup> motivados por el tratamiento de esta metodología a las cuasidegeneraciones. Desafortunadamente los nuevos resultados presentaron mayores diferencias con el experimento que la variante restringida. Posteriormente, sobre la base de la explicación de nuestro estudio, retomaremos nuevamente este comentario.

Otro estudio, también necesario de mención, fue el realizado sobre este sistema partiendo de los potenciales híbridos abordados en epígrafes anteriores y con los que se han obtenido resultados favorables<sup>22</sup> en comparación con experimentos.<sup>18, 19</sup> En los mismos, se aplica un modelo simple para la energía de la fase  $\epsilon$  (más detalles se mencionan en la sección de Modelos y Métodos). Producto de este estudio fue posible reproducir con precisión a las distancias intra ( $d_m$ ) e

intercluster ( $D_m$ ) reforzando la idea de que un acoplamiento antiferromagnético es consistente con las propiedades de esta fase. Posteriormente comentaremos más a profundidad de este modelo, pues retomaremos su utilización empleando a nuestros potenciales no restringidos.

## Capítulo 2. Modelos y Métodos

### 2.1. Dímero de oxígeno

#### 2.1.1. Obtención del potencial de interacción del dímero de oxígeno.

Nos planteamos como sistema de estudio al dímero de oxígeno en cuatro conformaciones base (Figura 3, página 43). Su potencial de interacción fue calculado utilizando métodos de función de onda no restringidos. Estos cálculos no restringidos fueron realizados a través de la implementación antiferromagnética del programa Gaussian09.<sup>31</sup>

El esquema de acoplamiento antiferromagnético implementado en Gaussian, es un procedimiento escasamente utilizado en la literatura a pesar de su aparente simplicidad, al ser una generalización de la metodología no restringida para el caso del  $H_2$ . Las ventajas de su empleo radican en poder utilizar métodos que incluyen correlación electrónica a un alto nivel (como UCCSD(T)), tratar adecuadamente el problema de la disociación de enlaces y poder modelar estados cuasidegenerados. Sin embargo, una complejidad en este proceder es poder determinar el estado de espín que se alcanza con este “antiferromagnetic coupling”.

Los estudios teóricos que utilizan este procedimiento<sup>107</sup> y que hemos encontrado en la literatura, se limitan a referirse a dicho acoplamiento como tal, “antiferromagnetic coupling”, sin recaer en una asignación exacta del estado de espín al que se llega con este esquema. Coloquialmente en la literatura se emplea el término “antiferromagnético” para referirnos, en el contexto adecuado, a una aniquilación magnética. Este no es el caso del antiferromagnetic coupling de Gaussian, pues como veremos a continuación, el estado alcanzado no es el singulete que se esperaría.

En este procedimiento los orbitales iniciales del paso UHF son obtenidos en cálculos de fragmentos separados (uno para cada  $O_2$ ) que son posteriormente combinados en un solo conjunto y ortogonalizado. Esto está directamente relacionado con el tratamiento para describir de forma correcta la disociación de la molécula de  $H_2$  usando una función de onda UHF con orbitales iniciales localizados en cada átomo de H. Este tratamiento garantiza que se obtenga la solución energética más baja, misma que corresponde a la ruptura de simetría (BS) de la función de onda, con la consecuente contaminación de espín. No obstante, este tratamiento puede aplicarse a cualquier

sistema con estructura de capa abierta cuyo estado “antiferromagnético” se encuentre perfectamente definido al especificar la componente  $z$  del espín de cada electrón y donde el número total de electrones  $\alpha$  ( $S_z = 1/2$ ) sea igual al número total de electrones  $\beta$  ( $S_z = -1/2$ ). En nuestro caso, una de las moléculas de  $O_2$  tiene 9 electrones con espín  $\alpha$  y 7 electrones con espín  $\beta$ , mientras que en la otra molécula de  $O_2$  hay 7 electrones de espín  $\alpha$  y 9 electrones de espín  $\beta$ . El tratamiento para incluir la correlación electrónica se realiza con la metodología no restringida en forma estándar. En el acoplamiento ferromagnético ambos fragmentos (monómeros) tienen  $S_z = 1$ , mientras que en el acoplamiento antiferromagnético uno de los monómeros tiene  $S_z = +1$  y el otro  $S_z = -1$ . Demostraremos a continuación que los cálculos antiferromagnético (AF) y ferromagnético (F) por nosotros realizados correlacionan con la energía de los estados triplete y quintuplete, respectivamente, del dímero de oxígeno.

A fin de poder especificar a los estados de espín que se obtienen con los mencionados acoplamientos anti y ferromagnético entre las moléculas de oxígeno, es necesario primeramente tener en cuenta que estamos realizando un acoplamiento entre momentos magnéticos de espín, específicamente entre los dos estados tripletes pertenecientes a cada molécula de oxígeno. Por este motivo es necesario analizar a nuestro sistema según los esquemas acoplado-desacoplado entre momentos angulares.

### 2.1.2. Esquemas acoplado-desacoplado. Acoplamiento Antiferromagnético.

Al tener la molécula de oxígeno un estado triplete, cuando dos de ellas se aproximan se produce un acoplamiento entre los dos tripletes para formar el dímero, acoplamiento que puede ser representado por dos esquemas: el esquema acoplado [57] o el esquema desacoplado [58], pasando de uno a otro a través de los coeficientes de Clebsch-Gordan.

$$|SM\rangle \quad [57]$$

$$|s_a m_a, s_b m_b\rangle \quad [58]$$

donde  $s_a$  y  $s_b$  son los operadores de espín de los monómeros, y  $S = s_a + s_b$ , el espín electrónico total.  $M, m_a$  y  $m_b$  son los números correspondientes a las proyecciones de espín total e individuales, respectivamente. Para dos moléculas de oxígeno, cada una en su estado electrónico fundamental,  $s_a = s_b = 1$ , el estado del sistema compuesto tiene espín total  $S = 0, 1$  y  $2$ .

En nuestro caso (acoplamiento entre dos estados tripletes) la relación entre los esquemas acoplado y desacoplado es el representado en el conjunto de ecs. [59].

$$\begin{aligned}
 |2,2\rangle &= |1,1; 1,1\rangle \\
 |2,1\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} |1,1; 1,0\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}} |1,0; 1,1\rangle \\
 |2,0\rangle &= \frac{1}{\sqrt{6}} |1,1; 1, -1\rangle + \sqrt{\frac{2}{3}} |1,0; 1,0\rangle + \frac{1}{\sqrt{6}} |1, -1; 1,1\rangle \\
 |2, -1\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} |1, -1; 1,0\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}} |1,0; 1, -1\rangle \\
 |2, -2\rangle &= |1, -1; 1, -1\rangle
 \end{aligned}
 \tag{59}$$

$$\begin{aligned}
 |1,1\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} |1,1; 1,0\rangle - \frac{1}{\sqrt{2}} |1,0; 1,1\rangle \\
 |1,0\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} |1,1; 1, -1\rangle - \frac{1}{\sqrt{2}} |1, -1; 1,1\rangle \\
 |1, -1\rangle &= -\frac{1}{\sqrt{2}} |1, -1; 1,0\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}} |1,0; 1, -1\rangle
 \end{aligned}$$

$$|0,0\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}} |1,1; 1, -1\rangle - \frac{1}{\sqrt{3}} |1,0; 1,0\rangle + \frac{1}{\sqrt{3}} |1, -1; 1,1\rangle$$

Se puede establecer una analogía entre la representación desacoplada y los cálculos no restringidos realizados en Gaussian, donde en estos últimos se localizan funciones de base en los fragmentos y se asignan valores para la proyección de cada uno ( $m_a, m_b$ ).

Para ganar claridad en este aspecto es necesario mencionar que ambos cálculos de Gaussian, el ferro y el antiferromagnético, demandan que se incluya en el archivo de entrada información respecto a los espines individuales de cada molécula, así como también del complejo, en forma de sus multiplicidades correspondientes ( $2S + 1$ ).

Queda la especificación del cálculo ferromagnético de la siguiente forma: 5 3 3; y para el antiferromagnético 1 3 -3, siendo el primer valor el referente al complejo, y los dos restantes los pertenecientes a cada molécula de oxígeno en el dímero. El signo (-) de uno de estos oxígenos individuales tiene un significado especial en los cálculos de Gaussian en este contexto, implicando

que en uno de los fragmentos el par de electrones desapareados, se vuelven espines  $\beta$ , de ahí el acoplamiento antiferromagnético.

Un análisis de los archivos de salida nos indica que los espines individuales, de cada  $O_2$ , quedan perfectamente especificados en tripletes ( $S^2 = 2.0492$ ) para ambos cálculos, anti y ferromagnético. El espín total del cálculo Ferromagnético permanece como el quintuplete esperable ( $S^2 = 6.0984$ ) existiendo no obstante incertidumbre respecto al valor final del acoplamiento en el complejo del cálculo antiferromagnético, análogo al esquema desacoplado.

A fin de elucidar el estado de espín total al que se llega con el cálculo antiferromagnético, procedemos a construir la matriz del potencial en la representación desacoplada. Para ello partimos de las ecs. [59], de cuyos coeficientes construimos a la matriz  $A$ , para estados desacoplados dispuestos en el orden del vector de la ec. [60]. Para este cambio de base se hace uso de las propiedades de las matrices unitarias y se parte de la matriz del potencial en la base acoplada (ec. [61]), siendo esta una matriz diagonal donde cada elemento de dicha diagonal es el potencial para las distintas multiplicidades de espín. Queda de esta forma la representación del potencial en la base desacoplada ec. [62], siendo esta una matriz diagonal por bloques con elementos  $M = m_a + m_b$ .

$$\begin{bmatrix} |1,1; 1, -1\rangle \\ |1,0; 1,0\rangle \\ |1, -1; 1,1\rangle \\ |1,1; 1,0\rangle \\ |1,0; 1,1\rangle \\ |1,0; 1, -1\rangle \\ |1, -1; 1,0\rangle \\ |1,1; 1,1\rangle \\ |1, -1; 1, -1\rangle \end{bmatrix} \quad [60]$$

$$V_{acoplada} = \begin{bmatrix} V_{|0,0\rangle} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & V_{|1,1\rangle} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & V_{|1,0\rangle} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & V_{|1,-1\rangle} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & V_{|2,2\rangle} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & V_{|2,1\rangle} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & V_{|2,0\rangle} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & V_{|2,-1\rangle} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & V_{|2,-2\rangle} \end{bmatrix} \quad [61]$$

$$A^T V_{\text{acoptada}} A = \begin{bmatrix}
 \left(\frac{1}{3}V_{(0,0)} + \frac{1}{2}V_{(1,0)} + \frac{1}{6}V_{(2,0)}\right) & \left(-\frac{1}{3}V_{(0,0)} + \frac{1}{3}V_{(2,0)}\right) & \left(\frac{1}{3}V_{(0,0)} - \frac{1}{2}V_{(1,0)} + \frac{1}{6}V_{(2,0)}\right) & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 \left(-\frac{1}{3}V_{(0,0)} + \frac{1}{3}V_{(2,0)}\right) & \left(\frac{1}{3}V_{(0,0)} + \frac{2}{3}V_{(2,0)}\right) & \left(-\frac{1}{3}V_{(0,0)} + \frac{1}{3}V_{(2,0)}\right) & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 \left(\frac{1}{3}V_{(0,0)} - \frac{1}{2}V_{(1,0)} + \frac{1}{6}V_{(2,0)}\right) & \left(-\frac{1}{3}V_{(0,0)} + \frac{1}{3}V_{(2,0)}\right) & \left(\frac{1}{3}V_{(0,0)} + \frac{1}{2}V_{(1,0)} + \frac{1}{6}V_{(2,0)}\right) & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & \left(\frac{1}{2}V_{(1,1)} + \frac{1}{2}V_{(2,1)}\right) & \left(-\frac{1}{2}V_{(1,1)} + \frac{1}{2}V_{(2,1)}\right) & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & \left(-\frac{1}{2}V_{(1,1)} + \frac{1}{2}V_{(2,1)}\right) & \left(\frac{1}{2}V_{(1,1)} + \frac{1}{2}V_{(2,1)}\right) & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \left(\frac{1}{2}V_{(1,-1)} + \frac{1}{2}V_{(2,-1)}\right) & \left(-\frac{1}{2}V_{(1,-1)} + \frac{1}{2}V_{(2,-1)}\right) & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \left(-\frac{1}{2}V_{(1,-1)} + \frac{1}{2}V_{(2,-1)}\right) & \left(\frac{1}{2}V_{(1,-1)} + \frac{1}{2}V_{(2,-1)}\right) & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & (V_{(2,2)}) & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & (V_{(2,-2)})
 \end{bmatrix} \quad [62]$$

Observamos que, excepto para los elementos de matriz entre  $(m_a, m_b) = (+1, +1)$  o  $(m_a, m_b) = (-1, -1)$ , cuyas energías son idénticas al potencial del estado quintuplete  $S = 2$ , los valores esperados de la energía para los restantes estados desacoplados, se muestran como una combinación lineal de las energías de los  $V_{|S,M\rangle}$ .

Utilizando las expresiones de los distintos estados de espín [ec. 35] en la representación de Heisenberg dentro de la matriz de potencial en la base desacoplada [ec.62], queda: [ec.63].

$$A^T H A = \begin{bmatrix}
 V_{sa} + 2J & -2J & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 -2J & V_{sa} & -2J & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & -2J & V_{sa} + 2J & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & V_{sa} & -2J & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & -2J & V_{sa} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & V_{sa} & -2J & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -2J & V_{sa} & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & V_{sa} - 2J & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & V_{sa} - 2J & 0
 \end{bmatrix} \quad [63]$$

Notemos, a partir del análisis de la matriz de la ec. [63] que los valores esperados de la energía para los estados  $|s_a m_a, s_b m_b\rangle = |1, \pm 1, 1, \mp 1\rangle$ , se convierten en

$$\langle 1, \pm 1, 1, \mp 1 | \mathcal{H}_{int} | 1, \pm 1, 1, \mp 1 \rangle = V_{sa} + 2J \quad [64]$$

Idénticas a la energía del estado triplete  $V_{|S=1\rangle}$ , siendo el  $\mathcal{H}_{int}$  el hamiltoniano de la interacción.

Concluyendo, sólo los valores esperados del potencial para los estados  $|s_a m_a, s_b m_b\rangle = |1, \pm 1, 1, \mp 1\rangle$  y el  $|s_a m_a, s_b m_b\rangle = |1, \pm 1, 1, \pm 1\rangle$ , corresponden a las energías del triplete  $V_{|S=1\rangle}$  y quintuplete  $V_{|S=2\rangle}$ , respectivamente.

Adicionalmente, un análisis del archivo de salida del cálculo antiferromagnético, nos entrega un valor de  $S^2 = S(S + 1) = 2.0984$ , correspondiendo mayormente a un estado triplete  $S = 1$  del complejo, en concordancia con el análisis anterior, aunque presentando no obstante un pequeño grado de contaminación de espín.

Por estos motivos podemos plantear que el estado obtenido a través del esquema de acoplamiento antiferromagnético implementado en Gaussian, correlaciona con la energía del estado triplete para el dímero de oxígeno, y se llega a esta conclusión tanto a través del análisis del archivo de salida Gaussian como a través de la representación de Heisenberg.

De esta forma, es posible calcular a un ato nivel (por ej. UCCSD(T)) a los estados de espín que correlacionan con la energía de los estados triplete y quintuplete del dímero de oxígeno.

### **¿Cómo obtenemos al estado singulete?**

Debido a que el mismo no es posible obtenerlo de forma directa a través de la metodología por nosotros empleada, es necesario utilizar a la aproximación de Heisenberg, empleando un  $V_{sa}$  (ec [65]) y una  $J$  (ec [66]) y partiendo de la energía de los estados triplete y quintuplete obtenidas a nivel de los métodos no restringidos. Sustituyendo estos parámetros ( $V_{sa}$  y  $J$ ) en la ec. [48], obtenemos la energía del estado singulete.

$$V_{sa} = \frac{[V_{|S=1\rangle} + V_{|S=2\rangle}]}{2} \quad [65]$$

$$J = \frac{[V_{|S=1\rangle} - V_{|S=2\rangle}]}{4}. \quad [66]$$

La precisión y confiabilidad de este procedimiento (a través de la aproximación de Heisenberg) fue probada de la siguiente forma: fue implementado el mismo procedimiento que el anteriormente descrito, pero en esta ocasión a nivel de los métodos híbridos. Fue calculado por

ende la energía del estado singulete, partiendo de la energía de los estados triplete y quintuplete (obtenidas a nivel de los híbridos) y empleando las ecs [65-66] y [48]. Fueron posteriormente comparadas las energías del estado singulete calculada con la aproximación de Heisenberg (a nivel de los híbridos) y la obtenida por un cálculo directo. Los errores porcentuales entre ambos estimados fueron obtenidos. Se consideró como buena aproximación aquellos puntos cuyos errores porcentuales fueran menores al 10%.

Es necesario destacar que este procedimiento se realizó para cada una de las conformaciones analizadas para el dímero de oxígeno.

Finalmente, debido al fuerte carácter multireferencial del sistema, hemos obtenido los valores del indicador  $T1^{41,42}$  para el estado AF en las regiones del mínimo de potencial, así como en la pared repulsiva.

Por otro lado, es necesario mencionar que el análisis realizado para el dímero de oxígeno, con su acoplamiento entre los dos tripletes individuales, se puede extender también para el análisis de otros sistemas. En especial, el acoplamiento entre espines  $\frac{1}{2}$  es de gran relevancia debido a la fuerte presencia de radicales libres en la atmósfera y en una gran cantidad de procesos químicos. En el Anexo 1 realizamos el análisis de los acoplamientos anti y ferromagnético para la interacción entre dos espines  $\frac{1}{2}$ , mostrando a cuáles estados de espín corresponden las energías obtenidas mediante estos procedimientos.

#### Especificaciones del cálculo para el $O_2-O_2$

El potencial de interacción del dímero de oxígeno fue calculado para los estados  $S = 1$  y  $S = 2$  para las 9 conformaciones KK, que incluye a las cuatro conformaciones base del dímero de oxígeno (Figura 3 y Tabla 2), haciendo uso de cálculos a distintos niveles (UMP2, UMP3, UMP4) y a nivel UCCSD(T) con bases aug-cc-pVDZ, aug-cc-pVTZ y aug-cc-pVQZ, y variando la distancia R entre los puntos medios de los oxígenos desde 2.5 Å hasta 5 Å, en pasos de 0.1 Å. Estos cálculos no restringidos, como hemos mencionado, fueron realizados a través de la implementación antiferromagnética del programa Gaussian09.

El error de superposición de base fue eliminado haciendo uso del procedimiento counterpoise implementado en Gaussian09.

Las energías de interacción extrapoladas a base infinita fueron calculadas, a partir de los resultados entregados por Gaussian, para dos bases de Dunning consecutivas, obteniéndose las correspondientes energías de interacción extrapoladas para los pares aug-cc-pVDZ/aug-cc-pVTZ(DT) y aug-cc-pVTZ/aug-cc-pVQZ(TQ). Dicha extrapolación de base fue realizada haciendo uso de la ec. [40] para dos bases de Dunning consecutivas (de la AVDZ a la AVQZ) obteniéndose un sistema de dos ecuaciones con dos incógnitas, de la cual se obtiene  $c$  y  $E_{corr}(\infty)$ , ecs. [67] y [68].

$$c = \frac{E_{corr}(X_2) - E_{corr}(X_1)}{\frac{1}{X_2^3} - \frac{1}{X_1^3}} \quad [67]$$

$$E_{corr}(\infty) = E_{corr}(X_1) - \frac{c}{X_1^3} \quad [68]$$

Nuestro mejor estimado de la  $E_{corr}(\infty)$  fue obtenido por extrapolación de las bases AVTZ/AVQZ, con la que se obtienen resultados cercanos al CBS, por lo que a posterior nos referiremos a esta extrapolación T/Q como CBS.

A fin de poder obtener los valores del indicador T1, se realizaron cálculos de las mismas características descritas a nivel UCCSD, para las 4 conformaciones bases del dímero de oxígeno, así como para las conformaciones KK, en los estados ferro y antiferromagnético.

Por otro lado, se realizaron cálculos DFT no restringidos, para el dímero de oxígeno en sus estados AF y F, en la conformación H. La realización de estos cálculos está motivada a fin de establecer comparaciones con trabajos teóricos previos,<sup>21</sup> a los que ya hemos hecho mención anteriormente, los mismos están basados en estudios periódicos en el sólido, en los que se emplean funcionales no restringidos. En nuestro caso, la descripción a nivel DFT comienza desde el dímero de oxígeno. Los funcionales utilizados fueron: UM062X, UPBE, UB3LYP y UPBE0, con base AVQZ, a los que se les eliminó el error de superposición de base, según el procedimiento counterpoise anteriormente descrito. La “U” que antecede a cada funcional denota que estamos utilizando una metodología unrestricted. La malla de integración utilizada fue superior al que presenta por default el programa Gaussian, utilizando en nuestro caso el denominado SuperFineGrid (SFG) correspondiente a una

mallado de 250,974 para los átomos en la segunda fila y posteriores, correspondiendo el 250 a las capas radiales y el 974 a los puntos angulares.

## 2.2. Fase épsilon.

El estudio que desarrollamos sobre la fase épsilon puede ser comprendido de una forma más clara, si lo dividimos en cuatro pasos consecutivos, y que expondremos a continuación:

### 2.2.1. Estudio del papel de la interacción de muchos cuerpos.

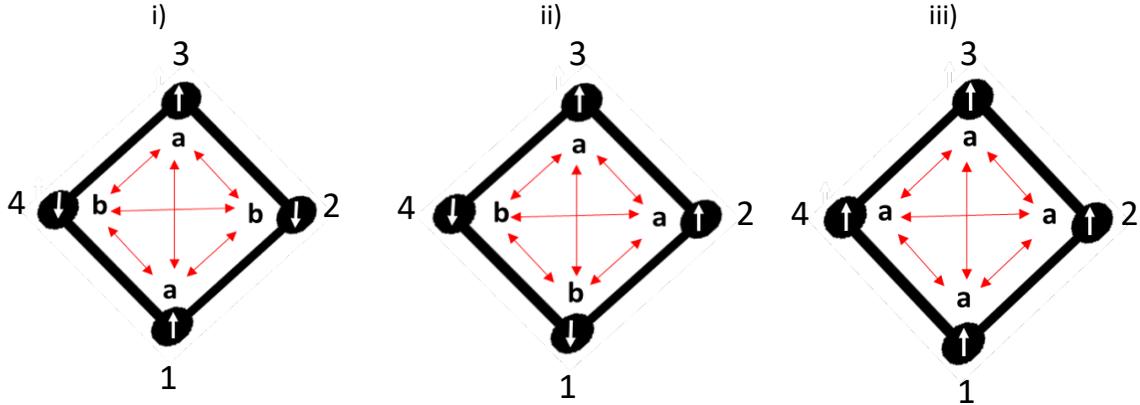
Debido al aumento al doble del tamaño del sistema, del dímero de oxígeno al tetrámero, no es posible realizar para este último, cálculos de función de onda de la misma calidad que para el dímero (UCCSD(T)-CBS). Con el poder de cálculo del que disponemos es posible, no obstante, calcular los potenciales de interacción del tetrámero a menores niveles: UCCSD(T)-AVDZ y UMP2-AVTZ

Una alternativa al problema que se introduce por el aumento del tamaño del sistema consiste en aplicar un modelo de interacción por pares (partiendo del dímero) y analizar el papel que juega la interacción de muchos cuerpos en la reproducción de los potenciales del tetrámero. De obtener resultados favorables es posible entonces, partiendo de los resultados del dímero (UCCSD(T)-CBS) obtener sus semejantes para el tetrámero.

Se realiza entonces una comparación entre el potencial intermolecular del tetrámero y el obtenido aplicando la interacción por pares ( $O_2 - O_2$ ) al mismo nivel de cálculo, que se encuentre disponible para ambos sistemas.

Estos cálculos de la supermolécula se realizaron, igual que para el dímero, con el programa Gaussian09, a través de su herramienta de antiferromagnetic coupling. En el caso del tetrámero, a efectos de la especificación del cálculo, son posibles tres diferentes combinaciones de espines para este sistema: Antiferromagnetic **AF abab**, alternando los espines individuales entre las cuatro moléculas que conforman al tetrámero: +1 -1 +1 -1 (Figura 6 i); **AF aabb**, diferenciándola de la anterior por la disposición entre sus espines individuales: +1 +1 -1 -1 (Figura 6 ii); y Ferromagnetic **F aaaa** donde los espines individuales se disponen de forma que tengamos la máxima multiplicidad: +1 +1 +1 +1 (Figura 6 iii).

**Figura 6.** Modelo de interacción por pares en el tetrámero de oxígeno. Cada círculo negro representa una molécula de  $O_2$  perpendicular al plano de esta superficie. i) acoplamiento AF abab ii) acoplamiento AF Paralelo aabb iii) acoplamiento F aaaa



El modelo de interacción por pares, estableciendo todas las combinaciones posibles entre pares de moléculas, se resume en las ecuaciones [69-71] para los tres cálculos supermoleculares realizados. Basándonos en los acoplamientos de espín del dímero: combinación entre dos moléculas con el mismo valor de proyección de espín correlacionan al quintuplete ( $S = 2$ ), mientras que acoplamiento de dos moléculas de oxígeno con valores alfa y beta en sus espines, correlacionan al triplete ( $S = 1$ ).

$$\text{AF abab} \quad V_{superm} = 4V_t(\text{lado}) + V_q(\text{diagonal}) + V_q(\text{diagonal}) \quad [69]$$

$$\text{AF aabb} \quad V_{superm} = 2V_q(\text{lado}) + 2V_t(\text{lado}) + 2V_t(\text{diagonal}) \quad [70]$$

$$\text{F aaaa} \quad V_{superm} = 4V_q(\text{lado}) + 2V_q(\text{diagonal}) \quad [71]$$

### 2.2.2. Valor esperado de espín en el cálculo antiferromagnético para el $(O_2)_4$

Es necesario aclarar que del mismo modo que el cálculo antiferromagnético para el dímero no nos entrega un estado singulete, sino más bien uno triplete con una pequeña contaminación de espín, de modo semejante ocurre para el caso del tetrámero. En las dos variantes AF calculadas para el  $(O_2)_4$ , se obtiene del archivo de salida un  $S^2 = 4.1947$  muy distante del  $S = 0$  necesario

de modelar debido a que es el presente en la fase épsilon, y aún más, este valor de  $S^2 = 4.1947$  es difícilmente identificable con un estado de espín determinado, mostrando una alta contaminación de espín. Por otro lado, y de forma también semejante a lo que ocurre para el estado de máxima multiplicidad del dímero, el cálculo Ferromagnético del  $(O_2)_4$  corresponde con el estado nonete  $S = 4$  esperable, mostrándose en el cálculo de Gaussian un valor de  $S^2 = 20.1947$  con sólo una ligera contaminación.

Los valores de espín obtenidos como resultado de los cálculos antiferromagnetic de Gaussian, son respaldados por el análisis que realizaremos a continuación para el  $(O_2)_4$ , en el que partiremos de la combinación abab (Figura 6 i)).

Para la combinación abab, el estado puede ser descrito como:  $|1,1,1,1; 1, -1,1, -1\rangle$  utilizando la notación  $|s_1, s_2, s_3, s_4; m_1, m_2, m_3, m_4\rangle$ .

Se quiere conocer el valor de  $\hat{S}^2$ , para el cual nos auxiliamos de la siguiente relación:

$$\begin{aligned} \hat{S}^2 &= (\hat{s}_1 + \hat{s}_2 + \hat{s}_3 + \hat{s}_4)^2 \\ &= \hat{s}_1^2 + \hat{s}_2^2 + \hat{s}_3^2 + \hat{s}_4^2 + 2(\hat{s}_1\hat{s}_2 + \hat{s}_1\hat{s}_3 + \hat{s}_1\hat{s}_4 + \hat{s}_2\hat{s}_3 + \hat{s}_2\hat{s}_4 + \hat{s}_3\hat{s}_4) \end{aligned} \quad [72]$$

A fin de evaluar  $\langle s_1, s_2, s_3, s_4; m_1, m_2, m_3, m_4 | \hat{S}^2 | s_1, s_2, s_3, s_4; m_1, m_2, m_3, m_4 \rangle$  utilizamos la ec.[72], quedando:

$$\begin{aligned} &\langle s_1, s_2, s_3, s_4; m_1, m_2, m_3, m_4 | \hat{S}^2 | s_1, s_2, s_3, s_4; m_1, m_2, m_3, m_4 \rangle \\ &= \langle s_1 m_1 | \hat{s}_1^2 | s_1 m_1 \rangle + \langle s_2 m_2 | \hat{s}_2^2 | s_2 m_2 \rangle + \langle s_3 m_3 | \hat{s}_3^2 | s_3 m_3 \rangle + \langle s_4 m_4 | \hat{s}_4^2 | s_4 m_4 \rangle \\ &\quad + 2(\langle s_1, s_2, m_1, m_2 | \hat{s}_1 \hat{s}_2 | s_1, s_2, m_1, m_2 \rangle \\ &\quad + \langle s_1, s_3, m_1, m_3 | \hat{s}_1 \hat{s}_3 | s_1, s_3, m_1, m_3 \rangle \\ &\quad + \langle s_1, s_4, m_1, m_4 | \hat{s}_1 \hat{s}_4 | s_1, s_4, m_1, m_4 \rangle \\ &\quad + \langle s_2, s_3, m_2, m_3 | \hat{s}_2 \hat{s}_3 | s_2, s_3, m_2, m_3 \rangle \\ &\quad + \langle s_2, s_4, m_2, m_4 | \hat{s}_2 \hat{s}_4 | s_2, s_4, m_2, m_4 \rangle \\ &\quad + \langle s_3, s_4, m_3, m_4 | \hat{s}_3 \hat{s}_4 | s_3, s_4, m_3, m_4 \rangle) \end{aligned} \quad [73]$$

Donde:

$$\langle s_1 m_1 | \hat{s}_1^2 | s_1 m_1 \rangle = \langle s_2 m_2 | \hat{s}_2^2 | s_2 m_2 \rangle = \langle s_3 m_3 | \hat{s}_3^2 | s_3 m_3 \rangle = \langle s_4 m_4 | \hat{s}_4^2 | s_4 m_4 \rangle = 2 \quad [74]$$

Por lo que resta por evaluar los elementos  $2\langle s_i, s_j, m_i, m_j | \hat{s}_i \hat{s}_j | s_i, s_j, m_i, m_j \rangle$

Dado que:

$$\hat{s}_{ij}^2 = \hat{s}_i^2 + \hat{s}_j^2 + 2\hat{s}_i\hat{s}_j \quad [75]$$

$$2\hat{s}_i\hat{s}_j = \hat{s}_{ij}^2 - (\hat{s}_i^2 + \hat{s}_j^2) \quad [76]$$

Utilizando la ec.[76] y tomando en cuenta que en la interacción entre dos moléculas de  $O_2$  con espines paralelos  $\hat{s}_i\hat{s}_j = \frac{6-2-2}{2} = 1$ , mientras que en el caso de espines antiparalelos  $\hat{s}_i\hat{s}_j = \frac{2-2-2}{2} = -1$ .

De esta forma la evaluación de  $\langle s_1, s_2, s_3, s_4; m_1, m_2, m_3, m_4 | \hat{S}^2 | s_1, s_2, s_3, s_4; m_1, m_2, m_3, m_4 \rangle$  queda:

$$\begin{aligned} \langle s_1, s_2, s_3, s_4; m_1, m_2, m_3, m_4 | \hat{S}^2 | s_1, s_2, s_3, s_4; m_1, m_2, m_3, m_4 \rangle \\ = 2 + 2 + 2 + 2 + 2(-1 + 1 - 1 - 1 + 1 - 1) = 4 \end{aligned} \quad [77]$$

Siendo 4 el valor esperado del  $S^2$  para la supermolécula  $(O_2)_4$  en su combinación abab, utilizando la representación desacoplada. Un análisis análogo es posible realizar para la combinación aabb, obteniéndose el mismo resultado. Como observamos, el valor esperado del  $S^2$  según el análisis planteado, corresponde con el valor de  $S^2$  obtenido del cálculo de Gaussian, presentando este último, no obstante, un pequeño grado de contaminación de espín adicional ( $S^2 = 4.1947$ ).

### 2.2.3. Obtención del singulete más bajo para el $(O_2)_4$

Como recién mencionamos, al igual que para el dímero los resultados obtenidos para el tetrámero a través de la herramienta antiferromagnetic coupling de Gaussian, no corresponden a un estado de espín puro. Debido al colapso magnético característico de la fase épsilon, es necesario modelar de forma adecuada al estado singulete del tetrámero de oxígeno. Para obtener al estado singulete del  $(O_2)_4$ , realizamos un análisis similar al desarrollado en el dímero, a través de las bases acoplada-desacoplada. Para ello, construimos la matriz del operador  $\hat{S}^2$  en la base desacoplada, siguiendo un procedimiento similar al del operador  $\hat{H}$ .

Para estos efectos debemos partir de que el sistema  $(O_2)_4$ , al estar compuesto por 4 moléculas de oxígeno con sus tripletes individuales ( $s_1 = s_2 = s_3 = s_4 = 1$ ), permite según las reglas de

Clebsch-Gordan acoplamiento de espín con valores  $S = 4; 3; 2; 1$  y  $0$ . Un sistema de estas características permite construir  $3^4$  estados en las bases acoplada o desacoplada. Debido al tamaño de la matriz que se genera para este número de estados y para hacer más fácil su manejo, tomamos en consideración el hecho de que la componente  $M_s = 0$  se encuentra presente en todas las multiplicidades de espín. Debido a esto, la construcción y correspondiente diagonalización de la matriz de los estados de componente  $M_s = 0$ , es suficiente para obtener al estado singulete más bajo.

Construimos de esta forma a los 19 estados desacoplados del  $(O_2)_4$  consistentes con  $M_s = 0$ , empleando la notación  $|m_{s1}, m_{s2}, m_{s3}, m_{s4}\rangle$ , obviando en cada caso a los  $s_{1;2;3;4} = 1$  por simplicidad de notación. Puntualicemos que representar al estado  $|1; 1; -1; -1\rangle$  es en nuestra notación equivalente a  $|1,1; 1,1; 1, -1; 1, -1\rangle$ .

$$\begin{array}{ll}
 |1; 1; -1; -1\rangle & |0; -1; 0; 1\rangle \\
 |1; 0; -1; 0\rangle & |0; -1; 1; 0\rangle \\
 |1; 0; 0; -1\rangle & |-1; -1; 1; 1\rangle \\
 |1; -1; -1; 1\rangle & |-1; 0; 1; 0\rangle \\
 |1; -1; 1; -1\rangle & |-1; 0; 0; 1\rangle \\
 |1; -1; 0; 0\rangle & |-1; 1; 1; -1\rangle \\
 |0; 1; 0; -1\rangle & |-1; 1; -1; 1\rangle \\
 |0; 1; -1; 0\rangle & |-1; 1; 0; 0\rangle \\
 |0; 0; 1; -1\rangle & |0; 0; 0; 0\rangle \\
 & |0; 0; -1; 1\rangle
 \end{array} \quad [78]$$

Procedemos entonces a evaluar al potencial  $V(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \vec{x}_3, \vec{x}_4)$  utilizando como aproximación al hamiltoniano de Heisenberg, y por ende aproximando a una interacción por pares.

$$\begin{aligned}
 V(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \vec{x}_3, \vec{x}_4) = & (V_{sa_{12}} + V_{sa_{13}} + V_{sa_{14}} + V_{sa_{23}} + V_{sa_{24}} + V_{sa_{34}}) \\
 & - 2(J_{12}s_1s_2 + J_{13}s_1s_3 + J_{14}s_1s_4 + J_{23}s_2s_3 + J_{24}s_2s_4 + J_{34}s_3s_4)
 \end{aligned} \quad [79]$$

Es necesario diferenciar dentro de esta aproximación por pares, si las interacciones son a lo largo del lado del tetrámero o de la diagonal (Ver Figura 7). Interacciones a distancias correspondientes al lado del tetrámero se producirán entre los pares de moléculas  $i-j$ : 1-2; 2-3; 3-4; 4-1; mientras que interacciones de la diagonal serán entre las moléculas 1-3 y 2-4.

Teniendo en cuenta la expresión del hamiltoniano de Heisenberg (ec [47]) procedemos a evaluar los elementos  $\langle m_{s1}, m_{s2}, m_{s3}, m_{s4} | V | m'_{s1}, m'_{s2}, m'_{s3}, m'_{s4} \rangle$  pudiendo simplificarse considerablemente al usar las propiedades de ortonormalidad de la base:

- Si  $|m_{s1}, m_{s2}, m_{s3}, m_{s4}\rangle$  y  $|m'_{s1}, m'_{s2}, m'_{s3}, m'_{s4}\rangle$  difieren en 3 ó 4 valores de  $m_s$ , entonces  $\langle m_{s1}, m_{s2}, m_{s3}, m_{s4} | V | m'_{s1}, m'_{s2}, m'_{s3}, m'_{s4} \rangle = 0$ .
- Si  $|m_{s1}, m_{s2}, m_{s3}, m_{s4}\rangle$  y  $|m'_{s1}, m'_{s2}, m'_{s3}, m'_{s4}\rangle$  difieren en 2 valores de  $m_s$ , la evaluación queda:

$$\begin{aligned} & \langle m_{s1}, m_{s2}, m_{s3}, m_{s4} | V | m'_{s1}, m'_{s2}, m'_{s3}, m'_{s4} \rangle \\ & = V_{sa\ ij} - \frac{J_{m_{si}m_{sj}}}{2} [\langle m_{si}, m_{sj} | S_{ij}^2 | m'_{si}, m'_{sj} \rangle] \end{aligned}$$

Donde:  $m_{si}, m_{sj}$  son los elementos que difieren de  $m'_{si}, m'_{sj}$  respectivamente.

- No hay elementos de la base que difieran en sólo un elemento, debido a la restricción de  $\sum m_{si} = 0$
- Elementos diagonales

$$\begin{aligned} \langle m_{s1}, m_{s2}, m_{s3}, m_{s4} | V | m_{s1}, m_{s2}, m_{s3}, m_{s4} \rangle & = V_{sa\ L} - \frac{J_{12\ L}}{2} [\langle m_1, m_2 | S_{12}^2 | m_1, m_2 \rangle - 4] \\ & + V_{sa\ D} - \frac{J_{13\ D}}{2} [\langle m_1, m_3 | S_{13}^2 | m_1, m_3 \rangle - 4] + V_{sa\ L} - \frac{J_{14\ L}}{2} [\langle m_1, m_4 | S_{14}^2 | m_1, m_4 \rangle - 4] \\ & + V_{sa\ L} - \frac{J_{23\ L}}{2} [\langle m_2, m_3 | S_{23}^2 | m_2, m_3 \rangle - 4] + V_{sa\ D} - \frac{J_{24\ D}}{2} [\langle m_2, m_4 | S_{24}^2 | m_2, m_4 \rangle - 4] \\ & + V_{sa\ L} - \frac{J_{34\ L}}{2} [\langle m_3, m_4 | S_{34}^2 | m_3, m_4 \rangle - 4] \end{aligned}$$

La demostración de estas relaciones se recoge para algunos casos específicos en el Anexo 2.

El problema queda reducido a la evaluación de los elementos  $\langle m_{si}, m_{sj} | S_{ij}^2 | m'_{si}, m'_{sj} \rangle$ , partiendo de la información de  $J$  y  $V_{sa}$ , para el lado y la diagonal del tetrámero. Nos resta la evaluación de los elementos  $S_{ij}^2$ .

Teniendo en cuenta que  $S^2 |S; M_s\rangle = S(S+1) |S; M_s\rangle$ , por lo que  $S^2 = 0; 2$  y  $6$  para los estados acoplados  $|0; 0\rangle, |1; 0\rangle$  y  $|2; 0\rangle$  respectivamente, y que construimos a las matrices correspondientes partiendo de los estados desacoplados dispuestos en el orden del vector de la ec [80]:

$$\begin{bmatrix} |1,1; 1,1\rangle \\ |1,1; 1,0\rangle \\ |1,1; 1,-1\rangle \\ |1,0; 1,1\rangle \\ |1,0; 1,0\rangle \\ |1,0; 1,-1\rangle \\ |1,-1; 1,1\rangle \\ |1,-1; 1,0\rangle \\ |1,-1; 1,-1\rangle \end{bmatrix} \quad [80]$$

Procedemos a construir la matriz de  $S^2$  en la base desacoplada, a través del cambio de base correspondiente  $A^T S^2 A$ , donde:

$$A = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1/\sqrt{3} & 0 & -1/\sqrt{3} & 0 & 1/\sqrt{3} & 0 & 0 \\ 0 & 1/\sqrt{2} & 0 & -1/\sqrt{2} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1/\sqrt{2} & 0 & 0 & 0 & -1/\sqrt{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1/\sqrt{2} & 0 & -1/\sqrt{2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 1/\sqrt{2} & 0 & 1/\sqrt{2} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1/\sqrt{6} & 0 & \sqrt{2/3} & 0 & 1/\sqrt{6} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1/\sqrt{2} & 0 & 1/\sqrt{2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad [81]$$

$$S^2 = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 6 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 6 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 6 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 6 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 6 \end{bmatrix} \quad [82]$$

$$A^T S^2 A = \begin{bmatrix} 6 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 4 & 0 & 2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 2 & 0 & 2 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 2 & 0 & 4 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 2 & 0 & 4 & 0 & 2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 4 & 0 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 2 & 0 & 2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 4 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 6 \end{bmatrix} \quad [83]$$

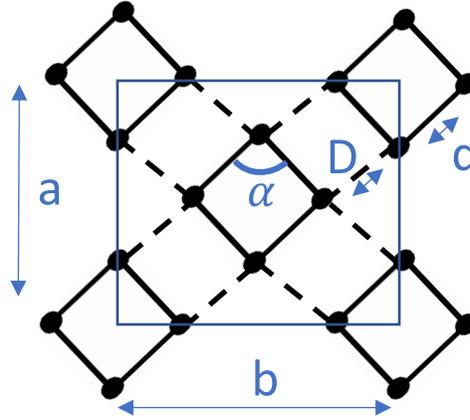
Siendo esta la matriz de  $S^2$  en la base desacoplada. Es posible entonces la evaluación del potencial a partir de las expresiones anteriores y la construcción de su correspondiente matriz en la base desacoplada de cuya diagonalización, como comentamos, obtenemos a todos los estados de espín del  $(O_2)_4$ .

#### **2.2.4. Aplicación de un modelo para la energía de la fase épsilon**

El estudio de la fase épsilon será abordado a través de la aplicación de un modelo,<sup>22</sup> que como hemos comentado, ya ha sido utilizado anteriormente con resultados favorables empleando a los mencionados métodos híbridos.

La celda unitaria de este modelo es representada en la Figura 7. Los cúmulos de  $(O_2)_4$  se disponen a lo largo de una capa y se mantienen fijas las distancias interatómicas de los  $O_2$  (1.21 Å). Como observamos de la Figura 7, se consideran ciertos grados de libertad, tales como los parámetros de la celda  $a$  y  $b$ , las distancias intra e intercúmulos ( $d$  y  $D$  respectivamente) y el ángulo  $\alpha$  del rombo formado por las cuatro moléculas de  $O_2$  dispuestas de forma paralela. Todos estos parámetros experimentan una fuerte dependencia entre ellos y con la presión. Se asume que a una presión dada, los centros de masa de los cúmulos se mantienen fijos y en posiciones determinadas por los parámetros  $a$  y  $b$ . Estos parámetros  $a$  y  $b$ , que son función de la presión, en este modelo son datos tomados de la Ref. <sup>19</sup> provenientes de experimentos de difracción de rayos X. De esta forma, en este modelo finito, la variable presión es incluida indirectamente a través de  $a$  y  $b$ . El ángulo  $\alpha$  se fija en los 81.4° de acuerdo también a lo reportado en la Ref. <sup>19</sup>. Se asume que todos los cúmulos varían sus tamaños al mismo tiempo.

**Figura 7:** Modelo de la celda unitaria de la fase épsilon del  $O_2$ . Los ejes de enlace de los  $O_2$  se encuentran perpendiculares al plano formado por a-b.



De esta forma, es posible establecer una dependencia de la energía de la celda unitaria como una suma de contribuciones intra e intercúmulos:

$$E(d) = V^{intra}(d) + 1/2 \sum_{i,j} V_{ij}^{inter}(r_{ij}) \quad [84]$$

$V^{intra}$  es el potencial del  $(O_2)_4$  en su estado singulete.  $V_{ij}^{inter}$  es un potencial por pares entre moléculas  $i$  y  $j$  pertenecientes a cúmulos diferentes y es un potencial promediado por el espín a fin de modelar el carácter no magnético de la fase épsilon. Notemos que las distancias  $d$  y  $D$  del modelo, están directamente relacionadas con la dependencia en  $R$  de los potenciales  $V^{intra}(d)$  y  $V_{ij}^{inter}(r_{ij})$ , respectivamente.

De esta forma, es posible evaluar la evolución de la energía de la celda unitaria de la fase épsilon en función de las mencionadas variables, introduciendo potenciales calculados al alto nivel UCCSD(T)-CBS, para el dímero ( $V_{ij}^{inter}$ ) y tetrámero de oxígeno ( $V^{intra}$ ).

El procedimiento a seguir consiste entonces en: dados los parámetros  $a$  y  $b$  para cada valor de presión (tomados de Ref.<sup>19</sup>), quedan definidas las posiciones de los centros de masa de los cúmulos de oxígeno. Con esta especificación de la celda unitaria, se estudia la evolución de la energía de la celda, dada la ec.[84], en función de las variables  $V^{intra}$  y  $V_{ij}^{inter}$ . Se calculan así los valores de las distancias  $d_m$  y  $D_m$  (a través de los  $V^{intra}(d)$  y  $V_{ij}^{inter}(r_{ij})$ ) que hacen mínima la energía de la celda

para cada valor de presión. Se procederá, posteriormente, a comparar con valores experimentales<sup>19</sup> de  $d_m$  y  $D_m$ .

#### **Especificaciones del cálculo para el $(O_2)_4$**

La supermolécula  $(O_2)_4$  fue calculada a los niveles UMP2-AVTZ, UCCSD(T)-AVDZ, así como también a nivel UPBE, UPBE0, UB3LYP y UM062X con base AVQZ y una malla de integración SFG. La malla de distancias utilizada para la supermolécula variando el lado del cuadrado que se forma por los centros de masa de los oxígenos, fue de 15 Å a 1.4 Å en 68 pasos de 0.2 Å. Esto fue realizado para las dos combinaciones AF, abab y aabb (Figura 6 i) e ii)) y F aaaa (Figura 6 iii). El error de superposición de base fue eliminado a través del procedimiento counterpoise.

Por otro lado, para aplicar el referido modelo de interacción por pares y compararlo con la supermolécula, fue necesario extender la malla de distancias entre los centros de masa de dos moléculas de oxígeno, a fin de satisfacer las especificidades geométricas entre los lados y la diagonal del tetrámero. La malla finalmente utilizada fue consistente con una variación de la diagonal en  $lado\sqrt{2}$  implicando una variación de 21.21 Å a 1.98 Å en 68 pasos. Los niveles de cálculo para el dímero de oxígeno, a fin de aplicar el modelo de interacción por pares, son los mismos que los mencionados para el tetrámero.

## Capítulo 3. Resultados y Discusión

En este capítulo expondremos los resultados obtenidos para el dímero y para el tetrámero de oxígeno. En el caso del dímero de oxígeno, iniciaremos mostrando los resultados del potencial de interacción y su comparación con otros cálculos teóricos ya existentes. Culminamos para este sistema con la obtención de los dos primeros y más importantes términos del desarrollo del potencial en armónicos esféricos (término isotrópico y primer término de anisotropía) así como de la constante de acoplamiento, estableciendo de igual forma comparaciones con resultados teóricos y experimentales.

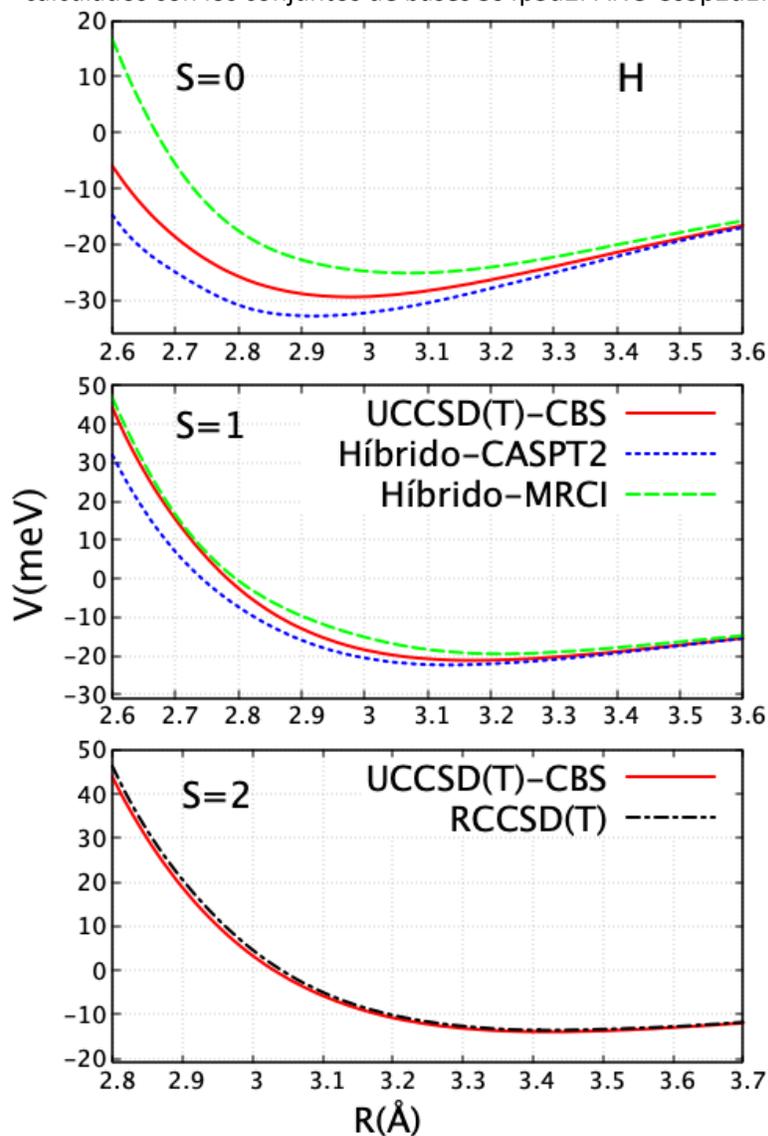
En el caso del tetrámero de oxígeno estableceremos comparaciones entre el cálculo de la supermolécula y los resultados obtenidos aplicando un modelo de interacción por pares, a fin de determinar el papel que juegan las interacciones de muchos cuerpos para este sistema. Adicionalmente mostraremos la importancia de modelar adecuadamente al singulete más bajo del tetrámero de oxígeno con el objetivo de reproducir de forma correcta los resultados de la fase  $\epsilon$ , calcularemos ciertos parámetros de la celda, a través de la aplicación de un modelo ya existente para la fase  $\epsilon$ , estableciendo también comparaciones con resultados experimentales y teóricos.

### 3.1. Sistema $O_2-O_2$

#### 3.1.1. Potencial de Interacción

Una comparación entre nuestros mejores resultados UCCSD(T)-CBS con los potenciales híbridos, es mostrada en la Figura 8 para la conformación H en los dos estados de espín calculados de forma directa (triplete y quintuplete), así como la del estado singulete calculado a través de la constante de acoplamiento  $J$  y  $V_{sa}$  (ecs. 65 y 66).

**Figura 8:** Potenciales de interacción para la conformación H en los tres estados de espín del dímero de oxígeno, a nivel UCCSD(T)-CBS. Comparación con RCCSD(T),<sup>27</sup> híbrido-CASPT2<sup>26</sup> e híbrido-MRCI,<sup>26</sup> calculados con los conjuntos de bases 5s4p3d2f ANO-3s3p2d1f bf.



Proponemos que la descripción del estado triplete con la metodología no restringida sea la más precisa de las reportadas a la fecha debido a las características del cálculo desarrollado, tanto por la descripción de la correlación electrónica (UCCSD(T)), como del conjunto de base AVTZ/AVQZ (CBS), ambos tratados a un alto nivel, lo que nos asegura que estemos incluyendo la correlación electrónica en un elevado porcentaje.

De forma adicional, este fundamento se apoya también en el análisis realizado en los trabajos originales de los métodos híbridos,<sup>26</sup> en los cuales se plantea que, debido a las deficiencias intrínsecas de estos métodos (MRCI tiene problemas de consistencia de talla y CASPT2 sobreestima el valor de la energía de dispersión) resultados más precisos a estos, deben de ubicarse en la región intermedia de estas energías.

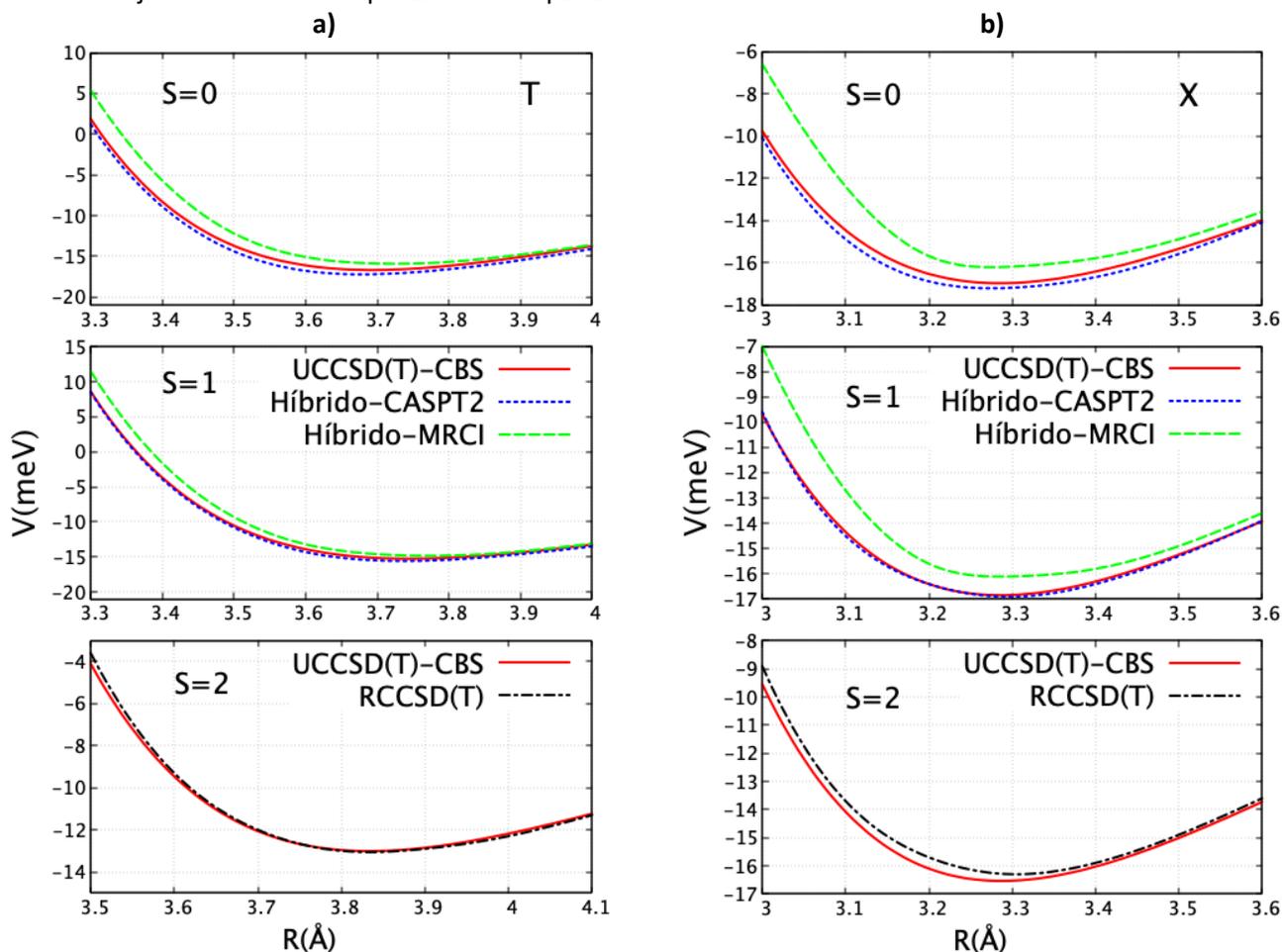
De este modo, a través de ambos fundamentos (las características intrínsecas de nuestro método y la comprobación de las proposiciones que se plantearon a raíz de los métodos híbridos) planteamos que nuestros resultados se muestran como los más exactos obtenidos a la fecha.

Es necesario destacar que en el caso del triplete nuestro potencial se posiciona intermedio a los híbridos MRCI y CASPT2, tal y como se esperaba.

Un comportamiento similar se observa también para el caso del singulete, cuyo estimado es el más difícil y donde se observan las mayores diferencias entre los resultados de los métodos híbridos. Para el caso del quintuplete las diferencias entre nuestro proceder y la metodología restringida son menores a los 0.6 meV para las distintas conformaciones en la zona del pozo de potencial.

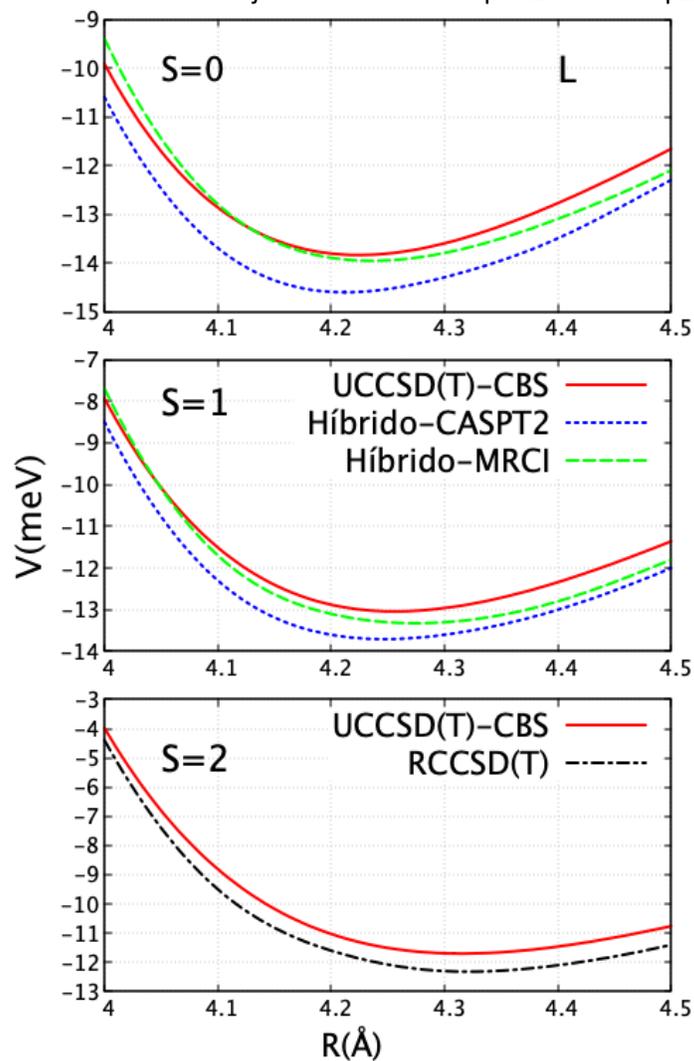
Un comportamiento similar al recién comentado se encuentra para la conformación T (Figura 9 a)): nuevamente los potenciales singulete y triplete se posicionan intermedios a los híbridos encontrándose diferencias prácticamente nulas entre los quintupletes. Para el caso de la conformación X (Figura 9b)) existe un despreciable solapamiento entre orbitales, por lo que los efectos de intercambio de espín son muy pequeños, entregándonos multipletes cuasi-degenerados.

**Figura 9:** Potenciales de interacción para las conformaciones T (a) y X (b) en los tres estados de espín del dímero de oxígeno, a nivel UCCSD(T)-CBS. Comparación con RCCSD(T),<sup>27</sup> híbrido-CASPT2<sup>26</sup> e híbrido-MRCI,<sup>26</sup> calculados con los conjuntos de bases 5s4p3d2f ANO-3s3p2d1f bf.



Una mención especial es necesaria para la conformación L (Figura 10), debido a que en este caso los potenciales, especialmente el triplete, no caen en la deseada región intermedia de los híbridos, sino que son ligeramente menos atractivos. El origen de este comportamiento puede en parte entenderse observando el comportamiento en el estado quintuplete. Encontramos que, para este último, los potenciales no restringidos son también menos atractivos que los restringidos, aun así, siendo pequeñas las diferencias, del orden de los 0.6 meV en la región del pozo de potencial.

**Figura 10:** Potenciales de interacción para la conformación L en los tres estados de espín del dímero de oxígeno, a nivel UCCSD(T)-CBS. Comparación con RCCSD(T),<sup>27</sup> híbrido-CASPT2<sup>26</sup> e híbrido-MRCI,<sup>26</sup> calculados con los conjuntos de bases 5s4p3d2f ANO-3s3p2d1f bf.



De forma general observamos una consistencia entre los cálculos restringidos y los nuestros, lográndose disminuir la incertidumbre en el potencial para el dímero de oxígeno. Para una comparación más precisa, presentamos en la Tabla 3 los valores de  $E_{int}$  en el pozo de potencial para los diferentes métodos discutidos.

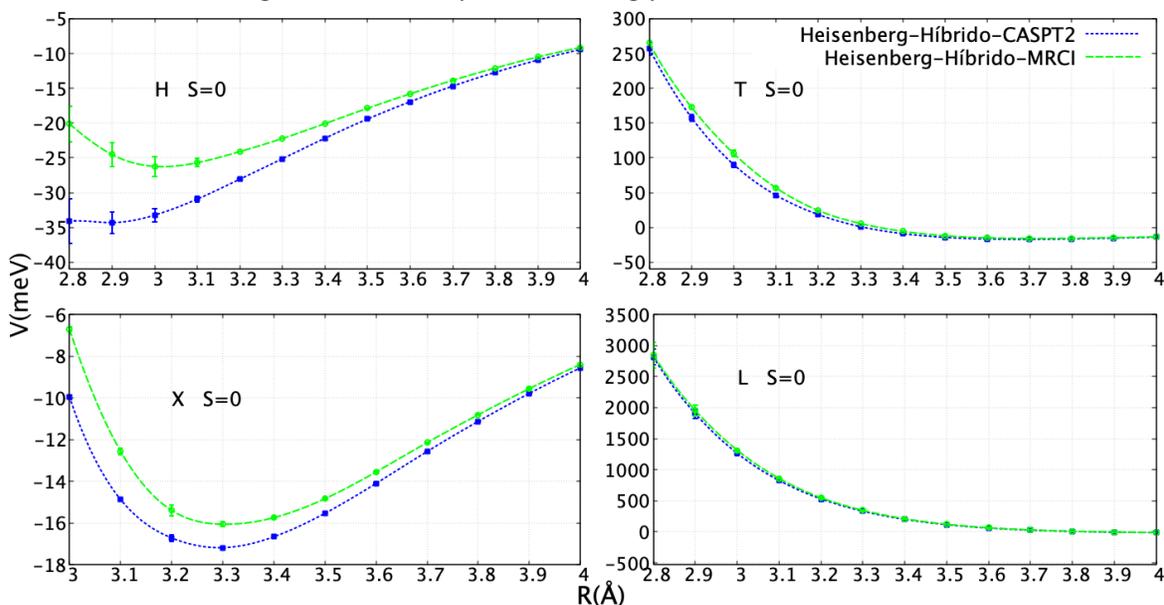
**Tabla 3:** Pozos de potencial ( $meV$ ) y distancias de equilibrio ( $\text{\AA}$ ) para las conformaciones H,T,X,L. Comparación entre nuestros mejores resultados UCCSD(T)-CBS con RCCSD(T),<sup>27</sup> híbrido-CASPT2<sup>26</sup> e híbrido-MRCI,<sup>26</sup> estos tres últimos calculados con los conjuntos de bases 5s4p3d2f ANO-3s3p2d1f bf.

$V(meV) / R(\text{\AA})$		UCCSD(T)	Híbrido-MRCI	Híbrido-CASPT2
$S = 0$	H	-29.43 / 2.97	-25.19 / 3.06	-32.76 / 2.91
	T	-16.69 / 3.69	-15.94 / 3.72	-17.20 / 3.67
	X	-16.98 / 3.28	-16.17 / 3.27	-17.24 / 3.27
	L	-13.84 / 4.21	-13.96 / 4.23	-14.55 / 4.23
$S = 1$	H	-21.22 / 3.18	-19.53 / 3.21	-22.33 / 3.11
	T	-15.25 / 3.73	-14.81 / 3.78	-15.53 / 3.72
	X	-16.84 / 3.28	-16.11 / 3.32	-16.83 / 3.32
	L	-13.03 / 4.26	-13.32 / 4.29	-13.67 / 4.23
$S = 2$	H	-13.98 / 3.43		-13.56 / 3.42
	T	-13.00 / 3.84		-13.04 / 3.83
	X	-16.53 / 3.28		-16.29 / 3.27
	L	-11.69 / 4.31		-12.29 / 4.34
				RCCSD(T)

Debido a que la energía del estado singlete es obtenida a través de la aproximación de Heisenberg, es necesario poder estimar la precisión de este cálculo a través de la determinación de los errores introducidos por el empleo de esta aproximación. Para estos efectos utilizamos a los potenciales híbridos de la Ref. <sup>26</sup>, con los que calculamos la energía de su estado singlete siguiendo el mismo procedimiento que para el no restringido: utilizando la aproximación de Heisenberg a través de la  $J$  y el  $V_{sa}$  (ecs. 65 y 66) y partiendo de la información de los estados  $S = 1$  y  $S = 2$  de los potenciales híbridos. Calculamos los errores absolutos y relativos entre el cálculo del singlete por Heisenberg y el obtenido de forma directa, ambos a nivel de los híbridos.

Observamos que los errores decrecen monótonamente con el aumento de la distancia. Para las conformaciones T y L los errores relativos son menores al 10 % para todo el intervalo de valores de R calculado (2.5 a 5  $\text{\AA}$ ), mientras que para la conformación X esto se observa en el rango de 3 a 5  $\text{\AA}$ . Para estas tres conformaciones, errores relativos menores al 1% se presentan en la región de sus respectivos pozos de potencial. En el caso de la conformación H es donde se presentan los errores más notables, siendo menores al 10% para la región de las distancias mayores a 2.8  $\text{\AA}$ . En la región del pozo de potencial de la conformación H el mayor error de la aproximación de Heisenberg se observa en el híbrido-CASPT2, con un valor de 4.7 %. En la Figura 11 el rango de distancias mostrado corresponde a puntos en los cuales el error relativo es menor al 10% para cada conformación, mientras que las barras de error mostradas corresponden a los respectivos errores absolutos.

**Figura 11:** Potenciales de interacción para el estado singlete calculados a través de la aproximación de Heisenberg para los resultados híbrido-MRCI<sup>26</sup> e híbrido-CASPT2,<sup>26</sup> calculados con los conjuntos de bases 5s4p3d2f ANO-3s3p2d1f bf. Las barras de error indican los errores absolutos entre el singlete calculado por Heisenberg y el obtenido de forma directa.



Los mayores errores que se introducen con esta aproximación se encuentran en la pared repulsiva del potencial, indicando la no idoneidad de la misma en dicha región del potencial donde el término de intercambio-repulsión es dominante, de acuerdo con resultados previos reportados en Ref. <sup>26</sup>. No obstante, en la mayor parte del intervalo de distancias modelado, los errores porcentuales que se derivan de la utilización de la aproximación de Heisenberg para el cálculo del singlete, resultan ser pequeños. Esto indica la confiabilidad de su utilización, en especial en la región del pozo de potencial. Debido a esto, podemos decir que nuestros estimados no restringidos para el singlete son, al igual que para el triplete, los mejores resultados para este sistema hasta la fecha.

Finalmente, los resultados del diagnóstico T1 muestran que a las distancias de equilibrio para las cuatro conformaciones se obtienen valores del indicador T1 de 0.018 en todos los casos. Este valor se encuentra por debajo del aceptado de 0.02 por lo que se esperan resultados de gran precisión. Las pruebas realizadas también muestran una débil dependencia geométrica de este diagnóstico para las conformaciones KK.

### 3.1.2. Términos Radiales del Potencial.

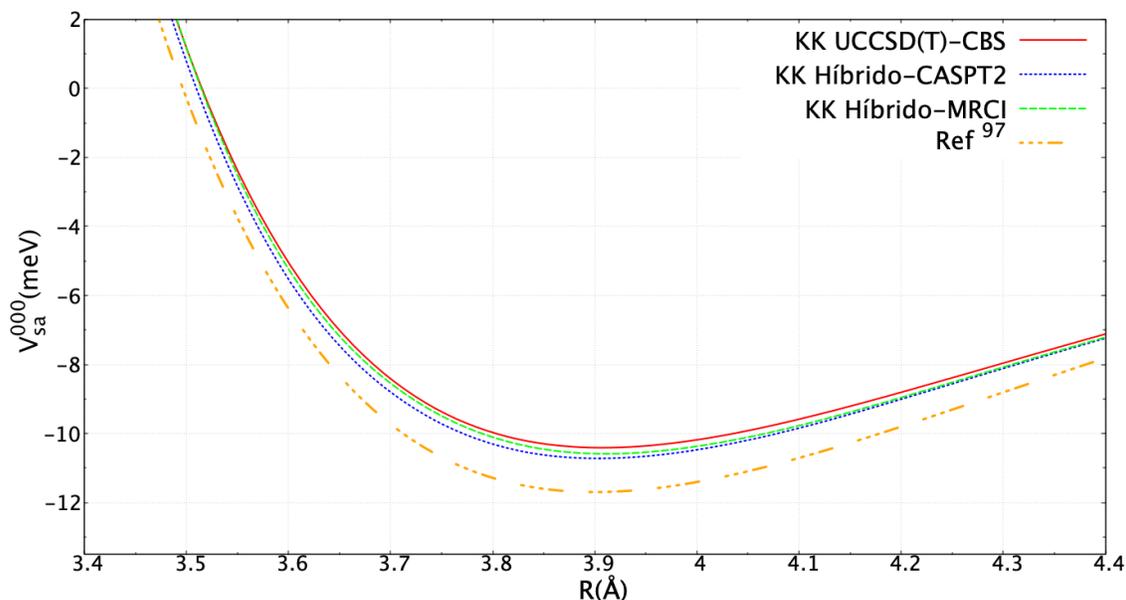
Hemos calculado el término isotrópico del potencial para cada multiplicidad de espín, utilizando la ec. [54] con la cual, luego de un promedio sobre las geometrías y el espín obtenemos a  $V_{sa}^{000}$ . Se muestra en la Figura 12 una comparación de este término con el calculado de igual forma a nivel de los híbridos<sup>25-27</sup> y el derivado de resultados experimentales.<sup>97</sup>

Es necesario recordar que, como ya mencionamos en el capítulo de Antecedentes, los resultados obtenidos a través del experimento reportado en Ref.<sup>97</sup> incluyen una serie de aproximaciones que implican que los parámetros más confiables obtenidos en este estudio sea el del coeficiente isotrópico del potencial ( $V^{000}$ ), así como el del potencial promediado por el espín ( $V_{sa}$ ).

Como se puede observar de la Figura 12 después del promedio geométrico y de espín, los tres resultados teóricos presentados se muestran muy cercanos entre sí. La comparación con los resultados experimentales es también muy buena, aunque los experimentales son más atractivos que los teóricos, por aproximadamente  $1 \text{ meV}$  en la zona del mínimo de potencial. Las diferencias entre teoría y experimento pueden indicar que no se ha alcanzado la saturación de la base, o más probablemente que el nivel de correlación alcanzado, aunque alto, no sea aún suficiente. En este caso sería necesario utilizar métodos más precisos de cálculo como UCCSDT o UCCSDTQ.<sup>108</sup> Es necesario destacar que se asignaron incertidumbres de  $\pm 0.6 \text{ meV}$  en las regiones del pozo de potencial de las determinaciones experimentales.<sup>97</sup>

En la Tabla 4 mostramos los valores de los mencionados coeficientes isotrópicos promediados, en el pozo de potencial, así como también sus valores para cada multiplicidad de espín. Se observa como la comparación entre teoría y experimento empeora para los estados singulete y triplete, mientras que la coincidencia es muy buena para el quintuplete así como para los promediados. Esto se debe, como ya hemos comentado, a la determinación de las multiplicidades de espín individuales en el experimento. La determinación de estas multiplicidades se basan en ajustes de la componente  $J^{000}$  de las secciones eficaces a resultados teóricos existentes,<sup>98</sup> mismos que han sido de los pioneros en este campo y por ende no tan confiables, en particular no incluyen correlación.

**Figura 12:** Coeficiente isotrópico promediado por el espín  $V_{sa}^{000}$  y obtenido por el procedimiento KK a nivel UCCSD(T)-CBS, híbrido-MRCI e híbrido-CASPT2, <sup>25-27</sup> estos dos últimos calculados con los conjuntos de bases 5s4p3d2f ANO-3s3p2d1f bf. Comparación con derivados de determinaciones experimentales. <sup>97</sup>



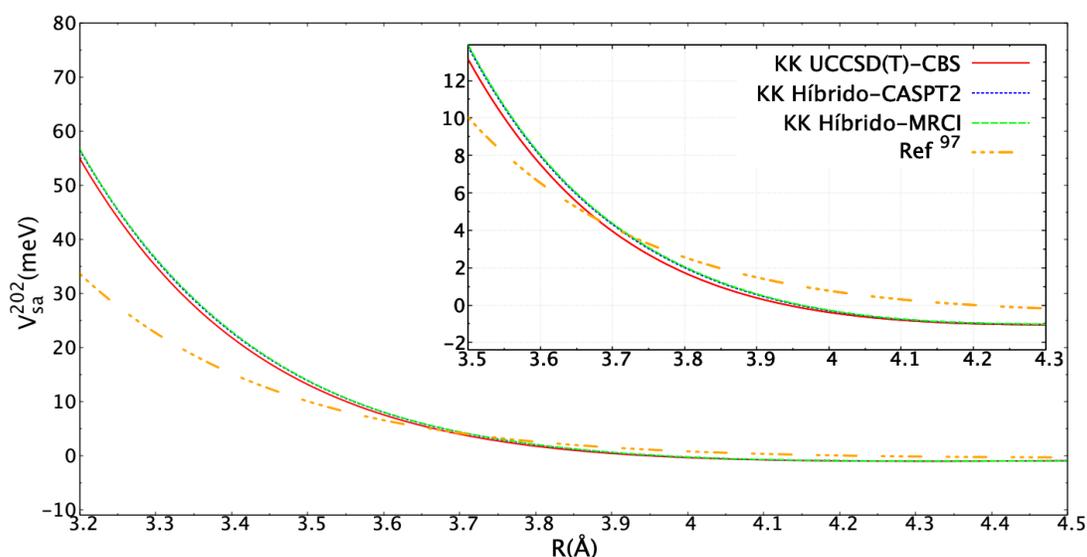
Fue calculado el error porcentual en la energía, entre los resultados no restringidos y los valores experimentales, para la región del pozo de potencial. Estos valores fueron de 17 %, 13 % y 8 % para singlete, triplete y quintuplete respectivamente.

**Tabla 4:** Distancias intermoleculares y pozos de potencial para el coeficiente isotrópico  $V^{000}$  en sus tres multiplicidades de espín, así como su valor promediado  $V_{sa}^{000}$ . Comparación entre nuestros mejores resultados UCCSD(T)-CBS con el experimento<sup>97</sup> y con RCCSD(T),<sup>27</sup> híbrido-CASPT2<sup>26</sup> e híbrido-MRCI,<sup>26</sup> estos tres últimos calculados con los conjuntos de bases 5s4p3d2f ANO-3s3p2d1f bf.

$V(\text{meV}) / R(\text{Å})$	Híbrido-MRCI	Híbrido-CASPT2	UCCSD(T)	Experimento
$V^{000} S = 0$	-11.03 / 3.88	-11.50 / 3.86	-11.05 / 3.86	-13.27 / 3.80
$V^{000} S = 1$	-10.71 / 3.88	-11.09 / 3.88	-10.72 / 3.88	-12.42 / 3.85
$V^{000} S = 2$	RCCSD(T) -10.37 / 3.91		-10.12 / 3.91	-11.07 / 3.93
$V_{sa}^{000}$	-10.59/3.91	-10.72/3.91	-10.41/3.91	-11.69/3.91

En la Figura 13 y la Tabla 5 presentamos una comparación en este caso para el primer término de anisotropía promediado por el espín  $V_{sa}^{202}$ . Existe un excelente acuerdo entre las metodologías restringida y no restringida, siendo los resultados de esta última ligeramente más profundas. Diferencias notables se observan al comparar con los resultados experimentales. Como ya se ha discutido<sup>97</sup> anteriormente, aunque este término es el más confiable de los anisotrópicos obtenidos experimentalmente, su determinación se basa en consideraciones que, aunque razonables, claramente están introduciendo errores en la determinación.

**Figura 13:** Primer coeficiente anisotrópico promediado por el espín,  $V_{sa}^{202}$ , obtenido por el procedimiento KK a nivel UCCSD(T)-CBS, híbrido-MRCI e híbrido-CASPT2,<sup>25-27</sup> estos dos últimos calculados con los conjuntos de bases 5s4p3d2f ANO-3s3p2d1f bf. Comparación con derivados de determinaciones experimentales.<sup>97</sup>



**Tabla 5:** Distancias intermoleculares y pozos de potencial para el coeficiente isotrópico  $V^{202}$  en sus tres multiplicidades de espín, así como su valor promediado  $V_{sa}^{202}$ . Comparación entre nuestros mejores resultados UCCSD(T)-CBS con el experimento<sup>97</sup> y con RCCSD(T),<sup>27</sup> híbrido-CASPT2<sup>26</sup>, híbrido-MRCI,<sup>26</sup> estos tres últimos calculados con los conjuntos de bases 5s4p3d2f ANO-3s3p2d1f bf.

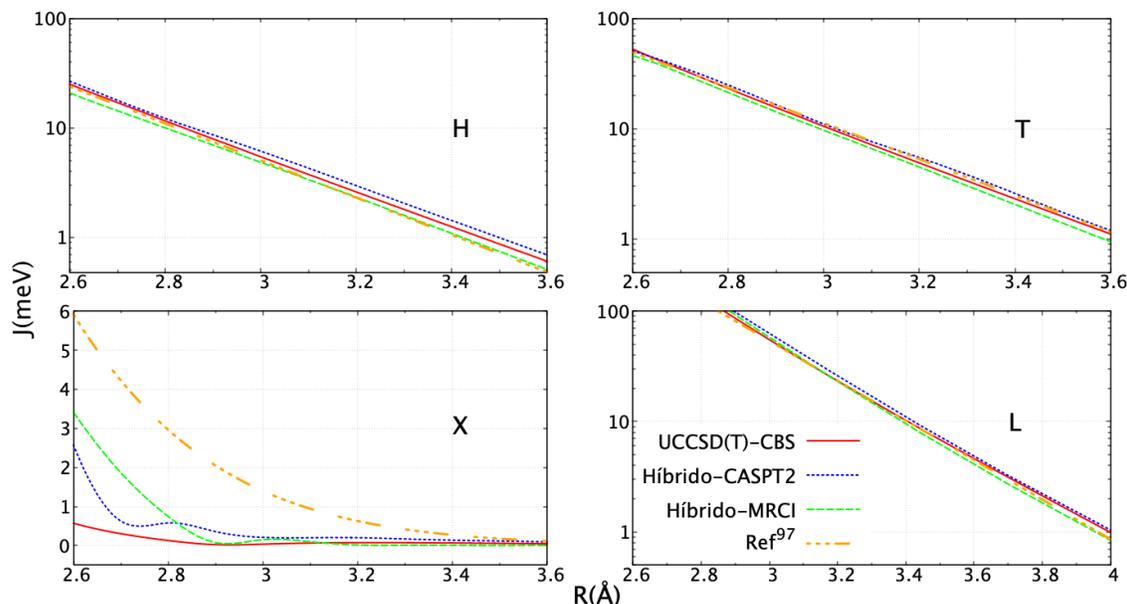
$V(\text{meV}) / R(\text{Å})$	Híbrido-MRCI	Híbrido-CASPT2	UCCSD(T)	Experimento
$V^{202} S = 0$	-1.06 / 4.32	-1.08 / 4.32	-1.09 / 4.29	-0.40 / 4.57
$V^{202} S = 1$	-1.04 / 4.32	-1.06 / 4.32	-1.07 / 4.29	-0.38 / 4.62
$V^{202} S = 2$	RCCSD(T) -1.01 / 4.34		-1.03 / 4.31	-0.36 / 4.67
$V_{sa}^{202}$	-1.02/4.34	-1.03/4.34	-1.05/4.31	-0.37/4.67

### 3.1.3. Constante de Acoplamiento

En la Figura 14 mostramos los valores absolutos de la constante de acoplamiento  $J$  en escala logarítmica. Notemos que los valores de  $J$  son negativos para todas las conformaciones (excepto la X) evidenciando que se favorecen los estados bajos de espín. En el caso de la conformación X el valor de  $J$  aunque muy pequeño, es positivo, en concordancia con resultados teóricos previos<sup>26, 27, 91, 98</sup> así como con determinaciones experimentales.<sup>97, 99</sup> Esta observación es consistente con el ligero favorecimiento del ferromagnetismo para esta conformación. Desde un punto de vista orbital, tanto la dependencia angular como radial (decaimiento exponencial), pueden entenderse debido al solapamiento de los orbitales  $\pi_g^*$  de valencia. Dicho decaimiento exponencial se observa claramente para todas las conformaciones, excepto la X, en la que los efectos de solapamiento son órdenes de magnitud menores que en las restantes conformaciones, por lo cual, se favorece ligeramente el ferromagnetismo.<sup>91</sup>

En general existe un buen acuerdo entre los valores entregados por los distintos métodos teóricos. De estudios teóricos previos en los que se utiliza metodología restringida<sup>26</sup> se conoce la importancia de incluir correlación electrónica a un orden alto, a fin de poder representar adecuadamente a las interacciones de intercambio. Como era esperable los resultados no restringidos recaen intermedios a las aproximaciones híbridas. Adicionalmente las determinaciones experimentales<sup>35</sup> basadas en secciones eficaces de colisión coinciden muy bien con los valores teóricos, con la única excepción de la conformación X, en la cual como ya mencionamos, los valores de  $J$  son muy pequeños. No obstante, es necesario destacar que, aunque las diferencias se notan muy pequeñas, esto se debe al empleo de la escala logarítmica con la que construimos a la Figura 14, sin embargo, estas diferencias cobran importancia al comparar propiedades como las mostradas en las Tablas 4 y 5.

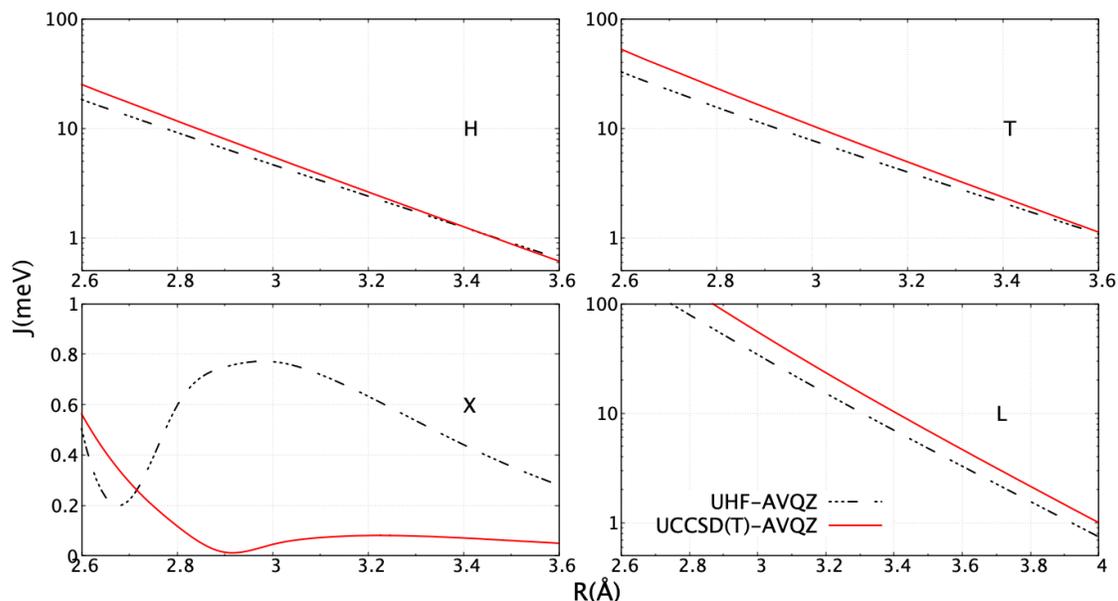
**Figura 14:** Constante de acoplamiento  $J$ , a nivel UCCSD(T)-CBS, para las conformaciones H,T,X y L; y su comparación con experimentos de colisiones<sup>97</sup> y con resultados teóricos reportados (híbrido-CASPT2 e híbrido-MRCI calculados con los conjuntos de bases 5s4p3d2f ANO-3s3p2d1f bf).<sup>26, 27</sup> El eje Y está en escala logarítmica, excepto para la conformación X.



Como ya comentamos anteriormente, se han realizado determinaciones de la  $J$  usando SAPT.<sup>45,46</sup> Aunque SAPT puede entregar resultados muy precisos para el estudio de fuerzas intermoleculares, el estudio al que hacemos mención no incluye efectos de segundo orden, por lo que se muestra similar a trabajos pioneros de Wormer y van der Avoird<sup>91, 98</sup> en los que se usaba Teoría de Perturbaciones de primer orden. Conocemos de antemano<sup>26, 27</sup> que no incluir correlación electrónica dinámica a un alto nivel nos entrega valores menores de la constante de acoplamiento, siendo esto lo que se observa en las determinaciones SAPT.

En la Figura 15 mostramos una comparación para la constante de acoplamiento obtenida a los niveles UHF y UCCSD(T), ambas a AVQZ. De acuerdo con resultados ya reportados, los valores de  $J$  a nivel UHF son menores que aquellos que incluyen correlación electrónica. Para la conformación H hay un 10% de diferencia entre la  $J$  UHF y la UCCSD(T), sin embargo, en el caso de la L, ese error aumenta a un 25% aproximadamente, y en todos los casos el error se incrementa monótonamente con la disminución de la distancia.

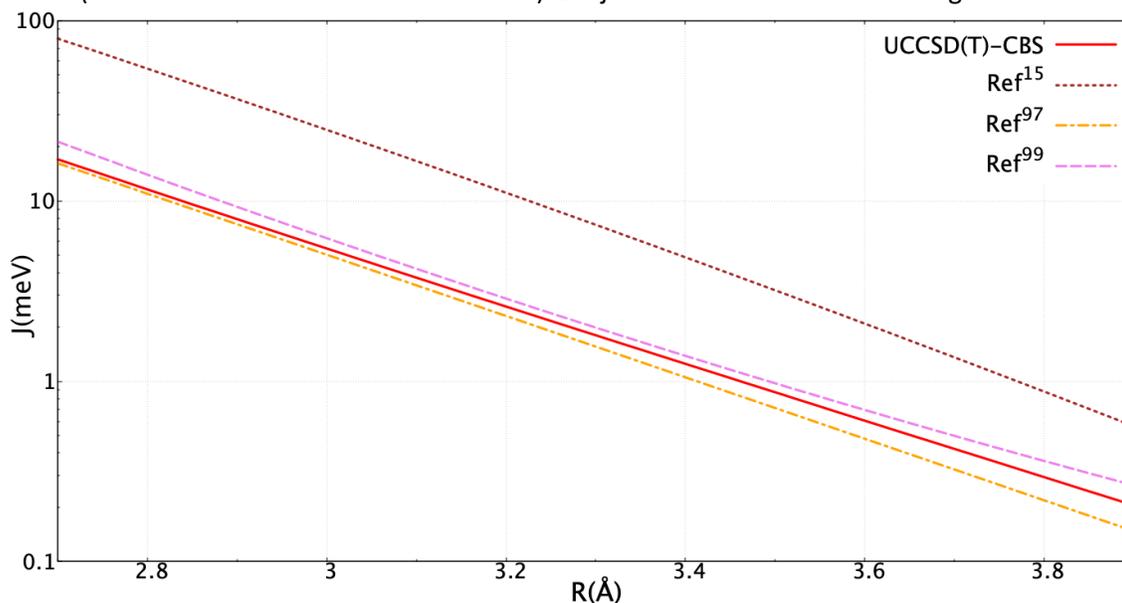
**Figura 15:** Constante de Acoplamiento  $J$ , a nivel UHF-AVQZ y UCCSD(T)-AVQZ para las conformaciones H,T,X y L. El eje Y está en escala logarítmica, excepto para la conformación X.



La constante de acoplamiento tiene una importancia primordial en los estudios de fases condensadas,<sup>109,110</sup> mismos en los que es usual la utilización del hamiltoniano de Heisenberg.

En la Figura 16 presentamos los valores de  $J$  obtenidos por estudios teóricos y experimentales para la conformación H característica de la fase sólida. Observamos un buen acuerdo global entre nuestros resultados no restringidos y la determinación espectroscópica experimental<sup>99</sup> así como también con los resultados experimentales de secciones eficaces de colisión, mientras que las mayores desviaciones se encuentran a las largas distancias donde el acoplamiento se aproxima a cero. No obstante, los valores de  $J$  obtenidos de simulaciones de dinámica molecular en el líquido<sup>15</sup> utilizando DFT, presentan diferencias de un orden de magnitud respecto a los resultados anteriormente mencionados. Es difícil precisar el origen de estas grandes diferencias, pero la metodología utilizada para obtener  $J$  en las simulaciones en el líquido<sup>15</sup> es indirecta y basada en parámetros de campos medios de fuerza determinados por comparación con susceptibilidades magnéticas uniformes. Finalmente, utilizan funcionales de gradiente generalizado, que no pueden representar adecuadamente las interacciones dispersivas que resultan ser la mayor componente atractiva en el dímero.

**Figura 16:** Constante de acoplamiento  $J$ , a nivel UCCSD(T) para la conformación H y su comparación con resultados experimentales (espectroscópicos<sup>99</sup> y de colisiones<sup>97</sup>) así como teóricos (simulaciones de dinámica molecular<sup>15</sup>). El eje Y se encuentra en escala logarítmica.



La determinación de la constante de acoplamiento es de vital importancia en el estudio de agregados del oxígeno de mayor tamaño, así como en fase sólida.

### 3.2. Tetrámero de oxígeno.

Como ya se comentó anteriormente, debido a las características del procedimiento y los cálculos desarrollados, no es posible obtener de forma directa a través de la metodología utilizada, al estado singlete más bajo del tetrámero de oxígeno. Por este motivo es necesario realizar la diagonalización de la matriz del operador hamiltoniano en la base desacoplada, utilizando aproximación de Heisenberg y de donde se obtiene como autovalor más bajo, al estado singlete del tetrámero de oxígeno. Por ello, debido a que estamos utilizando aproximación por pares (por el propio tratamiento de Heisenberg), el mérito de los resultados obtenidos para el tetrámero, parte de dos aspectos: la propia precisión y exactitud de los potenciales del dímero del oxígeno y de cuan válida sea la aproximación por pares en todo el intervalo de distancias calculado. Adicionalmente, el objetivo fundamental de modelar al tetrámero de oxígeno consiste en extender los resultados a la fase épsilon, misma de la que el tetrámero define a la celda unitaria. Los cálculos

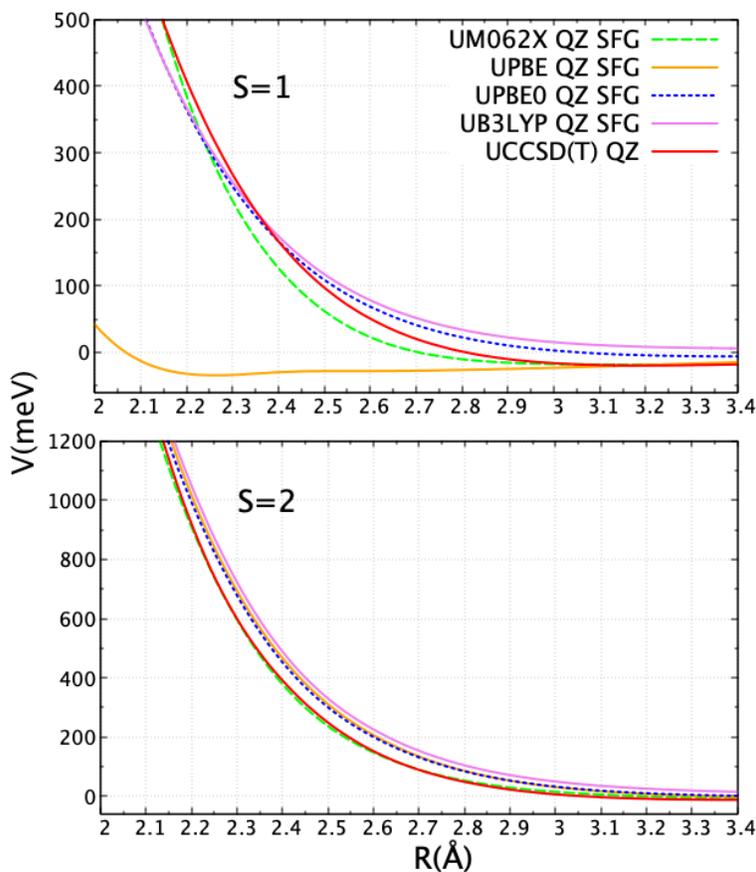
en fase sólida pasan, casi con obligatoriedad, por la utilización de la teoría de funcionales de la densidad, por lo que un paso importante de nuestro trabajo es encontrar a aquellos funcionales DFT que mejor reproduzcan a los resultados UCCSD(T)-CBS del dímero.

Para cumplir con este objetivo, obtuvimos a nivel DFT a los potenciales de interacción del dímero de oxígeno, para los estados AF( $S = 1$ ) y F( $S = 2$ ), con los funcionales UPBE, UPBE0, UB3LYP y UM062X. Los tres primeros ya fueron utilizados anteriormente<sup>21</sup> en estudios periódicos del sólido de oxígeno con los cuales queremos comparar y el cuarto funcional suele representar bien sistemas en los que el intercambio es importante.

La Figura 17 muestra una comparación, para la conformación H en los estados AF y F, entre nuestro UCCSD(T)-AVQZ con los funcionales UPBE, UPBE0, UB3LYP y UM062X, todos obtenidos a través del procedimiento del acoplamiento antiferromagnético con base AVQZ. Como observamos, las mayores discrepancias entre los funcionales y los resultados UCCSD(T)-QZ se encuentran para el cálculo del estado AF. Para este estado el funcional UPBE0 da potenciales de interacción apenas atractivos, mientras que el UB3LYP es repulsivo en todo el rango de distancias modelado. Por otro lado, el funcional UPBE da valores completamente incorrectos, tanto de profundidad como de posición del pozo de potencial, mientras que UM062X nos muestra un comportamiento correcto de la curva de energía potencial de interacción.

En el caso del funcional UM062X las diferencias en el pozo de potencial son de apenas 1.4 y 1.7 *meV*, para los estados AF y F respectivamente, con relación a los UCCSD(T)-QZ. El comportamiento en el dímero de los funcionales analizados tendrá inequívocamente, dentro del modelo por nosotros utilizado, una incidencia directa en los resultados para el tetrámero y la fase sólida. Son especialmente relevantes para nuestro propósito los resultados para las distancias de 2 Å a 2.8 Å aproximadamente. Para una comparación más precisa presentamos en la Tabla 6 los valores de potenciales de interacción a la distancia del pozo de potencial y a 2.2 Å, para todos los niveles de cálculo analizados.

**Figura 17:** Potenciales de interacción para la conformación H en los estados de espín  $S = 1$  y  $S = 2$  del dímero de oxígeno, a nivel UCCSD(T)-AVQZ y su comparación con los funcionales UBPE, UPBE0, UB3LYP y UM062X con base AVQZ

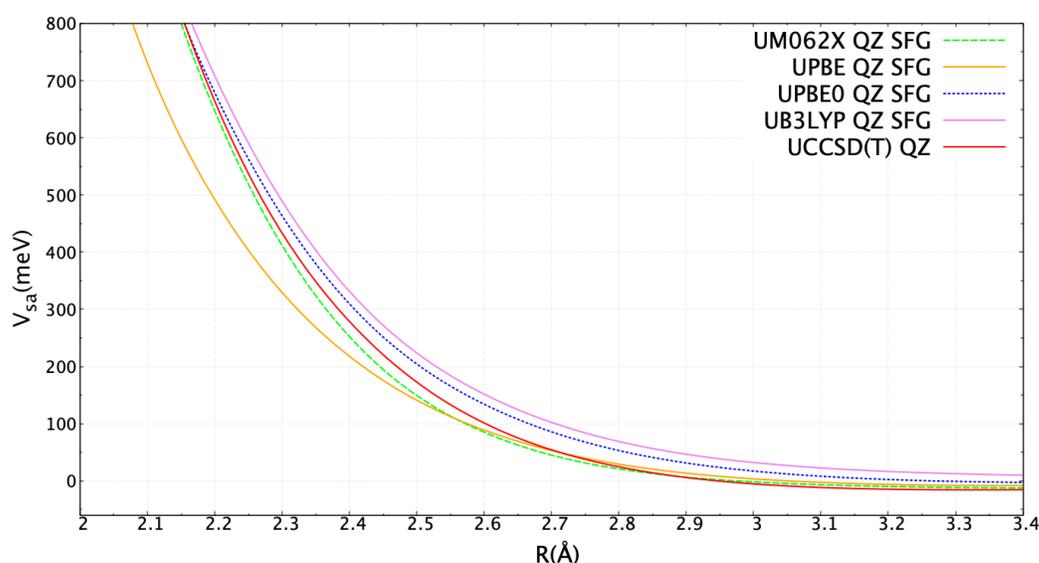


**Tabla 6:** Energías de interacción ( $meV$ ) a distancias del pozo de potencial y a  $2.2 \text{ \AA}$  para la conformación H del dímero de oxígeno, en sus dos estados AF( $S = 1$ ) y F( $S = 2$ ), a nivel UCCSD(T), UM062X, UPBE y UPBE0 con base AVQZ. Para el funcional UB3LYP mostramos valores de energía a distancias en las que se encuentra el pozo de potencial en los otros métodos de cálculo.

$V(meV) / R(\text{\AA})$	AF(S=1)	F (S=2)	AF(S=1)	F (S=2)
<b>UCCSD(T)</b>	-19.92/3.2	-13.10/3.4	408.44/2.2	919.04/2.2
<b>UM062X</b>	-18.50/3.2	-9.43/3.6	386.19/2.2	907.77/2.2
<b>UPBE</b>	-32.32/2.2	-4.91/3.8	-260.70/2.2	1015.80/2.2
<b>UPBE0</b>	-6.20/3.4	-2.88/3.8	364.82/2.2	992.36/2.2
<b>UB3LYP</b>	65.65/3.2	112.99/3.4	368.19/2.2	1048.0/2.2

Más allá de las multiplicidades de espín es especialmente importante para modelar a la fase épsilon, dentro del modelo por nosotros utilizado, el valor de espín promedio  $V_{sa}$  del dímero de oxígeno. Al realizar el cálculo del  $V_{sa}$ , las diferencias que se observan para el estado  $S = 1$  se suavizan debido a la menor discrepancia para el estado  $S = 2$ . Independientemente, las menores diferencias con respecto a UCCSD(T) siguen siendo las del funcional UM062X para las distancias mayores a 2.2 Å (ver Figura 18 y Tabla 7). A distancias menores a los 2.1 Å hay una gran similitud en el comportamiento de UCCSD(T), UM062X, UPBE0 y UB3LYP.

**Figura 18:** Potencial promediado por el espín  $V_{sa}$  para la conformación H, a nivel UCCSD(T)-AVQZ y su comparación con los funcionales UBPE, UPBE0, UB3LYP y UM062X con base AVQZ



**Tabla 7:** Potencial promediado por el espín  $V_{sa}$  para la conformación H, a nivel UCCSD(T), UM062X, UPBE, UB3LYP y UPBE0 con base AVQZ para dos valores de distancias intermoleculares.

$V_{sa}$ (meV)	$R = 3.4 \text{ \AA}$	$R = 2.2 \text{ \AA}$
<b>UCCSD(T)</b>	-15.63	663.74
<b>UM062X</b>	-12.53	646.98
<b>UPBE</b>	-8.54	491.72
<b>UPBE0</b>	-2.86	678.59
<b>UB3LYP</b>	9.89	708.134

Una vez obtenidos resultados para el dímero de oxígeno a nivel UCCSD(T)-CBS, así como también utilizando diferentes funcionales DFT, pasamos a modelar al tetrámero de oxígeno. Recordemos que utilizando la aproximación antiferromagnética de Gaussian podemos calcular de forma directa a las combinaciones abab y aabb del  $O_8$ , mientras que el singulete mas bajo del  $O_8$  lo obtenemos a través del procedimiento descrito anteriormente utilizando la aproximación de Heisenberg y por ende aplicando la interacción por pares. Por ese motivo, un aspecto de vital importancia es poder determinar el papel que juegan las interacciones de muchos cuerpos en la reproducción de resultados para la supermolécula. Este análisis sólo es posible realizarlo para las combinaciones *ab initio* que calculamos (abab y aabb) y comparándolas con los potenciales de interacción obtenidos a través de la utilización de las ecs. [69-71].

Debido al tamaño del sistema ( $O_8$ ) y a nuestras posibilidades de cálculo, sólo nos fue posible realizar cálculos de la supermolécula a un nivel máximo de UMP2-AVTZ (o UCCSD(T)-AVDZ). Por esta razón mostramos en la Figura 19 la comparación a dicho nivel de cálculo (UMP2-AVTZ) entre la supermolécula  $O_8$  en las combinaciones abab y aabb y los resultados obtenidos utilizando aproximación por pares a igual nivel de cálculo.

Observamos que el rol de las interacciones de muchos cuerpos no es relevante para las combinaciones abab y aabb en la mayor parte del rango de distancias analizado. Diferencias menores a los 3 *meV* entre el cálculo de la supermolécula vs interacción por pares se observan para todo el rango de distancia mayor a los 2.6 Å. A distancias de 2.6 Å y más profundas que este valor, las diferencias comienzan a ser superiores a los 6 *meV* representando, no obstante, en este punto un error porcentual del 4%. Estos errores porcentuales llegan al 10% a los 1.8 Å.

Mostramos en la Tabla 8 las energías de interacción a distancias de 3.2 Å, obtenidas a través del cálculo de la supermolécula o aplicando el modelo de interacción por pares.

**Figura 19:** Comparación supermolécula  $O_8$  vs aproximación por pares a nivel UMP2-AVTZ, para las combinaciones AF(abab y aabb) y F(aaaa).

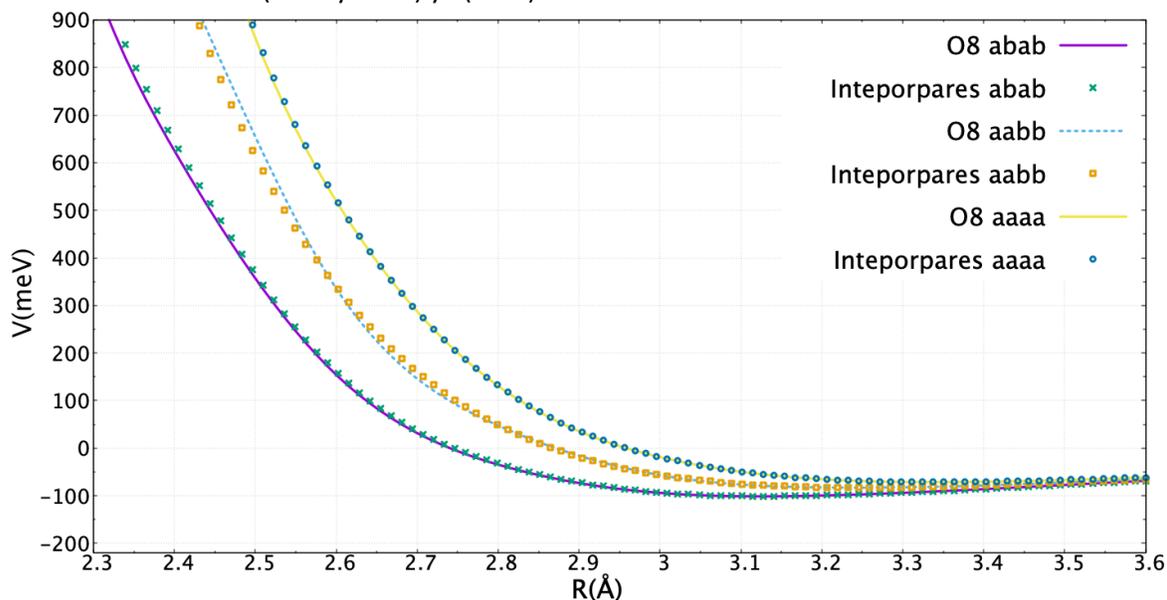


Tabla 8: Energías de interacción a distancias del pozo de potencial para la supermolécula  $O_8$  vs interacción por pares, para las combinaciones AF(abab y aabb) y F(aaaa). Resultados a nivel UMP2-AVTZ.

	Supermolécula	Interacción por pares
	$V(\text{meV}) / R(\text{Å})$	$V(\text{meV}) / R(\text{Å})$
<b>AF abab</b>	-99.69/3.2	-99.25/3.2
<b>AF aabb</b>	-82.63/3.2	-82.30/3.2
<b>F aaaa</b>	-70.58/3.4	-70.46/3.4

Resultados similares a los mostrados en la Figura 19 se observan al establecer las mismas comparaciones a otros niveles de cálculo (UPBE, UPBE0, UB3LYP, UM062X).

Como ya hemos mencionado repetidamente, no es posible modelar al estado singulete del  $O_8$ , de marcado carácter multireferencial, con la metodología antiferromagnética de Gaussian. Sin embargo, la obtención de este es de vital importancia debido al carácter no magnético de la fase épsilon del oxígeno sólido.

Una comparación entre los estados abab, aabb y singulete más bajo se muestra en la Figura 20 a nivel UCCSD(T)-CBS, todos obtenidos por el procedimiento de interacción por pares. Observamos la importancia de lograr una descripción correcta del estado singulete del tetrámero de oxígeno, siendo este el más profundo en energía de las tres combinaciones presentadas. Resultados

semejantes se presentan para los otros niveles de cálculo realizados. Esto es de especial relevancia a la hora de establecer comparación con resultados reportados en los estudios de DFT periódico,<sup>21</sup> en los que se utilizaron para estudios periódicos en el sólido de oxígeno, a estas combinaciones abab y aabb.

**Figura 20:** Comparación para el  $O_8$ , entre de las combinaciones abab, aabb y singlete más bajo, obtenidas por interacción por pares, a nivel UCCSD(T)-CBS.

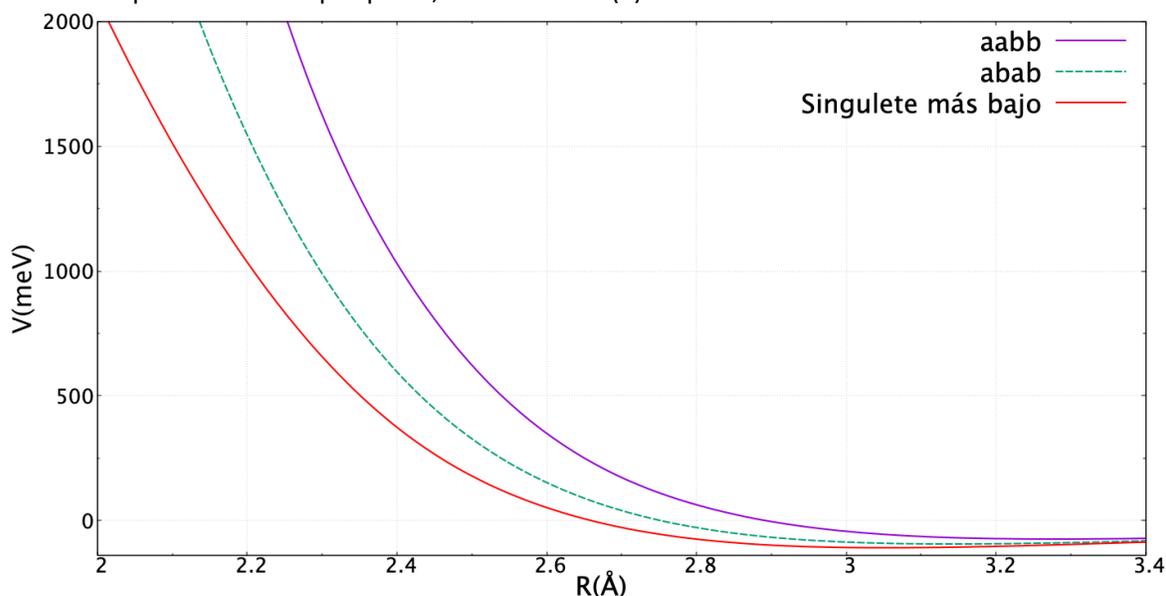


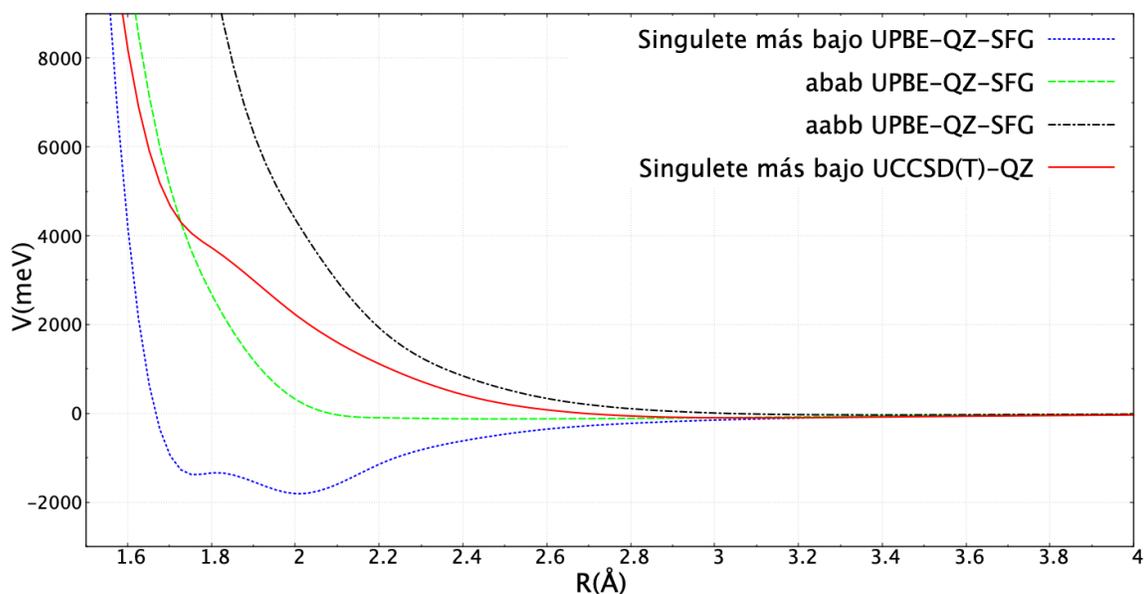
Tabla 9: Energías de interacción a distancias del pozo de potencial para las combinaciones abab, aabb y singlete más bajo, obtenidas por interacción por pares, a nivel UCCSD(T)-CBS.

Interacción por pares	$V(\text{meV}) / R(\text{Å})$
AF abab	-93.34/3.2
AF aabb	-72.73/3.2
Singlete mas bajo	-108.3/3.0

Una mención especial es necesario realizar para el caso del funcional UPBE. Como ya comentamos el incorrecto comportamiento de este funcional en el dímero de oxígeno, tiene una incidencia directa en el cálculo del tetrámero. La sobreestimación de las energías de interacción, particularmente para el estado AF del dímero, determinan que en el cálculo del singlete más bajo del tetrámero e incluso el cálculo de la combinación abab, tengan potenciales de interacción mucho más profundos que los correspondientes al singlete más bajo, a nivel UCCSD(T)-QZ, (Figura 21). El comportamiento de este funcional es incorrecto en todos los agregados de oxígeno estudiados,

desde el dímero hasta el tetrámero, y por ende un comportamiento incorrecto se observará también al modelar a la fase épsilon.

**Figura 21:** Comparación de las combinaciones abab, aabb y singulete más bajo, a nivel UPBE-QZ, con el singulete más bajo a nivel UCCSD(T)-QZ. Todas obtenidas a través del modelo de interacción por pares.



Con los elementos que acabamos de abordar, podemos establecer varios puntos de importancia a fin de continuar nuestro estudio, extendiéndonos hacia la fase épsilon:

. La elección de los funcionales DFT es un aspecto de vital importancia en la correcta descripción de la naturaleza dispersiva de cualquiera de los agregados del oxígeno. Nuestro objetivo es establecer comparaciones con trabajos previos, y de ahí la selección de los funcionales utilizados. Adicionalmente empleamos también al funcional M062X, del que se conoce que modela de forma correcta las interacciones dispersivas.<sup>57</sup>

. Debido a la naturaleza no magnética de la fase épsilon, es primordial lograr una correcta descripción del estado singulete más bajo de la celda unitaria (tetrámero de oxígeno). Esto se evidencia al establecer comparaciones con las combinaciones abab y aabb, utilizadas también en trabajos previos que emplean metodología no restringida.

. De los resultados de las comparaciones realizadas entre la supermolécula y aplicando interacción por pares, para las combinaciones abab y aabb (a nivel UMP2-AVTZ) podemos decir que las interacciones de muchos cuerpos comienzan a hacerse más relevantes a distancias menores a los 2 Å aproximadamente, consistentes con las Presiones mayores a los 60 GPa en el sólido.

### 3.3. Fase Épsilon

Con los elementos anteriormente listados, procedemos a realizar la modelación de la fase épsilon del oxígeno sólido. Para ello utilizamos al modelo ya mencionado en la sección de Metodología, el cual fue aplicado anteriormente ofreciendo muy buenos resultados.<sup>22</sup>

En la Figura 22 mostramos los resultados de introducir al referido modelo para la fase épsilon, los potenciales de interacción del singulete más bajo del  $O_8$ , obtenidos por interacción por pares, a nivel UCCSD(T), UPBE, UPBE0, UB3LYP y UM062X todos con base AVQZ.

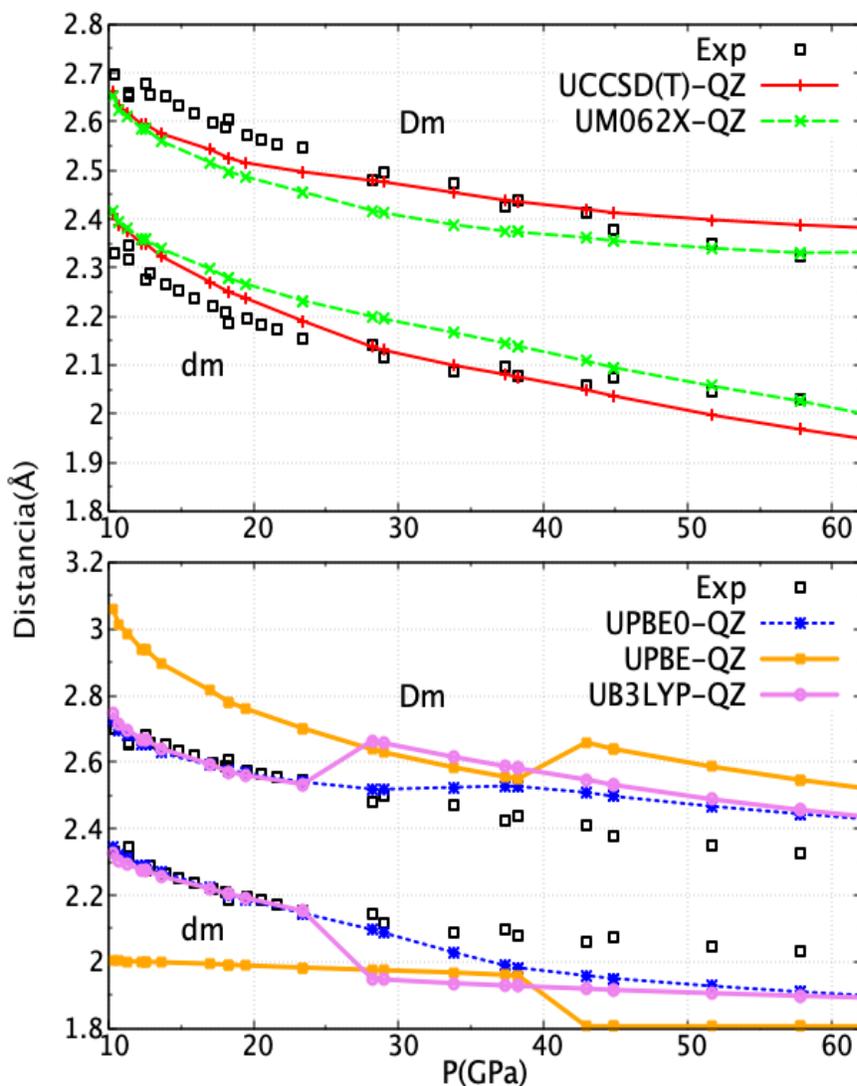
Como podemos observar los valores de las distancias  $d_m$  y  $D_m$  obtenidas con UM062X y UCCSD(T), están en buen acuerdo con los resultados experimentales en todo el rango de presiones mostrado. Las diferencias entre estos y el experimento comienzan a mostrarse para presiones superiores a los 60 GPa, correspondientes a valores de  $d_m$  menores a los 2 Å. Esto está en relación directa con lo mencionado en el dímero, debido a que a distancias inferiores a los 2 Å comienzan a mostrarse los errores de aplicar un modelo de interacción por pares.

Por otro lado, los funcionales UPBE0 y UB3LYP están en muy buen acuerdo en la zona de las bajas presiones, hasta presiones cercanas a los 24 GPa correspondientes a  $d_m$  de 2.1 Å aproximadamente. Al aumentar la presión, el comportamiento de estos se aleja rápidamente de los valores experimentales. Una vez más esto es un reflejo directo del comportamiento en el dímero: en los 2.1 Å, zona de la pared repulsiva, ambos funcionales son muy similares entre sí y menos repulsivos que los UCCSD(T), traduciéndose en menores valores de  $d_m$  en la fase épsilon.

Un aspecto a destacar es que los niveles de cálculo mencionados presentan un correcto comportamiento en todo el rango de presiones mostrado. Este comportamiento es especialmente relevante en la zona de las bajas presiones, a diferencia de los resultados mostrados en las Refs<sup>21, 29</sup> en los que se observa un aplanamiento de las curvas correspondientes en comparación con los resultados experimentales.

En el caso del funcional UPBE se encuentra nuevamente un comportamiento particular. Los resultados ya observados para el dímero están claramente reflejados en fase sólida: valores completamente alejados de los resultados experimentales en todo el rango de presiones analizado, presentándose valores de  $d_m$  consistentes con la sobreestimación que este funcional nos brinda para las energías de interacción  $O_2 - O_2$ .

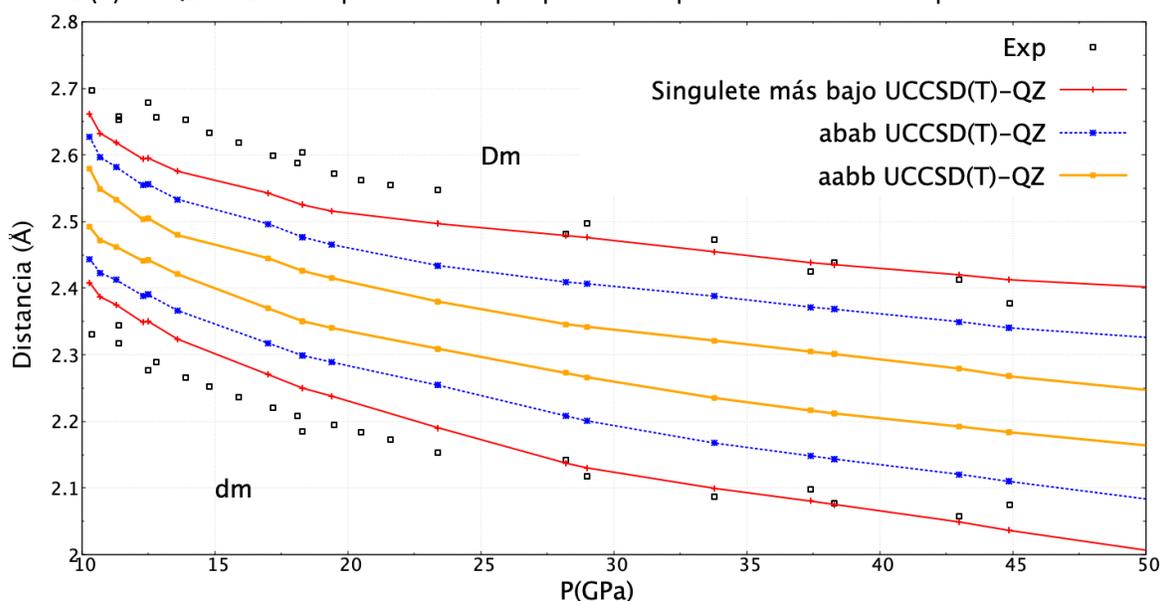
**Figura 22:** Dependencia con la presión de los parámetros  $d_m$  y  $D_m$  para la fase épsilon del oxígeno a UCCSD(T), UM062X, UPBE, UPBE0 y UB3LYP, todos con base AVQZ y su comparación con resultados experimentales.<sup>19</sup>



Los resultados encontrados evidencian, dentro de nuestro modelo, la importancia y necesidad de utilizar potenciales de interacción que sean capaces de reproducir, desde el mismo dímero, las características del sistema.

Otro aspecto por recalcar, aunque ya ha sido mencionado anteriormente, es la importancia de modelar adecuadamente al estado singulete que representa a la naturaleza no magnética de la fase epsilon. Las diferencias observadas para el dímero entre las combinaciones abab, aabb con el singulete más bajo, se hacen notorias también para la fase epsilon, al utilizar dentro del modelo a los potenciales de interacción calculados para las mencionadas combinaciones. En la Figura 23 mostramos los resultados de introducir al mencionado modelo, potenciales UCCSD(T)-QZ que responden a las combinaciones abab, aabb y singulete más bajo. Vemos como los valores de  $d_m$  y  $D_m$  para las combinaciones abab y aabb, están alejados de los resultados experimentales, de forma más marcada que los del singulete más bajo.

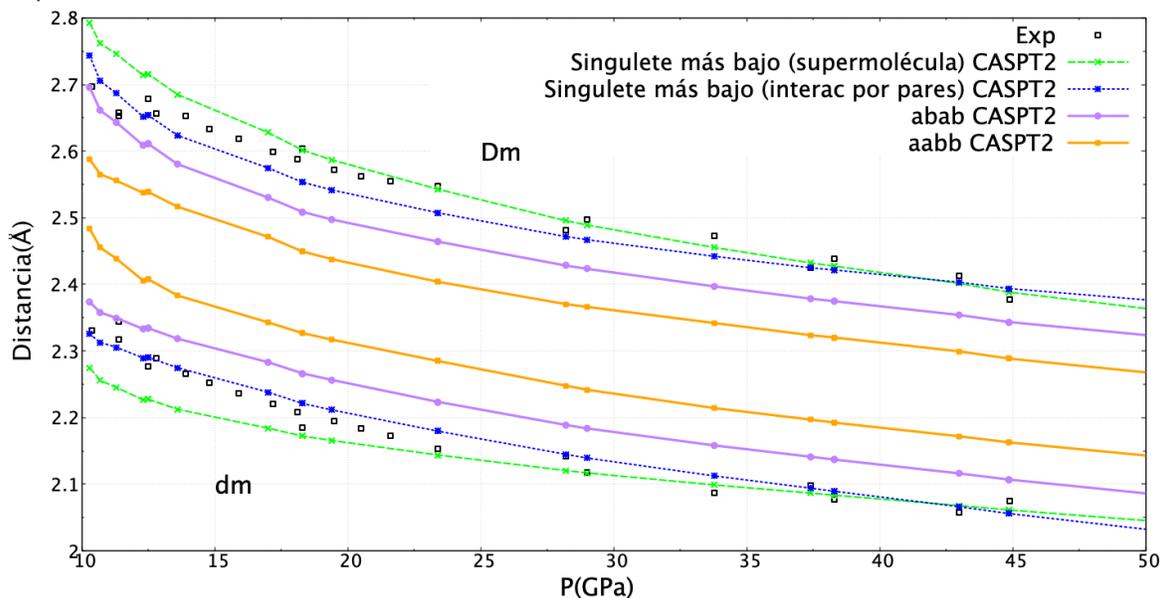
**Figura 23:** Dependencia con la presión de los parámetros  $d_m$  y  $D_m$  para la fase epsilon del oxígeno en las combinaciones abab, aabb y singulete mas bajo del  $(O_2)_4$ . Obtenidos a nivel UCCSD(T)-AVQZ utilizando aproximación por pares. Comparación con datos experimentales.<sup>19</sup>



Conclusiones semejantes se pueden obtener al analizar la Figura 24, en la que mostramos el comportamiento obtenido al aplicar al modelo de la fase epsilon, los potenciales híbrido-CASPT2 del singulete del  $(O_2)_4$ , así como los obtenidos aplicando interacción por pares para el singulete y para las combinaciones abab y aabb. Vemos como para las distancias hasta los 20 GPa

aproximadamente, el singlete del  $(O_2)_4$  obtenido por interacción por pares reproduce muy bien a los resultados experimentales. En las regiones de los 25 a 50 GPa aprox, ambos estados singletes (supermolécula e interacción por pares) son semejantes entre si y con los experimentales, debido a que estos valores de presión corresponden a valores de distancias intermoleculares en los que aún no es importante el papel de la interacción de muchos cuerpos en el cálculo de la supermolécula. Por otro lado, se hace nuevamente evidente la desviación de los resultados de las combinaciones abab y aabb, con respecto a los valores experimentales, en la mayor parte del rango de Presiones mostrado.

**Figura 24:** Dependencia con la presión de los parámetros  $d_m$  y  $D_m$  para la fase épsilon del oxígeno en las combinaciones abab, aabb y singlete del  $(O_2)_4$  así como sus homólogas obtenidas por interacción por pares, todas a nivel CASPT2. Comparación con datos experimentales.<sup>19</sup>



## Conclusiones

1. Se obtuvo el potencial de interacción del sistema  $O_2 - O_2$ , en sus 4 conformaciones base, a través del uso de metodología no restringida para los estados AF y F, mismos que correlacionan con la energía de los estados  $S = 1$  y  $S = 2$ . Los resultados se muestran como los más precisos obtenidos a la fecha para estos estados, debido al nivel de correlación incluido en los cálculos UCCSD(T) y al esquema de extrapolación de base empleado (AVTZ/AVQZ).

2. Se obtuvo el potencial de interacción para el estado  $S = 0$ , a través de la utilización de la aproximación de Heisenberg y partiendo de los estados  $S = 1$  y  $S = 2$ . La aproximación de Heisenberg es válida para la mayor parte del rango de distancias intermoleculares modelado, mismo rango de R en el que el potencial del estado singulete se muestra también como el más preciso obtenido a la fecha.

3. Los valores de los parámetros  $V_{sa}$  y  $J$  se presentan en buen acuerdo con los resultados experimentales y teóricos ya existentes, validando la exactitud de los potenciales no restringidos con los que obtenemos a estos parámetros.

4. Con los procedimientos y metodología seguidos en esta tesis, se pueden obtener resultados a un alto nivel de teoría, en el estudio de otros sistemas con acoplamiento de espines  $s_1 = s_2 = 1$ . Más allá, la metodología puede ser extrapolable a cualesquiera sistemas con acoplamientos entre espines iguales. La demostración del caso específico  $\frac{1}{2} - \frac{1}{2}$ , ha sido incluida.

5. Se obtuvieron valores del potencial para el estado singulete más bajo, característico de la fase épsilon del oxígeno sólido, a través de un análisis de los esquemas acoplado-desacoplado y haciendo uso de la aproximación de Heisenberg. Es necesario notar que esta aproximación es válida para distancias mayores a los 2 Å.

6. Los resultados obtenidos para la fase épsilon, aplicando un modelo de interacción por pares, se encuentran en muy buen acuerdo con los resultados experimentales, en el rango de presiones de los 10-50 GPa.

7. Se realizaron comparaciones con estudios de DFT periódico en el sólido. Gracias a estas, se evidencia la importancia de realizar una correcta descripción del estado singulete del tetrámero de oxígeno a fin de reproducir resultados experimentales de la fase épsilon. Mostramos que la elección de los funcionales DFT a emplear es un aspecto de vital importancia, siendo necesaria la utilización de funcionales que, a priori, sean capaces de describir correctamente la naturaleza dispersiva de la interacción en agregados de oxígeno.

## Recomendaciones

- Desarrollo de nuevas superficies de energía potencial en forma analítica que incluyan los grados de libertad de la vibración de las moléculas y su aplicación al estudio de la transferencia de energía por colisiones, de interés en procesos atmosféricos en situaciones fuera del equilibrio termodinámico.
- Extender el estudio realizado en esta tesis a otros sistemas con interacción entre espines iguales. En particular aplicar el esquema del acoplamiento antiferromagnético a sistemas con interacción entre espines  $\frac{1}{2}$ .
- Habiendo mostrado la importancia de utilizar el potencial asociado al estado  $S = 0$  en el tetrámero, sería muy interesante desarrollar nuevas ideas a fin de incorporar esta mejora en cálculos periódicos.
- Desarrollo de métodos de Monte Carlo, a partir de los potenciales generados en esta tesis, para la determinación de las estructuras más estables y las propiedades magnéticas del oxígeno en fase condensada, en función de la temperatura y la presión.

## Agradecimientos

Agradezco a CONACyT por financiar esta beca de doctorado con No. Becario: 307123.

## Anexo 1

**Análisis de los esquemas acoplado-desacoplado en el caso de la interacción entre dos espines  $\frac{1}{2}$** 

Considerando  $s_1 = s_2 = \frac{1}{2}$ , y que el operador de espín cumple con las siguientes relaciones:

$$\hat{S}_{ij} = \hat{S}_i + \hat{S}_j$$

$$\hat{S}_{ij}^2 = \hat{S}_i^2 + \hat{S}_j^2 + 2\hat{S}_i\hat{S}_j$$

$$2\hat{S}_i\hat{S}_j = \hat{S}_{ij}^2 - (\hat{S}_i^2 + \hat{S}_j^2)$$

El resultado de aplicar el operador de espín  $\hat{S}_i^2$  sobre el estado  $\left|\frac{1}{2}; \pm\frac{1}{2}\right\rangle$ , utilizando la notación  $|s; m_s\rangle$ , es:

$$\hat{S}_i^2 \left|\frac{1}{2}; \pm\frac{1}{2}\right\rangle = \frac{3}{4} \left|\frac{1}{2}; \pm\frac{1}{2}\right\rangle \text{ dado que } \hat{S}^2 |s; m_s\rangle = s(s+1) |s; m_s\rangle$$

Con el objetivo de hacer un análisis análogo al del dímero de oxígeno, aplicamos la aproximación de Heisenberg para el cálculo del potencial:

$$\hat{V}_{ij}^2 = V_{sa} - 2J\hat{S}_i\hat{S}_j = V_{sa} - J\left(\hat{S}_{ij}^2 - \frac{3}{2}\right)$$

Se obtiene la expresión del potencial, dentro de la aproximación de Heisenberg, para los estados  $S = 0; 1$ , evaluando  $\hat{S}_{ij}^2$  en cada caso:

$$V_{ij}^{S=0} = V_{sa} + \frac{3}{2}J$$

$$V_{ij}^{S=1} = V_{sa} - \frac{1}{2}J$$

Los términos  $V_{sa}$  y  $J$  se obtienen de resolver el anterior sistema de ecuaciones de 2x2:

$$V_{sa} = \frac{V^{S=0} + 3V^{S=1}}{4}$$

$$J = \frac{V^{S=0} - V^{S=1}}{2}$$

Utilizando la notación de las bases acoplada y desacoplada de las ecs [57] y [58], pero obviando en esta última a los  $s_1, s_2$  y dejando solamente a los valores de proyección  $m_{s_1}$  y  $m_{s_2}$ , podemos representar a los estados acoplados como una combinación lineal de estados desacoplados, siendo los coeficientes de dicha combinación los términos de Clebsch-Gordan.

$$|1,1\rangle = \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle$$

$$|1,0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle + \left| -\frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle \right)$$

$$|1,-1\rangle = \left| -\frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle$$

$$|0,0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle - \left| -\frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle \right)$$

Evaluemos entonces al potencial del estado  $\left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle$ :

$$\left\langle \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right| \hat{V}_{12} \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle$$

Teniendo en cuenta que este estado  $\left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle = |1,1\rangle$ , siendo la relación directa entre las dos bases, entonces:

$\left\langle \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right| \hat{V}_{12} \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle = V_{sa} - \frac{1}{2}J$  siendo esta la energía del estado triplete en la representación de Heisenberg.

Mientras que para evaluación del potencial para el estado  $\left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle$ :

$$\left\langle \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right| \hat{V}_{12} \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle$$

debemos de auxiliarnos de la construcción del elemento desacoplado  $\left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle$  como combinación lineal de estados acoplados, quedando:

$\left|\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\right\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|0,0\rangle - |1,0\rangle)$ , lo cual indica que el estado desacoplado  $\left|\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\right\rangle$  tiene un 50 % de contaminación de los estados acoplados  $|1,0\rangle$  y  $|0,0\rangle$ .

$$\left\langle \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \left| \hat{V}_{12} \right| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle = \frac{1}{2} (\langle 0,0 | \hat{V}_{12} | 0,0 \rangle + \langle 1,0 | \hat{V}_{12} | 1,0 \rangle)$$

De esta forma podemos estimar el potencial  $\langle 0,0 | \hat{V}_{12} | 0,0 \rangle$ , conociendo previamente el valor del potencial para el estado  $|1,0\rangle$  el cual se obtiene dentro de nuestra metodología a través de un cálculo ferromagnético, y del estado  $\left|\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\right\rangle$  obtenido a través de un cálculo antiferromagnético. De esta forma es posible calcular al  $\langle 0,0 | \hat{V}_{12} | 0,0 \rangle$  como:

$$\langle 0,0 | \hat{V}_{12} | 0,0 \rangle = 2 \left\langle \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \left| \hat{V}_{12} \right| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle - \langle 1,0 | \hat{V}_{12} | 1,0 \rangle$$

Esta relación obtenida, es independiente de la utilización del hamiltoniano de Heisenberg, siendo una importante diferencia con respecto al caso  $s_1 = s_2 = 1$ .

## Anexo 2

**Evaluación del potencial  $V(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \vec{x}_3, \vec{x}_4)$  utilizando como aproximación al hamiltoniano de Heisenberg. Casos específicos de la forma:  $\langle m_{s1}, m_{s2}, m_{s3}, m_{s4} | V | m'_{s1}, m'_{s2}, m'_{s3}, m'_{s4} \rangle$**

Partiendo de  $V(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \vec{x}_3, \vec{x}_4) = (V_{sa_{12}} + V_{sa_{13}} + V_{sa_{14}} + V_{sa_{23}} + V_{sa_{24}} + V_{sa_{34}}) - 2(J_{12}S_1S_2 + J_{13}S_1S_3 + J_{14}S_1S_4 + J_{23}S_2S_3 + J_{24}S_2S_4 + J_{34}S_3S_4)$

Y de las relaciones

$$(S_i + S_j) \cdot (S_i + S_j) = S_i^2 + S_j^2 + 2S_iS_j = S_{ij}^2 \quad \gamma \quad S_i \cdot S_j = \frac{1}{2}(S_{ij}^2 - S_i^2 - S_j^2)$$

Interacciones a distancias correspondientes al lado del tetrámero se producirán entre los pares de moléculas i-j: 1-2; 2-3; 3-4; 4-1; mientras que interacciones de la diagonal serán entre las moléculas 1-3 y 2-4 (Ver Figura 6) de la sección Modelos y Métodos.

- Caso diagonal:  $\langle m_{s1}, m_{s2}, m_{s3}, m_{s4} | V | m_{s1}, m_{s2}, m_{s3}, m_{s4} \rangle$

$$\langle \mathbf{1}, \mathbf{1}, -\mathbf{1}, -\mathbf{1} | V | \mathbf{1}, \mathbf{1}, -\mathbf{1}, -\mathbf{1} \rangle$$

$$= \left( V_{saL} - \frac{J_{12L}}{2} [\langle \mathbf{1}, \mathbf{1} | S_{12}^2 | \mathbf{1}, \mathbf{1} \rangle - \langle \mathbf{1} | S_1^2 | \mathbf{1} \rangle - \langle \mathbf{1} | S_2^2 | \mathbf{1} \rangle] \right) \langle -\mathbf{1} | -\mathbf{1} \rangle \langle -\mathbf{1} | -\mathbf{1} \rangle +$$

$$\left( V_{saD} - \frac{J_{13}}{2} [\langle \mathbf{1}, -\mathbf{1} | S_{13}^2 | \mathbf{1}, -\mathbf{1} \rangle - \langle \mathbf{1} | S_1^2 | \mathbf{1} \rangle - \langle -\mathbf{1} | S_3^2 | -\mathbf{1} \rangle] \right) \langle \mathbf{1} | \mathbf{1} \rangle \langle -\mathbf{1} | -\mathbf{1} \rangle +$$

$$\left( V_{saL} - \frac{J_{14L}}{2} [\langle \mathbf{1}, -\mathbf{1} | S_{14}^2 | \mathbf{1}, -\mathbf{1} \rangle - \langle \mathbf{1} | S_1^2 | \mathbf{1} \rangle - \langle -\mathbf{1} | S_4^2 | -\mathbf{1} \rangle] \right) \langle \mathbf{1} | \mathbf{1} \rangle \langle -\mathbf{1} | -\mathbf{1} \rangle +$$

$$\left( V_{saL} - \frac{J_{23L}}{2} [\langle \mathbf{1}, -\mathbf{1} | S_{23}^2 | \mathbf{1}, -\mathbf{1} \rangle - \langle \mathbf{1} | S_2^2 | \mathbf{1} \rangle - \langle -\mathbf{1} | S_3^2 | -\mathbf{1} \rangle] \right) \langle \mathbf{1} | \mathbf{1} \rangle \langle -\mathbf{1} | -\mathbf{1} \rangle +$$

$$\left( V_{saD} - \frac{J_{24D}}{2} [\langle \mathbf{1}, -\mathbf{1} | S_{24}^2 | \mathbf{1}, -\mathbf{1} \rangle - \langle \mathbf{1} | S_2^2 | \mathbf{1} \rangle - \langle -\mathbf{1} | S_4^2 | -\mathbf{1} \rangle] \right) \langle \mathbf{1} | \mathbf{1} \rangle \langle -\mathbf{1} | -\mathbf{1} \rangle +$$

$$\left( V_{saL} - \frac{J_{34L}}{2} [\langle -\mathbf{1}, -\mathbf{1} | S_{34}^2 | -\mathbf{1}, -\mathbf{1} \rangle - \langle -\mathbf{1} | S_3^2 | -\mathbf{1} \rangle - \langle -\mathbf{1} | S_4^2 | -\mathbf{1} \rangle] \right) \langle \mathbf{1} | \mathbf{1} \rangle \langle \mathbf{1} | \mathbf{1} \rangle$$

Dado que  $\langle m_i | m_j \rangle = 1$  si y solo si  $i = j$ ; de lo contrario  $\langle m_i | m_j \rangle = 0$

$$\begin{aligned}
 & \langle \mathbf{1}, \mathbf{1}, -\mathbf{1}, -\mathbf{1} | V | \mathbf{1}, \mathbf{1}, -\mathbf{1}, -\mathbf{1} \rangle \\
 &= V_{saL} - \frac{J_{12L}}{2} [\langle 1, 1 | S_{12}^2 | 1, 1 \rangle - 4] + V_{saD} - \frac{J_{13}}{2} [\langle 1, -1 | S_{13}^2 | 1, -1 \rangle - 4] + V_{saL} \\
 & - \frac{J_{14L}}{2} [\langle 1, -1 | S_{14}^2 | 1, -1 \rangle - 4] + V_{saL} - \frac{J_{23L}}{2} [\langle 1, -1 | S_{23}^2 | 1, -1 \rangle - 4] + V_{saD} \\
 & - \frac{J_{24D}}{2} [\langle 1, -1 | S_{24}^2 | 1, -1 \rangle - 4] + V_{saL} - \frac{J_{34L}}{2} [\langle -1, -1 | S_{34}^2 | -1, -1 \rangle - 4]
 \end{aligned}$$

Por tanto, para los elementos diagonales

$$\begin{aligned}
 \langle m_{s1}, m_{s2}, m_{s3}, m_{s4} | V | m_{s1}, m_{s2}, m_{s3}, m_{s4} \rangle &= V_{saL} - \frac{J_{12L}}{2} [\langle m_1, m_2 | S_{12}^2 | m_1, m_2 \rangle - 4] \\
 + V_{saD} - \frac{J_{13}}{2} [\langle m_1, m_3 | S_{13}^2 | m_1, m_3 \rangle - 4] + V_{saL} - \frac{J_{14L}}{2} [\langle m_1, m_4 | S_{14}^2 | m_1, m_4 \rangle - 4] \\
 + V_{saL} - \frac{J_{23L}}{2} [\langle m_2, m_3 | S_{23}^2 | m_2, m_3 \rangle - 4] + V_{saD} - \frac{J_{24D}}{2} [\langle m_2, m_4 | S_{24}^2 | m_2, m_4 \rangle - 4] \\
 + V_{saL} - \frac{J_{34L}}{2} [\langle m_3, m_4 | S_{34}^2 | m_3, m_4 \rangle - 4]
 \end{aligned}$$

- Elementos que difieren en 2 valores de  $m_s$

$$\begin{aligned}
 & \langle \mathbf{1}, \mathbf{1}, -\mathbf{1}, -\mathbf{1} | V | \mathbf{1}, \mathbf{0}, -\mathbf{1}, \mathbf{0} \rangle \\
 &= \left( V_{saL} - \frac{J_{12L}}{2} [\langle 1, 1 | S_{12}^2 | 1, 0 \rangle - \langle 1 | S_1^2 | 1 \rangle - \langle 1 | S_2^2 | 0 \rangle] \right) \langle -1 | -1 \rangle \langle -1 | 0 \rangle + \\
 & \left( V_{saD} - \frac{J_{13}}{2} [\langle 1, -1 | S_{13}^2 | 1, -1 \rangle - \langle 1 | S_1^2 | 1 \rangle - \langle -1 | S_3^2 | -1 \rangle] \right) \langle 1 | 0 \rangle \langle -1 | 0 \rangle + \\
 & \left( V_{saL} - \frac{J_{14L}}{2} [\langle 1, -1 | S_{14}^2 | 1, 0 \rangle - \langle 1 | S_1^2 | 1 \rangle - \langle -1 | S_4^2 | 0 \rangle] \right) \langle 1 | 0 \rangle \langle -1 | -1 \rangle + \\
 & \left( V_{saL} - \frac{J_{23L}}{2} [\langle 1, -1 | S_{23}^2 | 0, -1 \rangle - \langle 1 | S_2^2 | 0 \rangle - \langle -1 | S_3^2 | -1 \rangle] \right) \langle 1 | 1 \rangle \langle -1 | 0 \rangle + \\
 & \left( V_{saD} - \frac{J_{24D}}{2} [\langle 1, -1 | S_{24}^2 | 0, 0 \rangle - \langle 1 | S_2^2 | 0 \rangle - \langle -1 | S_4^2 | 0 \rangle] \right) \langle 1 | 1 \rangle \langle -1 | -1 \rangle + \\
 & \left( V_{saL} - \frac{J_{34L}}{2} [\langle -1, -1 | S_{34}^2 | -1, 0 \rangle - \langle -1 | S_3^2 | -1 \rangle - \langle -1 | S_4^2 | 0 \rangle] \right) \langle 1 | 1 \rangle \langle 1 | 0 \rangle
 \end{aligned}$$

$$\langle \mathbf{1}, \mathbf{1}, -\mathbf{1}, -\mathbf{1} | V | \mathbf{1}, \mathbf{0}, -\mathbf{1}, \mathbf{0} \rangle = V_{saD} - \frac{J_{24D}}{2} [\langle 1, -1 | S_{24}^2 | 0, 0 \rangle]$$

Por tanto: Si  $|m_{s1}, m_{s2}, m_{s3}, m_{s4}\rangle$  y  $|m'_{s1}, m'_{s2}, m'_{s3}, m'_{s4}\rangle$  difieren en 2 valores de  $m_s$ , la evaluacion queda:

$$\begin{aligned} & \langle m_{s1}, m_{s2}, m_{s3}, m_{s4} | V | m'_{s1}, m'_{s2}, m'_{s3}, m'_{s4} \rangle \\ & = V_{sa_{ij}} - \frac{J_{m_{si}, m_{sj}}}{2} [\langle m_{si}, m_{sj} | S_{ij}^2 | m'_{si}, m'_{sj} \rangle] \end{aligned}$$

Donde:  $m_{si}, m_{sj}$  son los elementos que difieren de  $m'_{si}, m'_{sj}$  respectivamente.

- Elementos que difieren en 3 ó 4 valores de  $m_s$ .

$$\begin{aligned} & \langle \mathbf{1}, \mathbf{1}, -\mathbf{1}, -\mathbf{1} | V | \mathbf{1}, -\mathbf{1}, \mathbf{0}, \mathbf{0} \rangle \\ & = \left( V_{saL} - \frac{J_{12L}}{2} [\langle 1, 1 | S_{12}^2 | 1, -1 \rangle - \langle 1 | S_1^2 | 1 \rangle - \langle 1 | S_2^2 | -1 \rangle] \right) \langle -1 | 0 \rangle \langle -1 | 0 \rangle + \\ & \left( V_{saD} - \frac{J_{13}}{2} [\langle 1, -1 | S_{13}^2 | 1, 0 \rangle - \langle 1 | S_1^2 | 1 \rangle - \langle -1 | S_3^2 | 0 \rangle] \right) \langle 1 | -1 \rangle \langle -1 | 0 \rangle + \\ & \left( V_{saL} - \frac{J_{14L}}{2} [\langle 1, -1 | S_{14}^2 | 1, 0 \rangle - \langle 1 | S_1^2 | 1 \rangle - \langle -1 | S_4^2 | 0 \rangle] \right) \langle 1 | -1 \rangle \langle -1 | 0 \rangle + \\ & \left( V_{saL} - \frac{J_{23L}}{2} [\langle 1, -1 | S_{23}^2 | -1, 0 \rangle - \langle 1 | S_2^2 | -1 \rangle - \langle -1 | S_3^2 | 0 \rangle] \right) \langle 1 | 1 \rangle \langle -1 | 0 \rangle + \\ & \left( V_{saD} - \frac{J_{24D}}{2} [\langle 1, -1 | S_{24}^2 | -1, 0 \rangle - \langle 1 | S_2^2 | -1 \rangle - \langle -1 | S_4^2 | 0 \rangle] \right) \langle 1 | 1 \rangle \langle -1 | 0 \rangle + \\ & \left( V_{saL} - \frac{J_{34L}}{2} [\langle -1, -1 | S_{34}^2 | 0, 0 \rangle - \langle -1 | S_3^2 | 0 \rangle - \langle -1 | S_4^2 | 0 \rangle] \right) \langle 1 | 1 \rangle \langle 1 | -1 \rangle \\ & \langle \mathbf{1}, \mathbf{1}, -\mathbf{1}, -\mathbf{1} | V | \mathbf{1}, -\mathbf{1}, \mathbf{0}, \mathbf{0} \rangle = 0 \end{aligned}$$

Por tanto si  $|m_{s1}, m_{s2}, m_{s3}, m_{s4}\rangle$  y  $|m'_{s1}, m'_{s2}, m'_{s3}, m'_{s4}\rangle$  difieren en 3 ó 4 valores de  $m_s$ , entonces  $V \langle m_{s1}, m_{s2}, m_{s3}, m_{s4} | V | m'_{s1}, m'_{s2}, m'_{s3}, m'_{s4} \rangle = 0$ .

## Referencias bibliográficas

1. Kittel, C., *Introduction to solid state physics*. 8th ed.; Wiley: Hoboken, NJ, 2005; p 680.
2. Lewis, G. N., The magnetism of oxygen and the molecule O<sub>4</sub>. *J. Am. Chem. Soc.* **1924**, *46* (9), 2027-2032.
3. Pauling, L., *The nature of the chemical bond*. 3er ed.; Ithaca, N.Y., 1960.
4. Brutschy, B.; Hobza, P., van der Waals Molecules III: Introduction. *Chem. Rev.* **2000**, *100* (11), 3861-3862.
5. Carr, L. D.; DeMille, D.; Krens, R. V.; Ye, J., Cold and ultracold molecules: science, technology and applications. *New J. Phys.* **2009**, *11* (5), 055049.
6. Slinger, T. G.; Copeland, R. A., Energetic Oxygen in the Upper Atmosphere and the Laboratory. *Chem. Rev.* **2003**, *103* (12), 4731-4766.
7. Pfeilsticker, K.; Bösch, H.; Camy-Peyret, C.; Fitzenberger, R.; Harder, H.; Osterkamp, H., First atmospheric profile measurements of UV/visible O<sub>4</sub> absorption band intensities: Implications for the spectroscopy, and the formation enthalpy of the O<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> dimer. *Geophys. Res. Lett.* **2001**, *28* (4595).
8. *Molecular Complexes in Earth's, Planetary, Cometary, and Interstellar Atmospheres*. World Scientific Publishing: Singapore.
9. Karman, T.; Koenis, M. A. J.; Banerjee, A.; Parker, D. H.; Gordon, I. E.; van der Avoird, A.; van der Zande, W. J.; Groenenboom, G. C., O<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> and O<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> collision-induced absorption mechanisms unravelled. *Nature Chemistry* **2018**, *10* (5), 549-554.
10. Thalman, R.; Volkamer, R., Temperature dependent absorption cross-sections of O<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> collision pairs between 340 and 630 nm and at atmospherically relevant pressure. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15* (37), 15371-15381.
11. Solomon, S.; Portmann, R. W.; Sanders, R. W.; Daniel, J. S., Absorption of solar radiation by water vapor, oxygen, and related collision pairs in the Earth's atmosphere. *J. Geophys. Res.* **1998**, *103* (D4), 3847-3858.
12. Klemperer, W.; Vaida, V., Molecular complexes in close and far away. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2006**, *103* (28), 10584-10588.
13. Hernández-Lamonedá, R.; Hernández, M. I.; Carmona-Novillo, E.; Campos-Martínez, J.; Echave, J.; Clary, D. C., Theoretical evidence for the reaction O<sub>2</sub>(v) + O<sub>2</sub>(v = 0) → O<sub>3</sub>(X<sup>1</sup>A<sub>1</sub>) + O(3P). *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *276* (1), 152-156.
14. Misra, A.; Meadows, V.; Claire, M.; Crisp, D., Using Dimers to Measure Biosignatures and Atmospheric Pressure for Terrestrial Exoplanets. *Astrobiology* **2014**, *14* (2), 67-86.
15. Oda, T.; Pasquarello, A., Noncollinear magnetism in liquid oxygen: A first-principles molecular dynamics study. *Phys. Rev. B* **2004**, *70* (13), 134402.
16. Ulivi, L.; Santoro, M.; Gorelli, F. A.; Bini, R., The ε Phase of Solid Oxygen: Evidence of an O<sub>4</sub> Molecule Lattice. *Phys. Rev. Lett.* **1999**, *83*, 4093.
17. Freiman, Y. A.; Jodl, H. J.; Crespo, Y., Solid oxygen revisited. *Phys. Rep.* **2018**, *743* (1), 1-55.
18. Lundegaard, L. F.; Weck, G.; McMahan, M. I.; Desgreniers, S.; Loubeyre, P., Observation of an O<sub>8</sub> molecular lattice in the epsilon phase of solid oxygen. *Nature* **2006**, *443* (201).
19. Fujihisa, H.; Akahama, Y.; Kaamura, H.; Ohishi, Y.; Shimomura, O.; Yamawaki, H.; Sakashita, M.; Gotoh, Y.; Takeya, S.; Honda, K., O<sub>8</sub> Cluster Structure of the Epsilon Phase of Solid Oxygen. *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *97* (085503).
20. Crespo, Y.; Fabrizio, M.; Scandolo, S.; Tosatti, E., Collective spin 1 singlet phase in high-pressure oxygen. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2014**, *111* (29), 10427-10432.

21. Ramírez-Solís, A.; Zicovich-Wilson, C. M.; Hernández-Lamonedada, R.; Ochoa-Calle, A. J., Antiferromagnetic vs. non-magnetic  $\epsilon$  phase of solid oxygen. Periodic density functional theory studies using a localized atomic basis set and the role of exact exchange. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19* (4), 2826-2833.
22. Bartolomei, M.; Carmona-Novillo, E.; Hernández, M. I.; Pérez-Ríos, J.; Campos-Martínez, J.; Hernández-Lamonedada, R., Molecular oxygen tetramer (O<sub>2</sub>)<sub>4</sub>: Intermolecular interactions and implications for the epsilon solid phase. *Phys. Rev. B* **2011**, *84*, 092105.
23. Jensen, F., *Introduction to Computational Chemistry (Second Edition)*. John Wiley & Sons Ltd: The Atrium, Southern Gate, Chichester, West Sussex PO19 8SQ, England, 2007.
24. Carmona-Novillo, E.; Bartolomei, M.; Hernandez, M. I.; Campos-Martínez, J.; Hernandez-Lamonedada, R., Ab initio rovibrational structure of the lowest singlet state of O<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>. *J. Chem. Phys.* **2012**, *137*, 114304.
25. Bartolomei, M.; Carmona-Novillo, E.; Hernández, M. I.; Campos-Martínez, J.; Hernández-Lamonedada, R., Global ab initio potential energy surfaces for the O<sub>2</sub>(3Sigma<sub>g</sub><sup>-</sup>)+O<sub>2</sub>(3Sigma<sub>g</sub><sup>-</sup>) interaction. *J. Chem. Phys.* **2010**, *133* (12), 124311.
26. Bartolomei, M.; Hernández, M. I.; Campos-Martínez, J.; Carmona-Novillo, E.; Hernández-Lamonedada, R., The intermolecular potentials of the O<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> dimer: a detailed ab initio study of the energy splittings for the three lowest multiplet states. *Phys Chem Chem Phys* **2008**, *10* (35), 5374-80.
27. Bartolomei, M.; Carmona-Novillo, E.; Hernández, M. I.; Campos-Martínez, J.; Hernández-Lamonedada, R., Accurate ab initio intermolecular potential energy surface for the quintet state of the O<sub>2</sub>(3Sigma<sub>g</sub><sup>-</sup>)-O<sub>2</sub>(3Sigma<sub>g</sub><sup>-</sup>) dimer. *J. Chem. Phys.* **2008**, *128* (21), 214304.
28. Bartolomei, M.; Pérez-Ríos, J.; Carmona-Novillo, E.; Hernández, M. I.; Campos-Martínez, J.; Hernández-Lamonedada, R., Can density functional theory methods be used to simulate the phase of solid oxygen? *Chem. Phys. Lett.* **2014**, *592* (170).
29. Ochoa-Calle, A. J.; Zicovich-Wilson, C. M.; Hernandez-Lamonedada, R.; Ramirez-Solis, A., Understanding the  $\epsilon$  and  $\zeta$  High-Pressure Solid Phases of Oxygen. Systematic Periodic Density Functional Theory Studies Using Localized Atomic Basis. *J. Chem. Theory Comput.* **2015**, *11* (1195).
30. Podeszwa, R.; Szalewicz, K., Communication: Density functional theory overcomes the failure of predicting intermolecular interaction energies. *J. Chem. Phys.* **2012**, *136*, 161102.
31. Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; X. Li, M. C., A. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, and D. J. Fox *Gaussian 09*, 2009.
32. Levine, I. N., Química Cuántica. 5ta edición. PEARSON EDUCACIÓN, S. A., Ed. 2001.
33. Cramer, C. J., *Essentials of Computational Chemistry. Theories and Models*. John Wiley & Sons Ltd: The Atrium, Southern Gate, Chichester, West Sussex PO19 8SQ, England, 2004.
34. Szabo, A.; Ostlund, N. S., *Modern quantum chemistry: introduction to advanced electronic structure theory*. Dover Publications Inc.: New York, 1996.
35. Löwdin, P.-O., Quantum Theory of Many-Particle Systems. III. Extension of the Hartree-Fock Scheme to Include Degenerate Systems and Correlation Effects. *Phys. Rev.* **1955**, *97* (6), 1509-1520.

36. Koch, W.; Holthausen, M. C., *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*. Wiley-VCH Verlag GmbH: Weinheim, Germany, 2001.
37. Møller, C.; Plesset, M. S., Note on an approximation treatment for many-electron systems. *Physical Review* **1934**, *46* (7), 0618-0622.
38. Bartlett, R. J., Coupled-cluster approach to molecular structure and spectra: a step toward predictive quantum chemistry. *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 1697–1708.
39. Sonnenberg, J. L.; Schlegel, H. B.; Hratchian, H. P., Spin Contamination in Inorganic Chemistry Calculations. In *Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry*, Solomon, E. I.; Scott, R. A.; King, R. B., Eds. Wiley: 2009; pp 173-186.
40. Schlegel, H. B., Moeller-Plesset perturbation theory with spin projection. *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 3075.
41. Leininger, M.; Nielsen, I.; Crawford, T. D.; Janssen, C., A new diagnostic for open-shell coupled-cluster theory. *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *328*, 431-436.
42. Lee, T. J.; Taylor, P. R., A diagnostic for determining the quality of single-reference electron correlation methods. *Int. J. Quantum Chem.* **1989**, *36* (S23), 199-207.
43. Sivalingam, K.; Krupicka, M.; Auer, A. A.; Neese, F., Comparison of fully internally and strongly contracted multireference configuration interaction procedures. *J. Chem. Phys.* **2016**, *145* (5), 054104.
44. Szalay, P. G.; Müller, T.; Gidofalvi, G.; Lischka, H.; Shepard, R., Multiconfiguration Self-Consistent Field and Multireference Configuration Interaction Methods and Applications. *Chem. Rev.* **2012**, *112* (1), 108-181.
45. Andersson, K.; Malmqvist, P. Å.; Roos, B. O., Second-order perturbation theory with a complete active space self-consistent field reference function. *J. Chem. Phys.* **1992**, *96* (2), 1218-1226.
46. Andersson, K.; Malmqvist, P. A.; Roos, B. O.; Sadlej, A. J.; Wolinski, K., Second-order perturbation theory with a CASSCF reference function. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94* (14), 5483-5488.
47. Pulay, P., A perspective on the CASPT2 method. *Int. J. Quantum Chem.* **2011**, *111* (13), 3273-3279.
48. Roca-Sanjuán, D.; Aquilante, F.; Lindh, R., Multiconfiguration second-order perturbation theory approach to strong electron correlation in chemistry and photochemistry. *WIREs Computational Molecular Science* **2012**, *2* (4), 585-603.
49. Pitoňák, M.; Heßelmann, A., Accurate Intermolecular Interaction Energies from a Combination of MP2 and TDDFT Response Theory. *J. Chem. Theory Comput.* **2010**, *6* (1), 168-178.
50. Hohenberg, P.; Kohn, W., Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev.* **1964**, *136* (3B), B864.
51. Kohn, W.; Sham, L. J., Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Phys. Rev.* **1965**, *140* (4A), A1133.
52. Perdew, J. P.; Schmidt, K., Jacob's ladder of density functional approximations for the exchange-correlation energy. *AIP Conf. Proc.* **2001**, *577* (1), 1-20.
53. Vosko, S. H.; Wilk, L.; Nusair, M., Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis. *Can. J. Phys.* **1980**, *58* (8), 1200-1211.
54. Perdew, J. P.; Wang, Y., Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Phys. Rev. B* **1992**, *45* (23), 13244-13249.
55. Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M., Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77* (18), 3865-3868.
56. Tao, J.; Perdew, J. P.; Staroverov, V. N.; Scuseria, G. E., Climbing the Density Functional Ladder: Nonempirical Meta-Generalized Gradient Approximation Designed for Molecules and Solids. *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *91* (14), 146401.

57. Zhao, Y.; Truhlar, D. G., The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals. *Theor. Chem. Acc.* **2008**, *120* (1), 215-241.
58. Zhao, Y.; Schultz, N. E.; Truhlar, D. G., Exchange-correlation functional with broad accuracy for metallic and nonmetallic compounds, kinetics, and noncovalent interactions. *J. Chem. Phys.* **2005**, *123* (16), 161103.
59. Zhao, Y.; Schultz, N. E.; Truhlar, D. G., Design of Density Functionals by Combining the Method of Constraint Satisfaction with Parametrization for Thermochemistry, Thermochemical Kinetics, and Noncovalent Interactions. *J. Chem. Theory Comput.* **2006**, *2* (2), 364-382.
60. Yu, H. S.; He, X.; Li, S. L.; Truhlar, D. G., MN15: A Kohn–Sham global-hybrid exchange–correlation density functional with broad accuracy for multi-reference and single-reference systems and noncovalent interactions. *Chemical Science* **2016**, *7* (8), 5032-5051.
61. Becke, A. D., Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Phys. Rev. A* **1988**, *38* (6), 3098-3100.
62. Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G., Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys. Rev. B* **1988**, *37* (2), 785-789.
63. Adamo, C.; Barone, V., Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110* (13), 6158-6170.
64. Zhao, Y.; Truhlar, D. G., Density Functional for Spectroscopy: No Long-Range Self-Interaction Error, Good Performance for Rydberg and Charge-Transfer States, and Better Performance on Average than B3LYP for Ground States. *The Journal of Physical Chemistry A* **2006**, *110* (49), 13126-13130.
65. Burns, L. A.; Mayagoitia, Á. V.-.; Sumpter, B. G.; Sherrill, C. D., Density-functional approaches to noncovalent interactions: A comparison of dispersion corrections (DFT-D), exchange-hole dipole moment (XDM) theory, and specialized functionals. *J. Chem. Phys.* **2011**, *134* (8), 084107.
66. Johnson, E. R.; Mackie, I. D.; DiLabio, G. A., Dispersion interactions in density-functional theory. *J. Phys. Org. Chem.* **2009**, *22* (12), 1127-1135.
67. Johnson, E. R.; Becke, A. D.; Sherrill, C. D.; DiLabio, G. A., Oscillations in meta-generalized-gradient approximation potential energy surfaces for dispersion-bound complexes. *J. Chem. Phys.* **2009**, *131* (3), 034111.
68. Wheeler, S. E.; Houk, K. N., Integration Grid Errors for Meta-GGA-Predicted Reaction Energies: Origin of Grid Errors for the M06 Suite of Functionals. *J. Chem. Theory Comput.* **2010**, *6* (2), 395-404.
69. Dunning, T. H., Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen. *J. Chem. Phys.* **1989**, *90* (2), 1007.
70. Woon, D. E.; Dunning, T. H., Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. IV. Calculation of static electrical response properties. *J. Chem. Phys.* **1994**, *100* (4), 2975.
71. Woon, D. E.; Dunning, T. H., Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. III. The atoms aluminum through argon. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98* (2), 1358.
72. Woon, D. E.; Dunning, T. H., Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. V. Core-valence basis sets for boron through neon. *J. Chem. Phys.* **1995**, *103* (11), 4572.
73. Truhlar, D. G., Basis-set extrapolation. *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *294*, 45-48.
74. Halkier, A.; Helgaker, T.; Jørgensen, P.; Klopper, W.; Olsen, J., Basis-set convergence of the energy in molecular Hartree–Fock calculations. *Journal of Chemical Physics Letters* **1999**, *302* (437).

75. Bak, K. L.; Jørgensen, P.; Olsen, J.; Helgaker, T.; Klopper, W., Accuracy of atomization energies and reaction enthalpies in standard and extrapolated electronic wave function/basis set calculations. *J. Chem. Phys.* **2000**, *112* (21), 9229-9242.
76. Klopper, W., R12 methods, Gaussian geminals. *Modern Methods and Algorithms of Quantum Chemistry* **2000**.
77. Bak, K. L.; Halkier, A.; Jørgensen, P.; Olsen, J.; Helgaker, T.; Klopper, W., Chemical accuracy from 'Coulomb hole' extrapolated molecular quantum-mechanical calculations. *Journal of Molecular Structure* **2001**, *375* (567).
78. Halkier, A.; Helgaker, T.; Jørgensen, P.; Klopper, W.; Olsen, J., Basis-set convergence of the energy in molecular Hartree–Fock calculations. *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *302* (5), 437-446.
79. Jensen, F., The basis set convergence of the Hartree–Fock energy for H<sub>2</sub>. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110* (14), 6601.
80. Duijneveldt, F. B. v.; Rijdt, J. G. C. M. v. D.-v. d.; Lenthe, J. H. v., State of the Art in Counterpoise Theory. *Chem. Rev.* **1994**, *94* (1873-1 885).
81. Dunning, T. H., A Road Map for the Calculation of Molecular Binding Energies. *The Journal of Physical Chemistry A* **2000**, *104* (40), 9062-9080.
82. Liedl, K. R., Dangers of counterpoise corrected hypersurfaces. Advantages of basis set superposition improvement. *J. Chem. Phys.* **1998**, *108* (8), 3199-3204.
83. Gutowski, M.; Duijneveldt, F. B. v.; Chalasinski, G.; Piela, L., Proper correction for the basis set superposition error in SCF calculations of intermolecular interactions. *Mol. Phys.* **1987**, *31*.
84. Van Mourik, T.; Wilson, A. K.; Peterson, K. A.; Woon, D. E.; Dunning, T. H., The Effect of Basis Set Superposition Error (BSSE) on the Convergence of Molecular Properties Calculated with the Correlation Consistent Basis Sets. In *Adv. Quantum Chem.*, Sabin, J. R.; Zerner, M. C.; Brändas, E.; Wilson, S.; Maruani, J.; Smeyers, Y. G.; Grout, P. J.; McWeeny, R., Eds. Academic Press: 1998; Vol. 31, pp 105-135.
85. Daza, M. C.; Dobado, J. A.; Molina, J. M.; Salvador, P.; Duran, M.; Villaveces, J. L., Basis set superposition error-counterpoise corrected potential energy surfaces. Application to hydrogen peroxide...X (X=F-, Cl-, Br-, Li+, Na+) complexes. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110* (24), 11806-11813.
86. Long, C. A., Spectroscopic investigation of van der Waals molecules. I. The infrared and visible spectra of (O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>. *J. Chem. Phys.* **1973**, *58* (11), 4824.
87. Goodman, J.; Brus, L. E., Structure and energy transfer within isolated (O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> dimers via high resolution electronic spectroscopy. *J. Chem. Phys.* **1977**, *67* (10), 4398.
88. Campargue, A.; Biennier, L.; Bussery-Honvault, B.; Kachanov, A.; Veyret, V.; Churassy, S.; Jost, R.; Bacis, R.; Dougherty, D., Rotationally resolved absorption spectrum of the O<sub>2</sub> dimer in the visible range. *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *288* (734).
89. Atkins, P.; Friedman, R., *Molecular Quantum Mechanics*. Oxford University Press: Great Britain, 2005.
90. Biennier, L.; Romanini, D.; Kachanov, A.; Campargue, A.; Bussery-Honvault, B.; Bacis, R., Structure and rovibrational analysis of the [O<sub>2</sub>(1Δg)v=0]<sub>2</sub>←[O<sub>2</sub>(3Σg- )v=0]<sub>2</sub> transition of the O<sub>2</sub> dimer. *J. Chem. Phys.* **2000**, *112* (14), 6309-6321.
91. Wormer, P. E. S.; van der Avoird, A., (Heisenberg) exchange and electrostatic interactions between O<sub>2</sub> molecules: An ab initio study. *J. Chem. Phys.* **1984**, *81* (4), 1929.
92. Bussery, B.; Wormer, P. E. S., A van der Waals intermolecular potential for (O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>. *J. Chem. Phys.* **1993**, *99* (2), 1230-1239.
93. Bussery-Honvault, B. a.; Veyret, V., Quantum mechanical study of the vibrational–rotational structure of [O<sub>2</sub>(3Σg-)]<sub>2</sub>. Part I. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, *1* (15), 3387-3393.

94. Hernandez-Lamoneda, R.; Bartolomei, M.; Hernandez, M. I.; Campos-Martinez, J.; Dayou, F., Intermolecular Potential of the O<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> Dimer. An ab Initio Study and Comparison with Experiment. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109* (11587).
95. Tajti, A.; Lendvay, G.; Szalay, P. G., Dimol Emission of Oxygen Made Possible by Repulsive Interaction. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2017**, *8* (14), 3356-3361.
96. Pérez-Ríos, J.; Tejada, G.; Fernández, J. M.; Hernández, M. I.; Montero, S., Inelastic collisions in molecular oxygen at low temperature ( $4 \leq T \leq 34$  K). Close-coupling calculations versus experiment. *J. Chem. Phys.* **2011**, *134* (17), 174307.
97. Aquilanti, V.; Ascenzi, D.; Bartolomei, M.; Cappelletti, D.; Cavalli, S.; Víttores, M. d. C.; Pirani, F., Molecular Beam Scattering of Aligned Oxygen Molecules. The Nature of the Bond in the O<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> Dimer. *J. Amer. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 10794-10802.
98. van Hemert, M. C.; Wormer, P. E. S.; van der Avoird, A., Ab Initio Calculation of the Heisenberg Exchange Interaction between O<sub>2</sub> Molecules. *Phys. Rev. Lett.* **1983**, *51* (13), 1167-1170.
99. Santoro, M.; Gorelli, F. A.; Ulivi, L.; Bini, R.; Jodl, H. J., Antiferromagnetism in the high-pressure phases of solid oxygen: Low-energy electronic transitions. *Phys. Rev. B* **2001**, *64*, 64428.
100. Waldrop, J.; Patkowski, K., Spin splittings from first-order symmetry-adapted perturbation theory without single-exchange approximation. *J. Chem. Phys.* **2019**, *150*, 074109.
101. Patkowski, K.; Żuchowski, P. S.; Smith, D. G. A., First-order symmetry-adapted perturbation theory for multiplet splittings. *J. Chem. Phys.* **2018**, *148*, 164110.
102. Koide, A.; Kihara, T., Intermolecular forces for D<sub>2</sub>,N<sub>2</sub>,O<sub>2</sub>,F<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub>. *Chemical Physics* **1974**, *5*, 34-48.
103. Carmona-Novillo, E.; Bartolomei, M.; Pérez-Ríos, J.; Campos-Martínez, J.; Hernández, M. I., Diatom-diatom interactions: Building potential energy surfaces and effect of intramolecular vibrations. *Int. J. Quantum Chem.* **2011**, *111* (2), 333-341.
104. Chalasinski, G.; Szczesniak, M., State of the Art and Challenges of the ab Initio Theory of Intermolecular Interactions. *Chem. Rev.* **2000**, *100* (4227).
105. Neaton, J. B.; Ashcroft, N. W., Low-energy linear structures in dense oxygen: implications for the epsilon phase. *Phys. Rev. Lett.* **2002**, *88* (20), 205503.
106. Crespo, Y.; Fabrizio, M.; Scandolo, S.; Tosatti, E., Collective spin 1 singlet phase in high-pressure oxygen. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2014**, *11* (29).
107. Cabria, I.; López, M. J.; March, N. H.; Alonso, J. A., Evolution of the atomic structure and the magnetism of small oxygen clusters. *Comput. Theor. Chem.* **2013**, *1021* (215), 215-221.
108. Řezáč, J.; Hobza, P., Describing Noncovalent Interactions beyond the Common Approximations: How Accurate Is the "Gold Standard," CCSD(T) at the Complete Basis Set Limit? *J. Chem. Theory Comput.* **2013**, *9* (5), 2151-2155.
109. Eters, R. D.; Kobashi, K.; Belak, J., Calculated properties of solid O<sub>2</sub> under pressure at low temperature. *Phys. Rev. B* **1985**, *32* (6), 4097-4105.
110. Freiman, Y. A.; Jodl, H. J., Solid oxygen. *Phys. Rep.* **2004**, *401* (1), 1-228.