

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS**

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

“Estudio estructural y del efecto de Jahn-Teller de segundo orden de las especies H_4X^{n+} ($n=0,1$; $X= O, S, Se, Te, Po$), NH_4 y NH_4^- ”

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

Lic. Alonso Daniel Jacobo Hernandez

DIRECTOR DE TESIS

Dr. Ramón Hernández Lamonedá



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS



Instituto de
Investigación en
Ciencias
Básicas y
Aplicadas

INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS BÁSICAS Y APLICADAS

Coordinación de Programas Educativos

Posgrado en Ciencias



**DR. JEAN MICHEL GRÉVY MACQUART
COORDINADOR DEL POSGRADO EN CIENCIAS
PRESENTE**

Atendiendo a la solicitud para emitir DICTAMEN sobre la revisión de la TESIS titulada: **Estudio estructural y del efecto de Jahn-Teller de segundo orden de las especies H_4X^{n+} ($n=0,1$; $X= O, S, Se, Te, Po$), NH_4 y NH_4^+** , que presenta el alumno **Alonso Daniel Jacobo Hernández (10036241)** para obtener el título de **Maestro en Ciencias**.

Nos permitimos informarle que nuestro voto es:

NOMBRE	DICTAMEN	FIRMA
Dr. Alejandro Ramírez Solís CInC-UNAM	APROBADO	
Dr. Antonio Gamboa Suárez CIQ-UAEM	APROBADO	
Dr. Marcelo Enrique Galván Espinosa UAM	APROBADO	
Dr. Ramón Hernández Lamoneda CIQ-UAEM	APROBADO	
Dr. Minhhuu Ho Nguyen CIQ-UAEM	APROBADO	



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

Se expide el presente documento firmado electrónicamente de conformidad con el ACUERDO GENERAL PARA LA CONTINUIDAD DEL FUNCIONAMIENTO DE LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS DURANTE LA EMERGENCIA SANITARIA PROVOCADA POR EL VIRUS SARS-COV2 (COVID-19) emitido el 27 de abril del 2020.

El presente documento cuenta con la firma electrónica UAEM del funcionario universitario competente, amparada por un certificado vigente a la fecha de su elaboración y es válido de conformidad con los LINEAMIENTOS EN MATERIA DE FIRMA ELECTRÓNICA PARA LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE ESTADO DE MORELOS emitidos el 13 de noviembre del 2019 mediante circular No. 32.

Sello electrónico

RAMON HERNANDEZ LAMONEDA | Fecha:2022-06-06 09:22:34 | Firmante

Jak0C7cx9Y15nCVMHNECNK/Ygkod6NEXUJJ2cPkdwY5/gNxt71dbhjQtUomkwCKBOKXg3pd3Qzq/wkic4MhZPLJ5e7QMFzsvG3BDIWp49pEOg711qFds+Kjkrbwo15DjPLOCv0XjTzbbU74tvlbn8YDaHj4taFwrZMEacF8yesGHT5g73AG5p1YvDU++of0gh+OMFCFTQMhuKgwfgq9Xj/iIWOXSE/ww3/90HZue77w0XUpfmbDDYbXcauPpKCeDsOwGKs0zzodU/kEqv6VFH+HTuSyOxZHP9/1GIA2/1GhSEbi3TRqa180glCPFe+hR3XdAZexVOCzMJbSw==

MINHUY HO NGUYEN | Fecha:2022-06-06 09:54:54 | Firmante

aMRiuAkaOMJqQnQwuPKJ8FCt0cpm6SLZ2Zf1tpb1Qmz46Yp/nikOQu9VSgeyKJaY+7QBxkoRwmi0M0Uc6Bs0zRTECXRX70xgLowjstHh7lzY5hzDWT1mwjnf0poHY++yZB97ZTLcJX82apTftqgQt8rvacyUASN7OSyPKBnS1FoTYkrPSGJFj4njfMGecABaerljoKYN7gZG2v5DkHqGqMkaBgR4GRsMiHT8hpH6bFerl7+g2UWUllilKlEdHqp9jhy0o6ds/st6n8+iYlcAFEMvBV9HEDwZYplL/s+WmqBga+SLnbvfyTwTVLCwqgGz0DEYHA5gg6lJpZfFQQ==

ALEJANDRO RAMIREZ SOLIS | Fecha:2022-06-06 11:19:44 | Firmante

QBHmxdpzdvd17r3LNVlGEjwB3aeyge/KHs6TUvqEoTkWkTEfDEghg3Yvr7hmYpjosWqB64oX4CAEXQC3n5uLxrs9dlZ1Pp6wmBLNienm8E1J42VR0vg7c+/e9XxS3PthLIPZAF2tHZOIPX6oMsLmjfv/a6iuz+gO/jslW1Y68FNecWJqRKN5o4sKVGXcpDnu+RduFG9rCTMVXJysojvPGS4iwqhkfmRdxigtMcA5N9ml4y6UnKallGo5owp41P1nobgaBD/phC5yck eZYFDaE7PQSPiCkVCPNq/knwOhwrcrNwi2npsvMxHplGs/k/xcooV8dyP2dTCAk1w==

MARCELO ENRIQUE GALVÁN ESPINOSA | Fecha:2022-06-06 17:42:01 | Firmante

WPd3ZK7W9JaVq2ePOBgTaWLA5R283XYZndgFF5gWyY4X+UmJ+pyUoddEwMikn/ovTqfjroirUoFFKzFswOZwsOt0Y0jlpesk4PZXBfgBIGZnqLWHuHjXiapnPWKWSU8woQJNSidy8rsMOH9Ki7+UwAy3Kg1teMrigBBXaVzeUivxfs99AtQS/YFqWRrYCbKi1QDWdGBszYcEGhGaO+J9IP+a933EWPwNWhuqCPgQJ/vFNyctq131VbRFxG7dHdXQV9+uytYMZfYDiictBRexLUN8a64DEMl5+TzuokCoN5uvTZ07KGWp9B/Pmsd6hJZ3IY++AwJZ9jvVINsvg==

ANTONIO GAMBOA SUAREZ | Fecha:2022-06-07 15:52:26 | Firmante

EhPLn1XDZXNso3YakNgtZTb+U5KnlhRX4eTuGLg5DiUxO2w8bXczZoPsUf3jfiqjChCnrmG6iWxN3sXoQrJnBvYaJCPjoytKLme7QSW9bVGnCrwvFEXwd3mbdHMRqmuOcmC9ltFRQRcCuCw4TXjhJwNyiiFye/wVsxSEL/1E7Eem06ZE4eDnS8hrx+PiNph/1ATNqsGLvEt17bcWULoMftGittb05/QusO0wJ+fkfWc6XSjsHLGqCnNueg3a0aC/eEfgsG4FrywWpM Mi97o4lWpyTGmaHb6L7bn9qTnizJzZdhjOjQMRL4qa7wa3NriVeb+uuKh8OEL0+b84TCsw==

Puede verificar la autenticidad del documento en la siguiente dirección electrónica o escaneando el código QR ingresando la siguiente clave:



01KTEiJyl

<https://efirma.uaem.mx/noRepudio/iCm7WEBE5T9nt6FW1NhLaULMXPodWRY3>





El presente trabajo se realizó en el Centro de Investigaciones químicas de la Universidad Autónoma del Estado de Morelos (CIQ-UAEM), bajo la dirección del Dr. Ramón Hernández Lamonedá, y con el apoyo del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) a través de la beca 867524.

Índice general

Resumen	8
1 Introducción	9
1.1 Recciones en medios súper ácidos	11
1.2 Almacenamiento de hidrógeno	14
2 Hipótesis	16
3 Objetivo	17
4 Fundamentación Teórica	18
4.1 Antecedentes	18
4.2 Marco teórico	19
4.2.1 Métodos multiconfiguracionales	19
4.2.2 CASSCF	19
4.2.3 Promedio de estados MCSCF	22
4.2.4 SRCI	23
4.2.5 MRCI	24
4.2.6 CASPT2	24
4.3 Efecto de Jahn-Teller de primer y segundo orden	25
4.3.1 Método de diagnóstico BBR	27
4.3.2 Intersecciones cónicas y cruces evitados	27
4.3.2.1 Una descripción matemática de las ICs	28
4.3.2.2 Caso 1: dos estados que no se cruzan dentro de la aproximación de Born-Oppenheimer.	30
4.3.2.3 Caso 2: una intersección de estados no cónica.	30
4.3.2.4 Caso 3: una intersección cónica general	30

4.3.2.5	Caso 4: intersecciones cónicas por Jahn-Teller	31
4.3.2.6	Caso 5: el efecto de Jahn-Teller de segundo orden	32
5	Metodología	33
5.1	Herramientas computacionales	36
5.1.1	Hardware	36
5.1.2	Software	36
6	Resultados	37
6.1	Estabilidad local de la especie tetraédrica H_4X^{2+}	39
6.2	Efecto de Jahn-Teller de segundo orden para la especie tetraédrica H_4X^+ y el caso particular del H_4S^+	40
6.3	Estabilidad de la especie tetraédrica NH_4 vs inestabilidad del H_4O^+	47
6.4	Estabilidad de la especie tetraédrica NH_4^- vs inestabilidad del H_4X (X=calcógeno)	55
7	Conclusiones y Perspectivas	57
	Bibliografía	59

Índice de figuras

1.1	Mecanismos de reacción propuestos para el intercambio hidrógeno-deuterio en medios súper ácidos. ²	11
1.2	Proceso termodinámico para la obtención del H_4S^{2+} a partir del H_4O^{2+} . ³	12
1.3	Estructura de un súper ácido formado a partir del SH_3^+ en fase condensada, que contine especies similares a los dicaciones con simetría C_{3v} . ³	12
1.4	Estructura de equilibrio formada entre el oxatriquinano y el súper ácido $(CHB_{11}Cl_{11})$ unidos mediante un puente de hidrógeno. ¹¹	13
1.5	Reacción de metátesis para generar la especie $[NH_4]^+[BH_4]^-$ donde M es el ion amonio para nuestro caso de interes. ¹³	14
4.1	Ilustración de los orbitales activos para un CAS con 2 electrones y 3 orbitales activos, extendido a RAS SD.	22
4.2	Representación de una intersección cónica en el caso del efecto de Jahn-Teller	31
4.3	Representación de una cruce evitado generado por el efecto Jahn-Teller de segundo orden.	32
6.1	Frecuencia vibracional para todas las especies dicacionicas H_4X^{2+} (X= O, S, Se, Te, Po) a nivel CASSCF/aug-cc-pwCVTZ.	39
6.2	Frecuencias armónicas vibracionales en cm^{-1} para los monocaciones H_4X^+ (X= O, S, Se, Te, Po) en el estado 2A_1 calculadas con la base aug-cc-pwCVTZ. a) SS CASSCF. b) SA CASSCF: donde se promediaron con los mismos pesos el estado basal 2A_1 y los primeros estados excitados 2T_2 .	41
6.3	Frecuencias armónicas vibracionales en cm^{-1} para el monocación H_4X^+ (X= O, S, Se) a dos niveles: a) SS CASSCF estándar (S) b) CASSCF estándar con el procedimiento BBR (BBR). Utilizando la base aug-cc-pwCVTZ.	43

6.4	Frecuencias armónicas vibracionales en cm^{-1} para las especies NH_4^+ y H_4O^{2+} a dos niveles: a) SS CASSCF estándar (S) b) CASSCF estándar con el procedimiento BBR. Utilizando la base aug-cc-pwCVTZ.	47
6.5	Diagrama de Walsh para el a) NH_4 y b) H_4O^+ , calculado a nivel RHF/aug-cc-pwCVTZ.	50
6.6	Comparación entre los términos involucrados en el diagrama de Walsh, V_{ne} , V_{ee} , ϵ_{3a_1} y t , entre NH_4 y H_4O^+	52
6.7	Diagrama de contorno del H_4N y H_4O^+ incluyendo los valores correspondientes de fracciones de electrón desde 90% a 10%.	54
6.8	Frecuencias armónicas vibracionales en cm^{-1} para las especies NH_4^- y H_4O a dos niveles: a) SS CASSCF estándar (S) b) CASSCF estándar con el procedimiento BBR (BBR). Utilizando la base aug-cc-pwCVTZ.	56

Índice de tablas

1.1	Canal de reacción, temperatura de descomposición T_d y entalpía de reacción asociada al liberar hidrógeno, para la especie $[\text{NH}_4]^+[\text{BH}_4]^-$	14
2.1	Frecuencias armónicas vibracionales para el H_4S^+ con diferentes métodos utilizando la base aug-cc-pVDZ.	16
6.1	Geometrías de equilibrio nivel CASSCF(8,8)/aug-cc-pwCVDZ y CASSCF(8,8)/aug-cc-pwCVTZ, de las especies H_2X (X=O,S,Se) y la comparación con el experimento.	37
6.2	Frecuencias vibracionales armónicas en cm^{-1} calculadas a nivel CASSCF(8,8)/aug-cc-pwCVDZ y CASSCF(8,8)/aug-cc-pwCVTZ, para las especies H_2X (X=O,S,Se) y la comparación con el experimento.	37
6.3	Geometrías de equilibrio nivel CASSCF(8,8)/aug-cc-pwCVDZ y CASSCF(8,8)/aug-cc-pwCVTZ activos, de las especies H_2X (X=O,S) y la comparación con el experimento.	38
6.4	Frecuencias vibracionales armónicas en cm^{-1} calculadas a nivel CASSCF(8,8)/aug-cc-pwCVDZ y CASSCF(8,8)/aug-cc-pwCVTZ, para las especies H_2X (X=O, S) y la comparación con el experimento.	38
6.5	Frecuencia vibracional para todas las especies dicatiónicas H_4X^{2+} (X= O, S, Se, Te, Po) a nivel CASSCF/aug-cc-pwCVTZ.	40
6.6	Frecuencias armónicas vibracionales en cm^{-1} para los monocationes H_4X^+ (X= O, S, Se, Te, Po) en el estado $^2\text{A}_1$ a nivel SS CASSCF/aug-cc-pwCVTZ.	41
6.7	Frecuencias armónicas vibracionales en cm^{-1} para los monocationes H_4X^+ (X= O, S, Se, Te, Po) a nivel SA CASSCF/aug-cc-pwCVDZ promediando los estado $^2\text{A}_1$ y $^2\text{T}_2$	42

6.8	Frecuencias armónicas vibracionales en cm^{-1} para los monocaciones H_4X^+ (X=	
	O, S, Se) a nivel CASSCF estándar con el procedimiento BBR (BBR). Utilizando	
	la base aug-cc-pwCVTZ.	44
6.9	Frecuencias armónicas vibracionales en cm^{-1} para el monocatión H_4S^+ con	
	diferentes métodos SS y SA y la base. aug-cc-pwCVDZ.	45
6.10	Frecuencias armónicas vibracionales en cm^{-1} para el monocatión H_4S^+ en el	
	estado $^2\text{A}_1$ con diferentes métodos multireferenciales altamente correlacionados y	
	la base aug-cc-pwCVDZ.	46
6.11	Frecuencias armónicas vibracionales en cm^{-1} para las especies NH_4^+ y H_4O^{2+} a dos	
	niveles: a) SS CASSCF estándar (S) b) CASSCF estándar con el procedimiento	
	BBR (BBR). Utilizando la base aug-cc-pwCVTZ.	48
6.12	Diferencia de energía entre los estrados $^2\text{A}_1$ y $^2\text{T}_2$ para el H_4N y H_4O^+	49
6.13	recuencias armónicas vibracionales en cm^{-1} para las especies NH_4^- y H_4O a dos	
	niveles: a) SS CASSCF estándar (S) b) CASSCF estándar con el procedimiento	
	BBR (BBR). Utilizando la base aug-cc-pwCVTZ.	57

Resumen

Las especies tetraédricas H_4X^{n+} ($n = 2, 1, 0$; X=calcógeno) fueron estudiadas a nivel CASSCF con el espacio activo de valencia completo, y la inestabilidad originada por el efecto de Jahn-Teller de segundo orden fue analizada para las especies H_4X^+ y H_4X . Todas las especies H_4X^{2+} son mínimos locales, pero todos los radicales H_4X^+ y las especies hipervalentes H_4X son inestables como lo muestra la curvatura negativa asociada a lo largo de los modos de estiramiento T_2 . La inestabilidad del H_4O^+ fue comparada con la estabilidad del radical isoelectrónico NH_4 . En paralelo con la argumentación del acoplamiento vibrónico, se construyó un modelo de partición de la energía total para analizar el origen de la curvatura negativa.

Demostramos que el decrecimiento precipitado de la VAE es en respuesta a la curvatura negativa T_2 en el H_4O^+ . La diferencia en la estabilidad de los radicales fue rastreada a las diferencias en la estructura electrónica mediante un análisis de densidad electrónica y la carga contenida en un volumen especificado.

1. Introducción

El hidrógeno como combustible es atractivo debido a su alta eficiencia energética y limpieza al ser quemado, sin embargo, su baja densidad hace que su utilización en forma gaseosa no sea práctica para ciertas aplicaciones, por lo que es de gran interés encontrar formas alternativas para su almacenamiento y uso. Debido a esta problemática surge la idea de almacenar hidrógeno en especies químicas. Una propuesta interesante es la de la utilización de moléculas altamente protonadas.^[1] La existencia del agua y ácido sulfhídrico diprotonados fue postulado por Olah et al.^{[2][3]} basándose en un estudio de resonancia magnética nuclear de las reacciones de intercambio de hidrógeno con deuterio en medios súper ácidos. Los autores sugieren que el intercambio D/H ocurre a través de especies dicationicas como intermediarios de reacción, dichas especies fueron estudiadas posteriormente mediante un cálculo ab initio, con los cuales se demostró la estabilidad cinética y termodinámica del H_4O^{2+} y H_4S^{2+} . Estos hallazgos fueron precedidos por cálculos de Kozmuta et al.^[4] y Choi et al.^[5] seguidos y recalculados de una manera más precisa con un estudio de estructura electrónica a nivel (QCISD(T)/6-311G(2df,2p)) por Boldyrev y Simons.^[6] Este último estudio confirmaba la existencia del tetraedro H_4O^{2+} como un mínimo local con una barrera de 38.1 kcal/mol separándolo de los productos $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{H}^+$, los cuales son térmicamente favorecidos por 61.3 kcal/mol. Estos autores reportaban que al reducir el dicatión H_4X^{2+} con un solo electrón se abre el camino a los productos $\text{H} + \text{H}_3\text{X}^+$. La energía liberada por la descomposición del monocatión H_4O^+ es referida como “energía de explosión” en dicho artículo y esta es de 65 Kcal/mol.

La afinidad electrónica vertical de los dicatiónes H_4X^{2+} , es aproximadamente entre 13-14 eV, esta excede al primer potencial de ionización de la mayoría de las moléculas. Esto provoca que la reducción del H_4X^{2+} a H_4X^+ sea altamente probable en medios químicos comunes. Centrándonos en el H_4O^{2+} y el H_4O^+ , en el H_4O^{2+} la estabilidad electrónica única, similar a la especie isoelectrónica Mg^{2+} , es aparentemente, capaz de contrarrestar la repulsión Coulombica y esto hace que la estructura electrónica tetraédrica sea localmente estable. ¿Por qué el H_4O^+

es inestable? Basándonos en la analogía con el Mg^{2+} los cuales son isoelectrónicos, estado basal ($[\text{Mg}^{2+}]3s (2S)$) y el primer estado excitado ($[\text{Mg}^{2+}]3p (2P)$) los estados electrónicos del Mg^+ están separados por 4.4 eV. Por lo que nosotros esperamos que el estado basal 2A_1 y el estado excitado 2T_2 del H_4O^+ sean cercanos en energía y por lo tanto susceptibles al acoplamiento vibrónico. Nuestra hipótesis, probada en este trabajo, es que el acoplamiento vibrónico entre los estados 2A_1 y 2T_2 da origen a una curvatura negativa para un conjunto de modos vibracionales de simetría T_2 del H_4X^+ , los cuales están dominadas por los estiramientos XH. La curvatura negativa provocaría la descomposición del H_4X^+ a $\text{H} + \text{H}_3\text{X}^+$ ($\text{X}=\text{O},\text{S}$) sin barrera, como observaron Boldyrev and Simons. En este trabajo caracterizamos el origen de la inestabilidad debido al efecto de Jahn-Teller de segundo orden (por sus siglas en ingles SOJT) con el método de espacio activo completo de campo autoconsistente (por sus siglas en inglés CASSCF) utilizando el formalismo desarrollado por Bearpark, Blancafort y Rob.⁷ La estabilidad local del H_4X^{2+} y la inestabilidad del H_4X^+ también será ilustrada para los demás calcógenos, Se, Te, y Po.

El H_4O^{2+} no es isoelectrónico únicamente con Mg^{2+} , sino que también es isoelectrónico con el NH_4^+ , aunque este último es equivalente al Na^+ y no al Mg^{2+} debido a la carga total en cada especie. La estabilidad geométrica del radical tetraédrico neutro NH_4 (2A_1) fue predicha por Herzberg⁸ el cual hizo una detección espectroscópica de la especie y caracterizándola con el espectro de emisión completo de dicha especie, como si el acoplamiento entre los estados electrónicos 2A_1 y 2T_2 fuera mucho más débil que en el caso de los radicales H_4X^+ ($\text{X}=\text{calcógeno}$) discutidos anteriormente. Un hecho sorprendente a primera vista es que la separación $2P - 2S$ en el átomo de Na^+ es de 2.2 eV comparada con la del Mg^+ de 4.4 eV. La estabilidad geométrica del radical 2A_1 del NH_4 condujo a la idea de un “enlace químico de Rydberg” propuesto por Boldyrev y Simons.⁹ Estos resultados nos llevaron a analizar el acoplamiento vibrónico ${}^2A_1/{}^2T_2$ en el NH_4 al mismo nivel que el XH_4^+ ($\text{X}=\text{calcógeno}$) para aclarar las similitudes y diferencias entre estos sistemas.

Por otra parte, la existencia del anión tetraedro NH_4^- (1A_1) fue postulado por el grupo de Nilles¹⁰ basado en su información obtenida mediante espectroscopía fotoelectrónica. Las propiedades espectroscópicas del NH_4^- sugieren una gran similitud estructural entre el NH_4^- y el NH_4 ,

una conclusión confirmada computacionalmente por diversos grupos. Claramente, tiene que existir un acoplamiento vibrónico entre los estados 1A_1 y 1T_2 en el NH_4^- , pero su fuerza es lo suficientemente débil para hacer que el NH_4^- sea geoméricamente estable.

1.1 Recciones en medios súper ácidos

La primera aparición del dicatión H_4O^{2+} fue en una reacción propuesta Olah et al.² En la cual se estudiaba el intercambio del ion deuterio por protones para el ion hidronio en medios súper ácidos, caracterizado por RMN.

Esquema I



Esquema II



Figura 1.1: Mecanismos de reacción propuestos para el intercambio hidrógeno-deuterio en medios súper ácidos.²

Para esta reacción se propusieron dos mecanismo posibles. El primero tenía como característica principal que el primer paso era el de perder un protón, contrario al segundo en el cual se buscaba ganar un protón. Este además tiene la característica de formar el H_4O^{2+} como intermediario de reacción. Posteriormente se repitió la reacción en un medio aún más ácido, teniendo como resultado esta vez que la reacción era más rápida, con esta información experimental pudieron concluir que el mecanismo que reproducía el comportamiento experimental era el segundo, esto debido al primer paso que era el de ganar un protón, el cual sería más rápido si el medio era aún más ácido. Con esta información se realizó un estudio computacional en el cual buscaba confirmar que el H_4O^{2+} era estable, confirmando que la especie era un mínimo geométrico en la superficie de energía potencial (SEP) en la forma de un tetraedro.

Posterior a este estudio, se realizó uno muy similar³ pero esta vez estudiando el intercambio de H/D para el ion sulfonio, obteniendo resultados experimentales equivalentes que en el ion hidronio, una vez más se realizaron cálculos para confirmar la estabilidad geométrica del dicatión, dando como resultado que la especie era aún más estable que la del oxígeno, esta conclusión tomada a partir de cálculos sobre la estabilidad termodinámica de las especies.

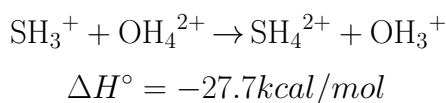


Figura 1.2: Proceso termodinámico para la obtención del H_4S^{2+} a partir del H_4O^{2+} .³

Es importante recordar que los cálculos son en condiciones aisladas en donde el SH_3^+ es termodinámicamente desfavorable. Sin embargo, los efectos de solvatación juegan un rol importante en la fase condensada donde es posible obtener un superácidos bien estructurado a partir del SH_3^+ , enlazándose entre ellos mediante puentes de hidrógeno.

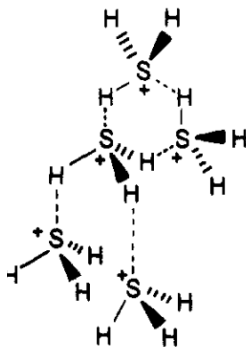


Figura 1.3: Estructura de un súper ácido formado a partir del SH_3^+ en fase condensada, que contine especies similares a los dicatiónes con simetría C_{3v} .³

Estos dos artículos sirvieron como precedentes sobre la posible existencia de los dicaciones H_4O^{2+} y H_4S^{2+} en medio súper ácidos, recientemente surgió un estudio de Stoyanov et al.^[11] en donde investigan una serie de especies con un oxígeno tetracoordinado de la forma $\text{R}_3\text{O}^+\cdots\text{H}^+$. Esta especie presenta muchas similitudes a la propuesta por Olah et al. En este artículo ellos mencionan que se puede generar especies de la forma R_3OH^{2+} mediante la alquilación aromática con sales de R_3O^+ . Una de estas especies es el $\text{Me}_3\text{OH}^{2+}$ el cual resultó ser más estable que el Me_3O^+ por 27.6 kcal/mol. Sin embargo, las reacciones de intercambio o alquilación en las que pueden generar este tipo de intermediarios no se dan en fase gas, sino más bien en fase líquida en medios súper ácidos los cuales pueden cambiar el panorama dramáticamente. Por ejemplo, el H_4O^{2+} no es un mínimo en algunos campos de reacción en modelos de solvente continuo. Para el caso del $\text{Me}_3\text{OH}^{2+}$ hay evidencia de que no hay una transferencia de protón completa en esta especie, si no que la activación se da a través de puentes de hidrógeno sobre el oxígeno tetravalente, $\text{Me}_3\text{O}^+\cdots\text{H}^+$.

Una de las propuestas más prometedoras de las especies $\text{R}_3\text{O}^+\cdots\text{H}^+$ fue hecha por Schneider y Werz^[12] en la cual los sustituyentes R eran policíclicos, esto para ayudar a estabilizar los calcógenos utilizados como centro tetracoordinado, esta propuesta era innovadora ya que se esperaba que estas especies fueran observables en un medio inerte. La especie investigada que mejores resultados obtuvo fue el ion básico oxatriquinano el cual es un ion que cuenta con un oxígeno triplemente coordinado con sustituyentes pentacíclicos. Este ion fue estabilizado mediante el súper ácido de Brønsted $\text{H}(\text{CHB}_{11}\text{Cl}_{11})$. Esta combinación de especies resultó ser estable en solución uniéndose mediante un enlace de hidrógeno.^[11]

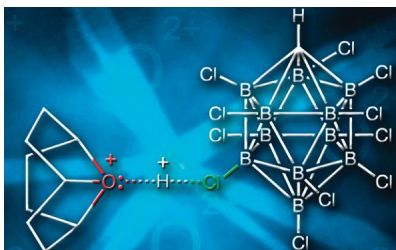


Figura 1.4: Estructura de equilibrio formada entre el oxatriquinano y el súper ácido ($\text{CHB}_{11}\text{Cl}_{11}$) unidos mediante un puente de hidrógeno.^[11]

1.2 Almacenamiento de hidrógeno

El hidrógeno como combustible es atractivo debido a su alta eficiencia energética y limpieza al ser quemado, sin embargo, su baja densidad hace que su utilización en forma gaseosa no sea práctica para ciertas aplicaciones, por lo que es de gran interés encontrar formas alternativas para su almacenamiento y uso. Debido a esta problemática surge la idea de almacenar hidrógeno en especies químicas. Un ejemplo de estas moléculas es el borohidruro de amonio: $[\text{NH}_4]^+[\text{BH}_4]^-$ ^[13] el cual fue generado experimentalmente mediante una reacción de metátesis, la cual consiste en un intercambio de enlaces entre dos especies químicas que reaccionan, como se puede ver en la figura 1.5. El borohidruro de amonio puede liberar hasta un 21% de hidrógeno por peso a temperaturas menores a 160 °C,^[11] mediante una reacción en varios pasos. Esto fue confirmado a partir de espectrometría de masas y la utilización de una bureta de gases para contener el hidrógeno liberado.

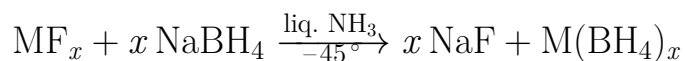


Figura 1.5: Reacción de metátesis para generar la especie $[\text{NH}_4]^+[\text{BH}_4]^-$ donde M es el ion amonio para nuestro caso de interes.^[13]

Paso	Material de inicio	Productos	T_d (°C)	ΔH (kJ/mol)
1a	$[\text{NH}_4]^+[\text{BH}_4]^-$	$\text{NH}_3\text{BH}_3 + \text{H}_2$		
1b	$[\text{NH}_4]^+[\text{BH}_4]^-$ + NH_3BH_3	$[\text{NH}_3\text{BH}_2\text{NH}_3]^+[\text{BH}_4]^-$ + H_2	50	-40
2	$[\text{NH}_3\text{BH}_2\text{NH}_3]^+[\text{BH}_4]^-$	PAB + H_2	85	-15
3	PAB + H_2	PIB + H_2	130	-13

Tabla 1.1: Canal de reacción, temperatura de descomposición T_d y entalpía de reacción asociada al liberar hidrógeno, para la especie $[\text{NH}_4]^+[\text{BH}_4]^-$.^[11]

La idea principal por la cual se plantea usar moléculas cargadas es que estas pueden ser estabilizadas por algún contraión en forma sólida, además de que los enlaces en estos iones generalmente son más débiles que los enlaces de una molécula neutra. En este sentido es natural considerar otras especies con un alto contenido en hidrógenos como H_3O^+ , esta última podría ser transformada en la especie H_4O^{2+} gracias al par de electrones libre que tiene el oxígeno.

Como se discutió en la sección anterior las especies H_4X^{2+} y $\text{R}_3\text{X}^+\cdots\text{H}^+$ pueden ser obtenidas en medios súper ácidos, por lo que la idea de estabilizar estas especies con contraiones para formar sales estables es factible y merece ser investigada. Sin embargo, hay que estudiar las reacciones como ácido de Lewis o Brønsted y buscar mecanismos que permitan estabilizar al sistema completo.

2. Hipótesis

Los dicaciones de la forma: XH_4^{2+} , son de sumo interés debido a que se plantean como moléculas capaces de almacenar hidrógeno, el cual es importante debido a su gran aplicación como combustible limpio. Estas, sin embargo, al ser dicaciones, se comportan como un súper ácido, tanto bajo la definición de ácido de Lewis como de Brønsted-Lowry. En trabajos anteriores¹⁴ se demostró que el H_4O^{2+} y H_4S^{2+} son geoméricamente estables, y a su vez cinéticamente estables frente a la transferencia de protón a algunas especies, sin embargo, para la transferencia de electrón, en el caso del H_4O^+ esta especie resultó ser inestable debido a la presencia del efecto de Jahn-Teller de segundo orden.

Para el caso del H_4S^+ y los demás calcógenos el problema es difícil, esto debido a que los resultados cambian según el método y la base que se utiliza, esto hace que sea complicado sacar una conclusión sobre la estabilidad geométrica de los monocaciones. Para el caso específico del H_4S^+ el cual fue el más estudiado con anterioridad, podemos ver que los valores de las frecuencias de estiramiento T_2 varían mucho, desde valores irrealmente grandes a nivel MP2, hasta discrepancias donde existe la duda sobre si las frecuencias son o no reales.

	HF	MP2	CCSD	CASSCF	RS2C	B3LYP	PBE
T_2	1264.4	1086.0	276.0	978.4	977.60	1109.8	1116.9
E	763.5	559.8	538.3	500.0	590.9	512.0	481.6
T_2	8011.5	10306.5	1857.6	4765.9 <i>i</i>	4569.03	2785.3 <i>i</i>	2271.3 <i>i</i>
A_1	2046.1	2013.9	1878.2	1721.4	1813.34	1861.1	1858.1

Tabla 2.1: Frecuencias armónicas vibracionales para el H_4S^+ con diferentes métodos utilizando la base aug-cc-pVDZ.

La hipótesis sobre el origen del problema es que el estado basal 2A_1 y los estados excitados 2T_2 son muy cercanos en energía, y a su vez tienen una interacción vibrónica muy alta, por lo que, tratarlos por separado con métodos optimicen variacionalmente un estado, no describe de manera balanceada el problema y eso da lugar a errores que terminan por provocar los valores tan altos de las frecuencias, y en algunos casos el error en la interpretación sobre si son o no reales. Otro posible origen del problema es que muchos de los cálculos reportados en la tabla [2.1](#) son calculadas mediante derivadas numéricas las cuales son obtenidas con base en evaluaciones de la energía en geometrías que no tienen simetría y que por el problema de no balancear los estados dan resultados espurios o incorrectos. Por lo que en este trabajo se busca esclarecer el problema al calcular frecuencias y en el caso de encontrar una inestabilidad en las especies, dar el origen de esta misma.

3. Objetivo

En este trabajo nos enfocaremos en determinar si las especies H_4X^{n+} ($n=2, 1, 0$; X =calcógeno) son estables, y en caso de no serlo determinar el origen de la inestabilidad, esto se hará mediante la realización de cálculos de un solo estado (SS) y cálculos de promedio de estados (SA), con métodos de una sola referencia y multireferenciales. A su vez se comparará la inestabilidad de los monocationes H_4X^+ con especies isoelectrónicas, para tratar de dar una explicación a la inestabilidad de lo monocationes basándonos en un análisis de la naturaleza del orbital SOMO (singly occupied molecular orbital) de dichas especies.

4. Fundamentación Teórica

4.1 Antecedentes

Este estudio continúa directamente el trabajo realizado por los grupos de los profesores Maciej Gutowski y Ramón Hernández,^[15] en el cual se estudiaban las estabildades relativas de las especies H_4X^{2+} ($X=O,S,Se,Te,Po$) frente a diferentes procesos disociativos. En este trabajo, se encontró que todas las especies eran termodinámicamente inestables ante la pérdida de un protón. Sin embargo, las especies resultaron ser cinéticamente estables al presentar barreras considerables de entre 40 a 70 kcal/mol para los diferentes calcógenos. En ese mismo trabajo, siguiendo la línea dejada por Boldyrev y Simons^[6] se trató de estudiar la estabilidad de los dicaciones con respecto a la transferencia de electrón. En ambos estudios se llegó a la conclusión de que para el caso $X=O$ la molécula es inestable ante la transferencia de protón ya que el monocación H_4O^+ es inestable debido al efecto de Jahn-Teller de segundo orden.

Para el caso de los demás monocationes, el estudio tomó un grado más de complejidad ya que dependiendo del cálculo y en algunos casos la base, cambian los resultados sobre si la especie era estable, o en algunos casos, los valores de las frecuencias no corresponden a lo esperado en términos físicos. En este sentido, es natural pensar que el próximo paso en la investigación era el de estudiar los monocationes a mayor detalle además de identificar el origen de la posible inestabilidad de estos.

4.2 Marco teórico

4.2.1 Métodos multiconfiguracionales

En los métodos monoconfiguracionales, describimos la función de onda con un solo determinante de Slater. Los multiconfiguracionales por otro lado, se construyen como una combinación lineal de varios determinantes, o configuraciones de estado (CSFs), cada CSF es una combinación lineal de determinantes adaptados por spin. Las funciones de onda multiconfiguracionales también tienen por nombre funciones de onda de interacción de configuraciones (CI).

Existe un caso especial en el método de interacción de configuraciones en el cual todas los determinantes de Slater (o CSFs) de una simetría adecuada se incluyen en el proceso variacional. Por ejemplo, todos los determinantes de Slater obtenidos al excitar todos los electrones a todos los orbitales desocupados posibles. Este es conocido como cálculo de CI completo (FCI, por sus siglas en ingles), el cual provee la solución numérica exacta (utilizando una base infinita) a la ecuación de Schrödinger para un problema multiconfiguracional.

4.2.2 CASSCF

CASSCF es un método multiconfiguracional que se basa en la partición de los orbitales moleculares en subconjuntos, correspondientes a como se van a utilizar para construir la función de onda. Es necesario definir para cada bloque de simetría los siguientes subconjuntos:

1. Orbitales inactivos
2. Orbitales activos
3. Orbitales virtuales

Los orbitales activos e inactivos están ocupados en la función de onda, mientras que los orbitales virtuales (también llamados secundarios o externos) no están ocupados y abarcan el resto del espacio orbital, definidos del conjunto de base utilizado para construir los orbitales moleculares.

Los orbitales inactivos se mantienen doblemente ocupados en todas las configuraciones que son utilizadas para construir la función de onda CASSCF. El número de electrones ocupando estos orbitales debe ser el doble de los orbitales inactivos y estos no son excitados. Los electrones restantes (llamados electrones activos) ocupan los orbitales activos, estos son excitados dentro de los mismo orbitales activos para generar las distintas configuraciones.

El método CASSCF es un intento de tratar de generalizar el modelo de Hartree-Fock para situaciones donde la quasi degeneración de estados electrónicos ocurre, ya que son sistemas donde la correlación estática cobra mucha importancia, mientras que intenta mantener la simplicidad de la aproximación RHF como sea posible. Técnicamente, el modelo CASSCF es por necesidad más complejo, dado a que está basado en una función de onda multiconfiguracional y se aproxima un cálculo FCI en espacio restringido. Los bloques de construcción son, como en el modelo RHF. Los orbitales ocupados (activos e inactivos). El número de electrones es, sin embargo, en general menos que el doble del número de orbitales.

El número de configuraciones electrónicas es generado por el espacio orbital. La función de onda total es formada por una combinación lineal de todas las configuraciones, generadas a partir de realizar todas las posibles excitaciones de los electrones activos en los orbitales activos, que cumplen con los requerimientos del espacio dado y la simetría, además de tener los orbitales inactivos doblemente ocupados. Los orbitales inactivos están presentes en todas las configuraciones, y son optimizados, estos orbitales tienen una ocupación exacta de dos, mientras que los números de ocupación de los orbitales activos es de entre cero y dos. Los orbitales inactivos deben de elegirse como los orbitales que se espera que no contribuyan a los efectos de correlación en la quasi degeneración.

La simplicidad conceptual del modelo CASSCF cae en el hecho de que una vez que los orbitales activos e inactivos son elegidos, la función de onda está completamente especificada. En adición, tal procedimiento conduce a ciertas implicaciones computacionales en el proceso utilizado para obtener los orbitales ocupados y los coeficientes CI. El mayor desafío técnico inherente al método

CASSCF es el tamaño de la expansión CI, N_{CAS} . Este está dado por la llamada formula de Weyl-Robinson¹⁶

$$N_{CAS} = \frac{2S+1}{n+1} \binom{n+1}{\frac{N}{2}-S} \binom{n+1}{\frac{N}{2}+S+1} \quad (4.1)$$

Donde n es el número de orbitales activos, N el número de electrones activos, y S el spin total. N_{CAS} incrementa fuertemente como función del tamaño de n de un espacio orbital activo. En la práctica, esto significa que hay un límite bastante estricto con el tamaño de este espacio. La experiencia muestra que ese límite se alcanza normalmente para n alrededor de 12-16 orbitales, excepto para casos con unos pocos electrones activos. El gran número de aplicaciones de CASSCF realizadas han mostrado hoy en día claramente que esta limitación no crea un problema grave normalmente. Debe recordarse que el modelo CASSCF es una extensión del esquema RHF. Cómo tal, se supone que produce buenas aproximaciones a la función de onda de orden cero cuando aparecen quasi degeneraciones. El método de CASSCF no fue desarrollado para tratar ningún efecto de correlación dinámica, pero provee un buen punto de partida para muchos estudios.

Sin embargo, existen casos donde puede resultar ventajoso ser capaz de utilizar conjuntos más grandes de orbitales activos. Las dimensiones de una función de onda tipo CAS pueden volverse prohibitivamente grande, y puede ser de interés buscar otros medios para restringir el tamaño del desarrollo. Una posibilidad es modificar la partición CAS del espacio orbital a una forma más restringida (método RASSCF), esto puede mantener muchos más orbitales activos. Esto es hecho mediante la introducción de nuevas particiones orbitales, RAS1 y RAS3. RAS1 es parte del espacio inactivo, pero aquí se permiten uno o más electrones desapareados. Los electrones pueden ser excitados de otros subespacios, RAS3 es parte del espacio virtual y es permitido que pueda tener uno o más electrones, esto es que, los electrones pueden ser excitados a este espacio y ahora, el espacio activo original es llamado RAS2. Tal función de onda es ilustrada en figura 4.1, y muestra el caso con dos electrones en RAS2 acoplados a un triplete, dos electrones desapareados en RAS1 y dos en RAS3.

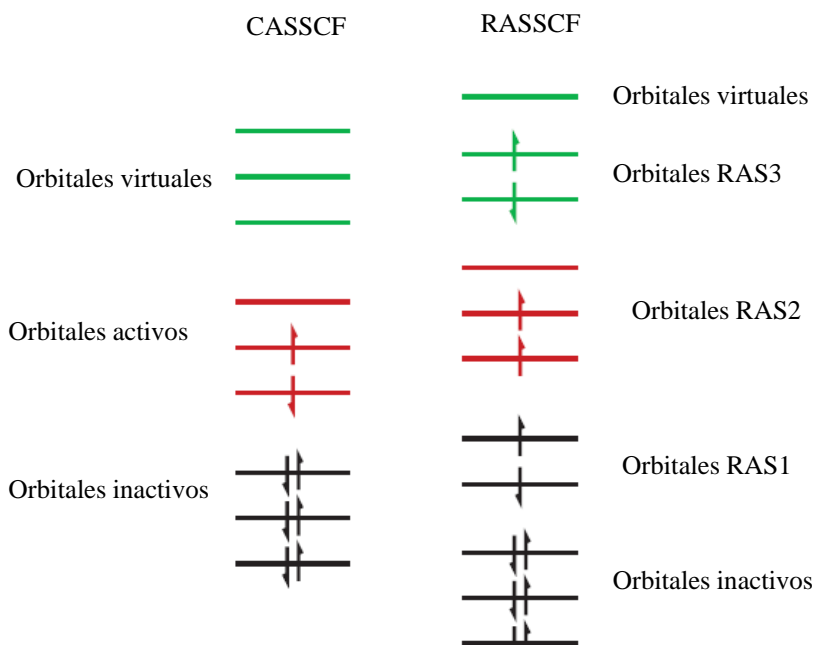


Figura 4.1: Ilustración de los orbitales activos para un CAS con 2 electrones y 3 orbitales activos, extendido a RAS SD.

4.2.3 Promedio de estados MCSCF

Una de las aplicaciones más comunes de los métodos CASSCF y RASCF es estudiar estados excitados para espectroscopia electrónica, procesos fotoquímicos y fotofísicos. Una aproximación, que usualmente funciona bien para tratar estos sistemas, es realizar cálculos de promedio de estados, donde los orbitales son optimizados para un número de estados electrónicos. La energía está escrita como un promedio de las energías de cada estado.

$$E^{av} = N^{-1} \sum_i^N E_i \quad (4.2)$$

Donde N es el número de estados considerados. Los cálculos de promedios de estados son necesarios en casos donde varios estados son cercanos en energía o donde el objetivo de la investigación, entre otras razones, involucra varios de estos como en espectroscopia, fotoquímica y fotofísica. Estos casos típicamente incluyen cruces evitados o intersecciones cónicas a lo largo de la coordenada de reacción. Otro caso típico es en espectroscopia electrónica donde estados excitados y estados de Rydberg son cercanos en energía.

4.2.4 SRCI

Para cualquier sistema, el tratamiento más preciso posible es un cálculo del tipo FCI, el cual implica resolver el problema de valores propios utilizando todas las CSFs que pueden ser construidas utilizando el conjunto de base escogido.

Asumiendo n_0 orbitales espaciales, n_α y n_β electrones con spin arriba y spin abajo, respectivamente, y sin un grupo de simetría, el número de determinantes de Slater está dado por¹⁷

$$N_{SD} = \binom{n_0}{n_\alpha} \binom{n_0}{n_\beta} \quad (4.3)$$

Usualmente, un número de orbitales de core pueden y deben estar congelados, esto es, dejarlos sin correlacionar y siempre doblemente ocupados. Dichos orbitales pueden ser optimizados mediante CASSCF, y utilizados sin alguna otra optimización.

Una forma común de trabajar con cálculos de tamaño razonable o sistemas largos es truncando la expansión CI. Partiendo de un único determinante y donde los términos, “simples”, “dobles”, etc. se refieren a otros determinantes de Slater formados por reemplazar uno, dos, etc. spin-orbitales ocupados con orbitales virtuales que estaban desocupados en el determinante de referencia, es decir un CI mono referenciado, SRCI. Este es un esquema simple que puede funcionar muy bien. Los determinantes resultantes son llamados “mono excitados,” relativos al de referencia, el cual usualmente (pero no siempre) es el estado basal Hartree-Fock. El problema con este método es la pérdida de la extensividad del mismo.

La energía total, como algunas otras propiedades de sistemas moleculares, es extensiva. Este es un término que proviene de la termodinámica y significa que si hay varios subsistemas son aislados unos de otros, debería ser posible obtener la energía total a través de calcular la energía de cada uno por separado y después sumarlas. Dentro de la química cuántica, un método es llamado extensivo de tamaño si cumplen esta propiedad. Sin embargo, tan pronto como la expansión CI es truncada a un nivel de excitación particular, se pierde la extensividad.

4.2.5 MRCI

Ocasionalmente, CI se trunca a niveles grandes de excitaciones, pero esto es muy caro y rara vez vale la pena. Se puede pensar que los niveles más altos de excitación son solo necesarios para algún subconjunto seleccionado de orbitales, este lleva a un CI multi referenciado, MRCI. El cual consiste en hacer excitaciones simples y dobles sobre todos los determinantes, pero tomando como referencia una función de onda multiconfiguracional. Comparado con el método SRCI, el número de configuraciones se incrementa por un factor aproximadamente igual al número de configuraciones incluidas en el MCSCF. Las funciones de onda MRCI que contienen un gran número de configuraciones pueden generar funciones de onda muy precisas, sin embargo, estas son computacionalmente caras de calcular.

4.2.6 CASPT2

Para estados de capa cerrada o capa abierta con alto spin, si pueden ser aproximados razonablemente con un solo determinante de Slater, hay métodos eficientes para incluir efectos de correlación dinámica, como teoría de perturbaciones (PT) o cúmulos acoplados (CC). Hay variantes multiconfiguracionales de clúster acoplado, pero estos solo permiten utilizar muy pocas configuraciones.

Un método popular es MP2 (teoría de perturbaciones de Møller–Plesset a segundo orden). Tratar de agregar efectos de correlación dinámica de una manera similar para sistemas multi configuracionales no es fácil. Sin embargo, en el caso de funciones de onda CASSCF, existe una aproximación similar a Møller–Plesset. CASPT2, el cual es un método para calcular la contribución de la correlación dinámica a segundo orden sobre CASSCF. Esto es con la teoría de perturbaciones de Rayleigh–Schrödinger, para una sola función de estado electrónico. Sin embargo, el estado no perturbado no es un estado de un solo determinante, pero sí un estado CASSCF, típicamente incluyendo unas pocas cientos de miles de funciones de configuraciones de estado. Por lo tanto, cualquier tipo de estado (radical, cargado, excitado, etc.) puede ser usado, siempre que sea adecuadamente escrito por una función de onda CASSCF. El

CASPT2 de multi estado puede trabajar simultáneamente con diferentes estados. La combinación CASSCF/CASPT2 ha resultado ser un gran éxito para tratar una gran variedad de problemas.

4.3 Efecto de Jahn-Teller de primer y segundo orden

El efecto de Jahn-Teller se estudia realizando la respuesta de una molécula a una perturbación en la geometría, esto se realiza mediando una expansión en series de Taylor sobre la energía de la siguiente manera:

$$\begin{aligned}
 H &= H^{(0)} + \lambda H^{(1)} + \lambda^2 H^{(2)} + \dots \\
 E(\lambda) &= E^{(0)} + \frac{\partial E}{\partial \lambda} \lambda + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 E}{\partial \lambda^2} \lambda^2 + \frac{1}{6} \frac{\partial^3 E}{\partial \lambda^3} \lambda^3 + \dots
 \end{aligned}
 \tag{4.4}$$

Para nuestro sistema, el hamiltoniano de orden cero que es el utilizado para calcular la energía de orden cero no es más que el hamiltoniano electrónico, y λ es la fuerza de la perturbación.

$$H^{(0)} = h_{el} \tag{4.5}$$

La perturbación a primer orden consta de la primera derivada del sistema con respecto a la fuerza de la perturbación, que en este caso es el desplazamiento $\lambda = \Delta q$ realizado sobre la geometría.

$$H^{(1)} = \frac{\partial h_{el}}{\partial q} \cdot \Delta q \tag{4.6}$$

La perturbación a segundo orden es similar a la primera solo que en este caso se trata de la segunda derivada.

$$H^{(2)} = \frac{\partial^2 h_{el}}{\partial q^2} \cdot \Delta q^2 \tag{4.7}$$

De esta manera la ecuación de las derivadas queda de la siguiente forma:

$$E_i(\vec{q}) = E_i^0 + \langle \Psi_i | \frac{\partial h_{el}}{\partial q} | \Psi_i \rangle \cdot \Delta q + \langle \Psi_i | \frac{\partial^2 h_{el}}{\partial q^2} | \Psi_i \rangle \cdot \Delta q^2 + \sum_{j(\neq i)} \frac{\left| \langle \Psi_i | \frac{\partial h_{el}}{\partial q} | \Psi_j \rangle \right|^2}{E_i - E_j} \cdot \Delta q^2 \quad (4.8)$$

El efecto de Jahn-Teller de primer orden aparece en el segundo término, ya que Arthur Jahn y Edward Teller^[8] demostraron que para un estado degenerado no igualmente ocupado, la integral $\langle \Psi_i | \frac{\partial h_{el}}{\partial q} | \Psi_i \rangle$ no puede ser cero por razones de simetría, esto puede ser visto como que el gradiente no sea cero en ese punto de alta simetría y se genere así un rompimiento espontáneo de la simetría de la molécula.

El efecto de Jahn-Teller de segundo orden aparece en el tercer y cuarto término, ya que el cálculo de segundas derivadas se vuelve una competencia entre estos términos, ya que ambos presentan curvaturas de diferente signo. El primer término $\langle \Psi_i | \frac{\partial^2 h_{el}}{\partial q^2} | \Psi_i \rangle$ es un valor promedio que siempre será positivo.

$$\sum_{j(\neq i)} \frac{\left| \langle \Psi_i | \frac{\partial h_{el}}{\partial q} | \Psi_j \rangle \right|^2}{E_i - E_j} \cdot \Delta q^2$$

El cuarto término es el que incluye la interacción del estado estudiado con los demás estados excitados, el cual, de ser el estado basal provoca que este término sea negativo debido al denominador de la fracción. Si los estados electrónicos son cercanos en energía o si la interacción entre dichos estados es muy grande, este término crece, pudiendo provocar así que las segundas derivadas sean negativas, lo cual se ve reflejado en frecuencias imaginarias. Para el caso de estudiar un estado que no es el basal, la diferencia de energía se vuelve positiva con respecto al estado basal, esto provoca que las segundas derivadas sean positivas. Para nuestro caso el cual será desarrollado con mayor detalle más adelante, debido a la simetría del problema el efecto de Jahn-Teller de segundo orden se refleja como tres frecuencias imaginarias de simetría T_{2g} .

4.3.1 Método de diagnóstico BBR

El método propuesto por Bearpark, Blancafort y Robb⁷ se basa en un cálculo de frecuencias a nivel CASSCF con simetría restringida, y la evaluación del efecto de Jahn Teller de segundo orden para el caso de interés. Esto mediante un cálculo CASSCF en el cual al calcular las constantes de fuerza incluyen un término importante, que es la contribución de los vectores de rotación $\frac{\partial E}{\partial \mathbf{C} \partial \mu} \mathbf{C}_\lambda$, donde \mathbf{C} es la matriz de los coeficientes MCSCF, \mathbf{E} es la energía, μ y λ son coordenadas internas. Los vectores de rotación contienen los elementos de acoplamiento derivativos $\frac{\partial E}{\partial \mathbf{C} \partial \mu} = \langle \Psi_0 | \frac{\partial H}{\partial Q_u} | \Psi_k \rangle$ los cuales son importantes ya que no solo incluye las constantes vibronicas, sino que también las contribuciones vibronicas de estados excitados que corresponden, estrictamente hablando, al efecto “real” de JT de segundo orden. La contribución de este término al efecto de JT de segundo orden en general, puede ser determinado calculando las constantes de fuerza con y sin restricciones de simetría en el cálculo de derivadas de acoplamiento.

4.3.2 Intersecciones cónicas y cruces evitados

Las reglas de no cruzamiento garantizan que para una molécula diatómica los estados electrónicos de la misma simetría no puedan cruzarse. Esta regla falla para moléculas de más átomos, para las cuales los estados electrónicos de la misma simetría tienen permitido cruzarse, debido a la adición de más grados de libertad. Cuando los estados se cruzan, estos pueden formar una intersección cónica (IC), la cual es estrictamente de $(3n - 6 - 2)$ dimensiones.¹⁹ Una de las propiedades especiales de las IC, es que, la molécula puede pasar de una superficie electrónica a otra con gran facilidad.

4.3.2.1 Una descripción matemática de las ICs

Es instructivo desarrollar sobre algunos conceptos para describir las superficies de energía potencial cercanas a intersecciones cónicas. Considerando un par de estados electrónicos (pueden tenerse más de dos estados, pero los principios son bien ilustrados solo con dos estados). La dependencia de las energías de los estados electrónicos sobre las $3N - 6 = M$ coordenadas vibracionales $Q = (q_1, q_2, \dots, q_m)$, puede ser representada por una matriz de 2 X 2 que representa el hamiltoniano electrónico $\mathcal{H}(Q)$, donde

$$\mathcal{H}(Q) = \bar{H}(Q) \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} + R(Q) \begin{pmatrix} \cos \alpha & \sin \alpha \\ \sin \alpha & -\cos \alpha \end{pmatrix} \quad (4.9)$$

Donde \bar{H} , $R(\Delta H y H_{12})$, y α son funciones de Q y están definidas como

$$\bar{H}(Q) = \frac{1}{2}(H_{11} + H_{22}); \Delta H(Q) = \frac{1}{2(H_{11} - H_{22})} \quad (4.10)$$

$$R(Q) = (\Delta H^2 + H_{12}^2)^{\frac{1}{2}} \quad (4.11)$$

$$\alpha(Q) = \cos^{-1} \left(\frac{\Delta H}{R} \right) = \sin^{-1} \left(\frac{H_{12}}{R} \right) \quad (4.12)$$

Si bien estas ecuaciones pueden aparentar ser innecesariamente complicadas, los parámetros fueron elegidos debido a su significado físico. Los elementos diagonales Hamiltoniano H_{11} y H_{22} tienen como eigenfunciones las dos funciones de base adiabáticas, ϕ_1 y ϕ_2 . La fuerza de la interacción entre ϕ_1 y ϕ_2 es determinada por la separación energética, ΔH , y por la magnitud del acoplamiento vibrónico, H_{12} .

Los eigenvalores generales, E_{\pm} y los eigenfunciones, ψ_{\pm} , de $H(Q)$, son

$$E_{\pm}(Q) = \bar{H} \pm R \quad (4.13)$$

$$\psi_+ = \cos\left(\frac{\alpha}{2}\right) \phi_1 + \sin\left(\frac{\alpha}{2}\right) \phi_2 \quad (4.14)$$

$$\psi_- = -\sin\left(\frac{\alpha}{2}\right) \phi_1 + \cos\left(\frac{\alpha}{2}\right) \phi_2 \quad (4.15)$$

Donde ψ_{\pm} son comúnmente llamados estados diabáticos, ya que la transformación a ellos causa que los elementos no adiabáticos se desvanezcan. Los estados diabáticos de la molécula se cruzarán cuando las energías de los estados se vuelven degeneradas, para esas geometrías se satisface $E_+(Q) = E_-(Q)$, que requiere

$$\bar{H} + R = \bar{H} - R \quad (4.16)$$

Utilizando la ecuación [4.16](#) con las ecuaciones [4.10](#) [4.11](#), encontramos el par de condiciones sobre las cuales dos estados se intersecan en la geometría Q^0 ,

$$\Delta H(Q^0) = 0 \quad (4.17)$$

$$\Delta H_{12}(Q^0) = 0 \quad (4.18)$$

Donde si la intersección es o no cónica, no depende de otros factores, que explicaremos adelante.

4.3.2.2 Caso 1: dos estados que no se cruzan dentro de la aproximación de Born-Oppenheimer.

Si los estados electrónicos están bien separados en energía (ΔH es grande), entonces una buena aproximación de los eigenvalores de $\mathcal{H}(Q)$, la ecuación 4.9, se simplifican a

$$E_+ = \bar{H} + \Delta H = E_1; \psi_+ = \phi_1 \quad (4.19)$$

$$E_- = \bar{H} - \Delta H = E_2; \psi_- = \phi_2 \quad (4.20)$$

Esto es, que los estados diabáticos son los mismos que los estados adiabáticos. Esta situación ocurre cuando la aproximación del Born-Oppenheimer es válida. De hecho, la mayoría de las moléculas de capa cerrada con estados electrónicos bien separados se describen más que adecuadamente dentro de la aproximación de Born-Oppenheimer, al menos cerca de las geometrías de equilibrio.

4.3.2.3 Caso 2: una intersección de estados no cónica.

Es posible que diferentes estados electrónicos de una molécula puedan cruzarse sin formar una IC, como es el cruce entre dos estados de diferente simetría. En este caso, el elemento de interacción H_{12} se desvanece por simetría para todas las opciones de Q . La intersección ocurre en geometrías Q^0 que solo necesitan satisfacer la ecuación 4.17 y es por lo tanto de dimensión $M - 1$.

4.3.2.4 Caso 3: una intersección cónica general

Si las ecuaciones 4.17 y 4.18 se cumplen simultáneamente por razones diferentes a las mencionadas antes. Entonces una intersección cónica de dimensión $M - 2$ ocurre. Estas condiciones pueden ser satisfechas gracias a la simetría o debido a un accidente o casualidad. (Por casualidad significa que existe una Q^0 para la cual las ecuaciones 4.17 y 4.18 se cumplen, pero no hay condiciones de simetría que determinen esos valores.) Las intersecciones cónicas que se encuentran en coordenadas de reacciones comúnmente se deben a la casualidad. Debido a que las ecuaciones 4.17 y 4.18 son independientes puede darse el caso en que una se cumpla por simetría y otra se cumpla por casualidad. Un ejemplo de esto,¹⁹ es el caso de los dos estados de más baja energía

$^1A''$ y $^2A''$ del H_2S , el cual tiene una intersección cónica donde la ecuación [4.17](#) se cumple debido a la simetría de la geometría, C_{2v} . Sin embargo, la ecuación [4.18](#) se cumple por casualidad.

4.3.2.5 Caso 4: intersecciones cónicas por Jahn-Teller

El caso en el que las ecuaciones [4.17](#) y [4.18](#) son satisfechas por simetría es conocida como el efecto de Jahn-Teller. Una condición del teorema de Jahn-Teller es que es necesario tener una simetría molecular con un eje de rotación C_3 o de orden mayor para generar representaciones irreducibles degeneradas del grupo puntual. Además, la simetría particular de la molécula dicta la simetría de las coordenadas (τ, τ_2) que componen la intersección cónica. Jahn y Teller demostraron que la simetría de (τ, τ_2) además corresponde a una vibración de la molécula, la cual es doblemente degenerada. (Para los grupos de simetría cúbicos, existen degeneraciones mayores que 2, pero aquí hablamos de los casos más simples.) Para una molécula con Jahn-Teller, existirán p vibraciones que tienen la misma simetría que (τ, τ_2) . Al ser doblemente degeneradas estas vibraciones deben de tener en cuenta $2p$ grados de libertad, Sin embargo, la intersección cónica se genera de solo dos grados de libertad.

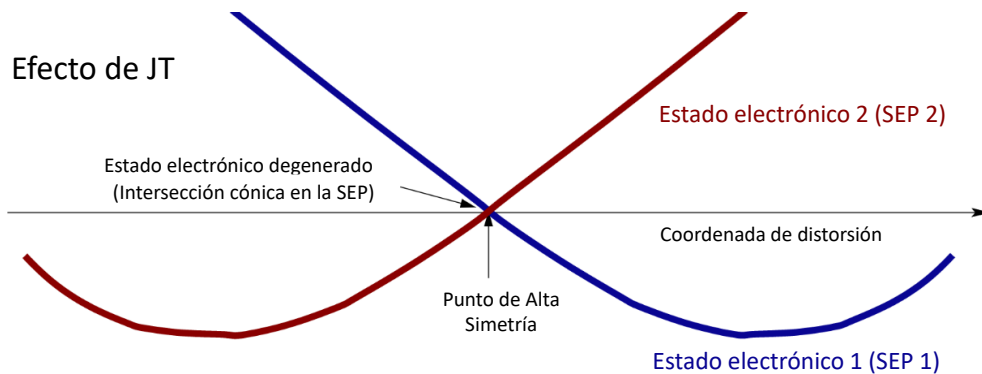


Figura 4.2: Representación de una intersección cónica en el caso del efecto de Jahn-Teller

4.3.2.6 Caso 5: el efecto de Jahn-Teller de segundo orden

La naturaleza es raramente discontinua, por lo que algunas veces se debe esperar una transición entre la situación donde la aproximación de Born-Oppenheimer es válida (caso 1) y cuando es totalmente inválida, la intersección cónica de Jahn-Teller (caso 4.) Matemáticamente esto ocurre cuando ΔH en las ecuaciones 4.19 y 4.20 se acerca, pero no llega a cero. Un valor finito para H_{12} en la ecuación 4.11 puede afectar significativamente a la superficie de energía potencial, E_{\pm} . Dicha situación es conocida como el efecto de pseudo Jahn-Teller o efecto de Jahn-Teller de segundo orden. Si E_{\pm} se aproxima de cerca a una IC pero en realidad diverge antes de alcanzar el cruce, corta la superficie mostrando un cruce evitado que puede tener efectos profundos en la dinámica molecular. El efecto sobre las superficie de energía potencial de cualquier acoplamiento vibrónico no adiabático entre diferentes estados electrónicos, pueden ser referidos como efecto de pseudo de Jahn-Teller, incluso si ΔH no es particularmente pequeño.

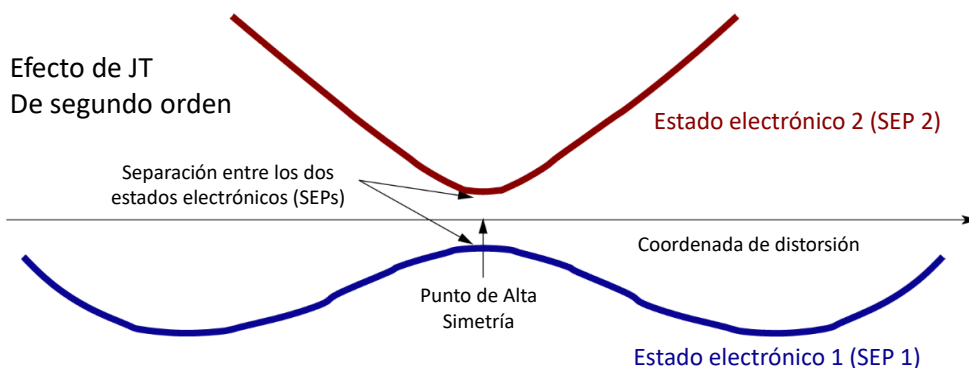


Figura 4.3: Representación de una cruce evitado generado por el efecto Jahn-Teller de segundo orden.

5. Metodología

Los cálculos realizados para este estudio fueron principalmente CASSCF, este es un cálculo que realiza una interacción de configuraciones completa en un espacio activo definido, este espacio activo esta dado a través de un número de electrones y orbitales. Los orbitales que son de nuestro interés son los orbitales de valencia los cuales son 8. El número de electrones activos es 8,9 o 10 para las especies H_4X^{2+} , H_4X^+ y H_4X respectivamente. *A₁* estudiar una geometría tetraédrica *T_d* podemos separar los orbitales en dos conjuntos *a₁* y dos conjuntos *t₂*. Los cálculos actuales en los que trabajamos utilizan el subgrupo abeliano *D₂* en el cual los estados *T₂* quedan separados en *B₁ + B₂ + B₃*. Para un cálculo de frecuencias sin simetría el número total de configuraciones generadas en los cálculos CASSCF para las especies H_4X^{2+} , H_4X^+ , H_4X son 1764, 2352 y 1176, respectivamente.

Para el caso del H_4S^+ , también probamos incluir un mayor número de orbitales en el espacio activo. A través de una inspección sobre las energías de los orbitales a nivel ROHF, podemos saber que después de los orbitales moleculares que se correlacionan con los orbitales atómicos 3s, 3p del azufre vienen los 4s,4p, y con una energía mayor el conjunto de los orbitales 3d. Las propiedades químicas del azufre son comúnmente asociadas a la presencia de los orbitales 3d, por esta razón los espacios activos más grandes que estudiamos incluían los orbitales 4s,4p y 3d en adición del espacio de valencia completo de 8 orbitales. En este caso el número de configuraciones obtenidas para el cálculo de frecuencias es de 6311760 sin simetría.

La interpretación usual del efecto de Jahn-Teller de segundo orden para un estado basal de alta simetría, es que existen términos de acoplamiento vibrónicos entre el estado de interés y los estados excitados de la misma simetría que la frecuencia vibracional inestable (imaginaria). Por ejemplo, para las especies tetraédricas H_4X (radical o capa cerrada) el desarrollo a primer orden de la función de onda del estado basal tiene la forma:

$$\Psi(Q_{t_2}) = |A_1\rangle + Q_{t_2} \frac{\langle A_1 | \partial H / \partial Q_{t_2} | T_2 \rangle}{E_{A_1} - E_{T_2}} |T_2\rangle + \dots$$

Y los términos de la energía cuadrática en Q_{t_2} que son sospechosos de originar la inestabilidad con respecto a la distorsión t_2 tienen la forma:

$$\frac{|\langle A_1 | \partial H / \partial Q_{t_2} | T_2 \rangle|^2}{E_{A_1} - E_{T_2}} \quad (5.1)$$

Donde $\partial H / \partial Q_{t_2}$ representa una derivada del Hamiltoniano con respecto a una coordenada geométrica t_2 y las E son las energías de los estados electrónicos, el término [5.1](#) es negativo debido a que el estado A_1 es el estado basal. Para llevar a cabo un análisis sobre la posible presencia del efecto de Jahn-Teller de segundo orden aplicamos el procedimiento desarrollado por Bearpark, Blancafort, y Robb,[7](#) el cual está implementando en Gaussian09.[21](#) Este es un método comúnmente utilizado cuando un cálculo de frecuencias estándar revela una frecuencia imaginaria en un punto de alta simetría. El cálculo se repite, pero las configuraciones que pueden originar el efecto de Jahn-Teller se remueven del espacio activo. La energía electrónica se mantiene intacta, pero las curvaturas de los modos de interés se vuelven más positivas debido a que los términos a segundo orden que son negativos han sido removidos de la expansión a la energía. La desaparición de las curvaturas negativas es considerada una manifestación del efecto de Jahn Teller en el cálculo original de frecuencias. En nuestro caso concreto este método consiste en excluir las configuraciones $T_2(B_1 + B_2 + B_3)$ del cálculo de segundas derivadas y verificar que el valor de la frecuencia de los modos imaginarios T_2 se vuelve un valor real.

Debido a que el efecto de Jahn-Teller esta comúnmente asociado a la presencia de estados excitados de baja energía, es necesario tratar con la misma importancia tanto el estado estudiado, como los estados con los que se puede acoplar. Esto no se puede lograr con métodos comunes,

donde las optimizaciones de parámetros variacionales de la función de onda se concentran en el estado de interés. Incluso en los cálculos CASSCF donde se optimizan los orbitales, estos se concentran en un solo estado y no se hace un balance con todos los estados electrónicos relevantes. Esta es la razón por la que realizamos cálculos con un promedio de estados (SA). Por ejemplo, para los radicales H_4X^+ y NH_4 en el estado 2A_1 , realizamos cálculos estándar y con promedio de estados con el mismo espacio activo, pero promediando con iguales pesos el estado basal 2A_1 y los estados 2T_2 más bajos. Como se mostrará en la sección de resultados, el promedio de estados proporciona un mejor tratamiento para el acoplamiento vibrónico de estados que el cálculo de CASSCF estándar.

Cuando analizamos las curvaturas de los modos T_2 de las estructuras NH_4 y H_4O^+ , utilizamos la siguiente descomposición de la energía electrónica total con respecto a los desplazamientos geométricos t_2 .

$$E(Q_{t_2}) = E_{\text{closed-shell}}^{\text{core}}(Q_{t_2}) + \text{VAE}(Q_{t_2}) \quad (5.2)$$

Donde $E_{\text{closed-shell}}^{\text{core}}$ es la energía del core de capa cerrada y VAE es la energía electrónica vertical de captura. La separación de $E_{\text{closed-shell}}^{\text{core}}$ es ventajosa porque existe evidencia para esperar que este término tenga una curvatura positiva para NH_4^+ y H_4O^{2+} . Por lo que cualquier diferencia cualitativa entre estos radicales debe depender de la curvatura del término VAE . Los términos $E_{\text{closed-shell}}^{\text{core}}$ y VAE pueden ser calculados con cualquier modelo de estructura electrónica y las curvaturas totales para los casos difíciles, en particular para el H_4S^+ , están siendo estudiadas a niveles más avanzados de teoría. Aquí, sin embargo, adaptaremos la ecuación 5.2 al modelo más simple de estructura electrónica, el modelo del teorema de Koopmans²²

$$E(Q_{t_2}) = E_{\text{closed-shell}}^{\text{RHF,core}}(Q_{t_2}) + \epsilon_{3a_1}(Q_{t_2}) \quad (5.3)$$

Donde la energía del core de capa cerrada a nivel RHF se complementa con el energía del orbital LUMO. El LUMO es $3a_1$ en la simetría T_d y se vuelve $4a_1$ una vez echa la distorsión en t_2 para volverse C_{3v} , y nosotros monitorizamos la energía del orbital a lo largo de la distorsión t_2 en la forma de un diagrama de Walsh.²³

5.1 Herramientas computacionales

5.1.1 Hardware

Este trabajo fue realizado con recursos computacionales del laboratorio de supercómputo del Centro de Investigaciones Químicas, estos recursos incluyen varios clústeres compartidos, siendo estos Jumil con 32 procesadores AMD y 64 Gb de RAM, Moyote con 64 procesadores AMD y 128 Gb de RAM, y Mantis de 64 procesadores AMD y 256 Gb de RAM, a su vez se utilizó una computadora de escritorio de 4 procesadores AMD y 8 Gb de RAM.

5.1.2 Software

Para este trabajo todos los cálculos fueron realizados mediante los softwares Gaussian 09^[21] y Molpro^[24]. Las gráficas y algunas de las figuras se obtuvieron con el graficador Gnuplot,^[25] los diagramas de contorno y dibujos de orbitales moleculares fueron obtenidas utilizando Molden^[26] y multiwfn,^[27] las fracciones de electrones y valores de contorno correspondientes fueron cálculos con OpenCubeMan.^[28] Chemcraft^[29] y Gauss View^[21] se utilizaron para visualizar las geometrías, orbitales, modos de vibración, pasos de optimizaciones y pasos en las coordenadas de reacción.

6. Resultados

El primer paso de este estudio fue validar la metodología midiendo la precisión de nuestros cálculos del tipo CASSCF con espacio activo completo. En las tablas [6.1-6.4](#) reportamos las geometrías y frecuencias para las especies H_2O , H_3O^+ , H_2S , H_3S^+ , H_2Se las cuales a su vez se compararán con los valores experimentales. La concordancia resultó ser bastante buena, con un porcentaje de error menor que un 4% para las geometrías y menor que un 7% para las frecuencias. También es importante notar que existe una pequeña dependencia de las propiedades con el conjunto de base utilizado.

Molécula	H_2O			H_2S			H_2Se		
Conjunto de base	Exp ^{30}	AWCVDZ	AWCVTZ	Exp ^{31}	AWCVDZ	AWCVTZ	Exp ^{32}	AWCVTZ	AWCVDZ
R(Å)	0.96	0.97	0.96	1.34	1.36	1.35	1.46	1.48	1.48
Ángulo	103.9	102.6	103.0	92.1	93.0	93.1	90.9	92.3	92.2

Tabla 6.1: Geometrías de equilibrio nivel CASSCF(8,8)/aug-cc-pwCVDZ y CASSCF(8,8)/aug-cc-pwCVTZ, de las especies H_2X (X=O,S,Se) y la comparación con el experimento.

Molécula	H_2O			H_2S			H_2Se		
Conjunto de base	Exp ^{33}	AWCVDZ	AWCVTZ	Exp ^{33}	AWCVDZ	AWCVTZ	Exp ^{33}	AWCVDZ	AWCVTZ
A_1	3657	3752	3749	2615	2609	2611	2345	2353	2344
A_1	1595	1687	1690	1183	1175	1181	1034	1042	1038
B_1	3756	3870	3861	2626	2634	2634	2358	2370	2360

Tabla 6.2: Frecuencias vibracionales armónicas en cm^{-1} calculadas a nivel CASSCF(8,8)/aug-cc-pwCVDZ y CASSCF(8,8)/aug-cc-pwCVTZ, para las especies H_2X (X=O,S,Se) y la comparación con el experimento.

Molécula	H ₂ O			H ₂ S		
Conjunto de base	Exp ³⁴	AWCVDZ	AWCVTZ	Exp ³⁵	AWCVDZ	AWCVTZ
R(Å)	0.97	0.99	0.98	1.35	1.37	1.36
Angulo	113.6	108.8	109.4	94.2	94.5	94.6

Tabla 6.3: Geometrías de equilibrio nivel CASSCF(8,8)/aug-cc-pwCVDZ y CASSCF(8,8)/aug-cc-pwCVTZ activos, de las especies H₂X (X=O,S) y la comparación con el experimento.

Molécula	H ₂ O			H ₂ S		
Conjunto de base	Exp ³⁴	AWCVDZ	AWCVTZ	Exp ³⁵	AWCVDZ	AWCVTZ
E	3519	3621	3618	2526	2557	2563
E	3519	3621	3618	2526	2557	2563
A1	954	1086	1076	1033	1060	1060
E	1639	1709	1734	-	1171	1174
E	1639	1709	1734	-	1171	1174
A1	3491	3517	3531	2521	2539	2550

Tabla 6.4: Frecuencias vibracionales armónicas en cm⁻¹ calculadas a nivel CASSCF(8,8)/aug-cc-pwCVDZ y CASSCF(8,8)/aug-cc-pwCVTZ, para las especies H₂X (X=O, S) y la comparación con el experimento.

6.1 Estabilidad local de la especie tetraedrica H_4X^{2+}

Empezaremos a discutir el caso del H_4X^{2+} en el estado basal 1A_1 . Para todos los calcógenos encontramos un mínimo local, consistente con los estudios previos para el oxígeno y azufre. En la figura 6.1 y tabla 6.5 mostramos las frecuencias armónicas calculadas a nivel CASSCF/aug-cc-pwCVTZ para los calcógenos. Estas pueden dividirse en frecuencias pequeñas de doblamiento E y T_2 , y frecuencias más altas de modos de estiramiento A_1 y T_2 . Se puede observar un patrón monótonamente decreciente para todos los valores de las frecuencias según se baja en la tabla periódica. También es importante notar la cuasi degeneración entre las frecuencias de estiramiento A_1 y T_2 exceptuando los casos del oxígeno y el polonio que parecen apartarse ligeramente de este patrón.

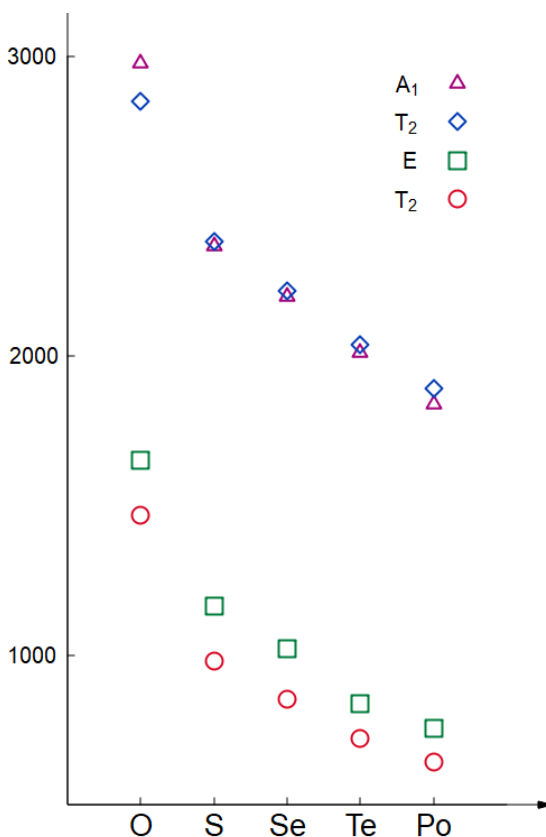


Figura 6.1: Frecuencia vibracional para todas las especies dicatónicas H_4X^{2+} ($X = O, S, Se, Te, Po$) a nivel CASSCF/aug-cc-pwCVTZ.

Molécula	H ₄ O ²⁺	H ₄ S ²⁺	H ₄ Se ²⁺	H ₄ Te ²⁺	H ₄ Po ²⁺
R(Å)	1.045	1.390	1.505	1.678	1.760
t2	1469	978	854	721	643
e	1649	1163	1021	838	758
t2	2847	2382	2215	2036	1891
a1	2977	2367	2198	2009	1837

Tabla 6.5: Frecuencia vibracional para todas las especies dicationicas H₄X²⁺ (X= O, S, Se, Te, Po) a nivel CASSCF/aug-cc-pwCVTZ.

6.2 Efecto de Jahn-Teller de segundo orden para la especie tetraédrica H₄X⁺ y el caso particular del H₄S⁺

Esta parte del estudio consistió en analizar el tetraedro H₄X⁺ en el estado basal ²A₁. Para este caso hay un incremento en la distancia de enlace XH en comparación con el H₄X²⁺ desde 0.05Å para él O hasta 0.18Å para él Te. Además, para todos los calcógenos, se predijo una inestabilidad en la estructura *T_d* con una frecuencia vibracional imaginaria para los modos de estiramiento T₂. En la figura 6.2 y tabla 6.6 se muestran las frecuencias vibracionales para todos los monocationes calculados a nivel CASSCF/aug-cc-pwCVTZ de un solo estado (SS). Lo más sorprendente es la fuerte variación en la frecuencia T₂ imaginaria, en particular es importante notar que el valor de la frecuencia imaginaria para el caso del azufre es de 6558 i cm⁻¹ el cual no parece tener sentido físico, esta idea será discutida más adelante en esta tesis. Para los modos de estiramiento A₁ y de doblamiento E, las frecuencias se reducen entre 400-500 cm⁻¹ en comparación con el caso del dication de capa cerrada, y la frecuencia de doblamiento T₂ es la menos afectada.

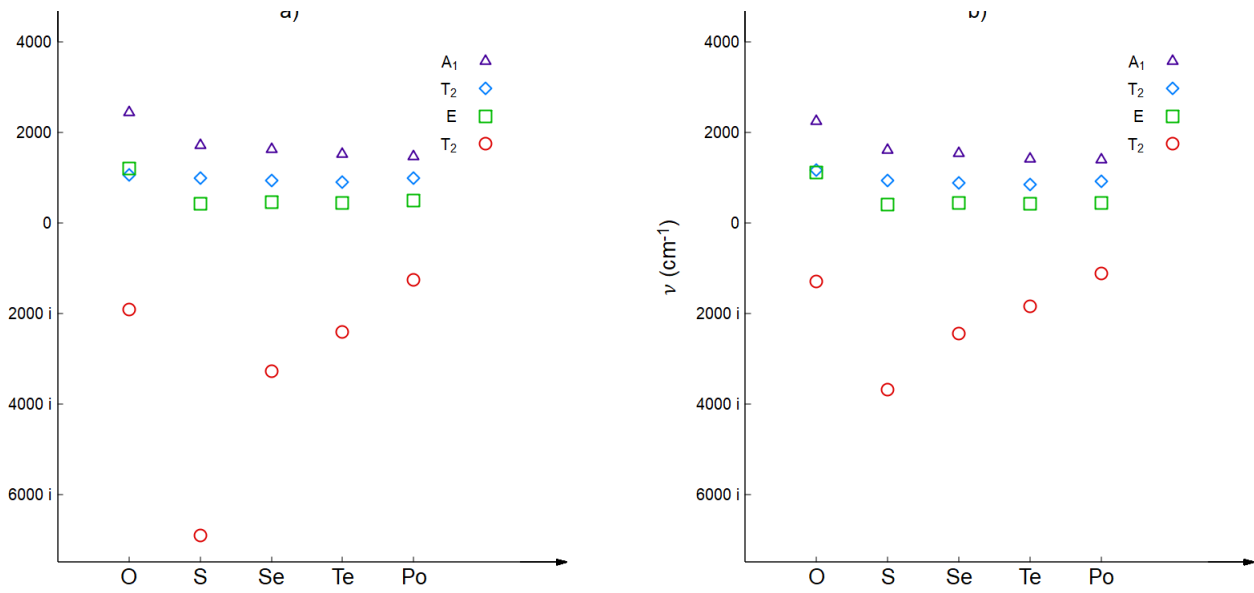


Figura 6.2: Frecuencias armónicas vibracionales en cm^{-1} para los monocaciones H_4X^+ ($\text{X}=\text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{Te}, \text{Po}$) en el estado ${}^2\text{A}_1$ calculadas con la base aug-cc-pwCVTZ. a) SS CASSCF. b) SA CASSCF: donde se promediaron con los mismos pesos el estado basal ${}^2\text{A}_1$ y los primeros estados excitados ${}^2\text{T}_2$.

Molécula	H_4O^{2+}	H_4S^{2+}	H_4Se^{2+}	H_4Te^{2+}	H_4Po^{2+}
$\text{R}(\text{\AA})$	1.093	1.535	1.671	1.856	1.927
t2	1924 <i>i</i>	6885 <i>i</i>	3275 <i>i</i>	2417 <i>i</i>	1257 <i>i</i>
e	1063	382	460	441	492
t2	1191	964	931	900	980
a1	2441	1725	1630	1518	1465

Tabla 6.6: Frecuencias armónicas vibracionales en cm^{-1} para los monocaciones H_4X^+ ($\text{X}=\text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{Te}, \text{Po}$) en el estado ${}^2\text{A}_1$ a nivel SS CASSCF/aug-cc-pwCVTZ.

Molécula	H ₄ O ²⁺	H ₄ S ²⁺	H ₄ Se ²⁺	H ₄ Te ²⁺	H ₄ Po ²⁺
R(Å)	1.120	1.560	1.699	1.889	1.966
t2	1304 <i>i</i>	3679 <i>i</i>	2442 <i>i</i>	1855 <i>i</i>	1113 <i>i</i>
e	1109	397	436	415	428
t2	1162	928	885	847	906
a1	2440	1599	1535	1415	1392

Tabla 6.7: Frecuencias armónicas vibracionales en cm^{-1} para los monocaciones H_4X^+ (X= O, S, Se, Te, Po) a nivel SA CASSCF/aug-cc-pwCVDZ promediando los estado $^2\text{A}_1$ y $^2\text{T}_2$.

La predicción de una frecuencia imaginaria para los monocaciones H_4X^+ se mantiene para los cálculos SA CASSCF, donde el estado basal $^2\text{A}_1$ y el excitado $^2\text{T}_2$ son promediados con los mismos pesos, como se puede ver en la figura [6.7](#). Un conjunto de modos T_2 siguen teniendo unas frecuencias imaginarias altas, sin embargo, estas son considerablemente menores que las de los cálculos estándar. Por ejemplo, la frecuencia T_2 para el azufre se redujo por $3229 i \text{ cm}^{-1}$ a un valor más sensato de $3679 i \text{ cm}^{-1}$. La reducción análoga para el oxígeno y selenio es de 620 y $832 i \text{ cm}^{-1}$ respectivamente. Las frecuencias para el segundo conjunto T_2 no mostraron una fuerte dependencia entre el cálculo estándar y el de promedio de estados, la diferencia no excedió los 100 cm^{-1} . Las frecuencias de los modos E y A_1 son siempre más grandes para el cálculo estándar que para el cálculo SA, con discrepancias de entre $100\text{-}200 \text{ cm}^{-1}$ para el modo A_1 y de menos de 100 cm^{-1} para los modos E.

Para caracterizar aún mejor el origen de las frecuencias imaginarias aplicamos el diagnóstico de Bearpark, Blancafort, y Robb (BBR). Basándonos en un cálculo CASSCF para X=O, S, y Se. En la figura [6.4](#) y tabla [6.8](#) reportamos las frecuencias T_2 del cálculo estándar y las mismas después de realizar el procedimiento diagnóstico. La presencia del efecto de Jahn-Teller de segundo orden es evidenciado debido al gran cambio en el conjunto de frecuencias de estiramiento T_2 , de imaginarias a reales, una vez que los estados $^2\text{T}_2$ los cuales se acoplan vibronicamente con el estado basal $^2\text{A}_1$ se remueven del espacio activo. El segundo conjunto de frecuencias T_2 ,

las cuales son reales, apenas se ven modificadas por el procedimiento BBR. Para apoyar esta interpretación, visualizamos los modos vibracionales antes y después de aplicar el procedimiento BBR concluyendo que las frecuencias imaginarias están asociadas a modos de estiramiento, cuyas curvaturas cambian de negativo a positivo, mientras que el segundo conjunto T_2 están asociados a modos de doblamiento cuyas frecuencias apenas se ven afectadas por el procedimiento. Por supuesto, las frecuencias A_1 y E se mantienen sin cambios tras la eliminación de los estados 2T_2 . Gracias a estas pruebas, se pudo concluir que las frecuencias imaginarias que aparecen en el monocatión H_4X^+ son debido al efecto de Jahn-Teller de segundo orden.

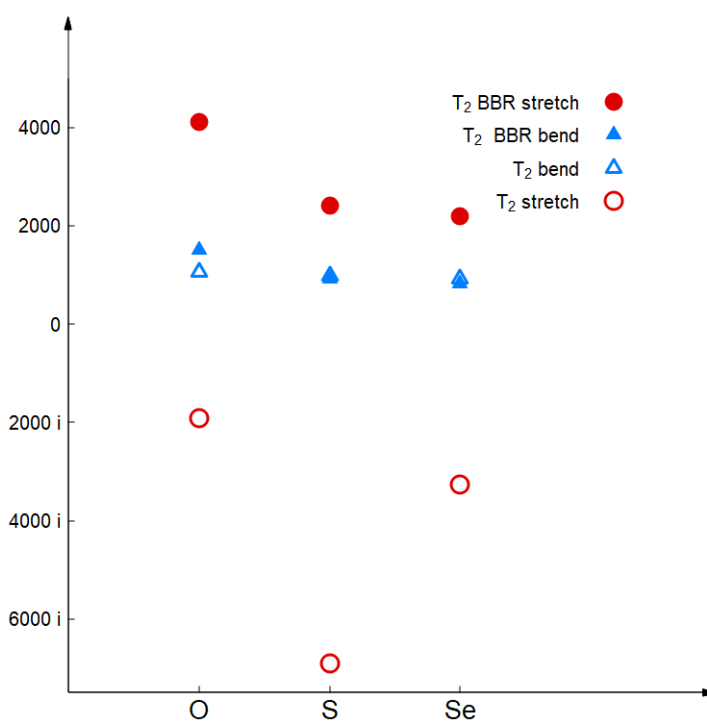


Figura 6.3: Frecuencias armónicas vibracionales en cm^{-1} para el monocatión H_4X^+ ($X= O, S, Se$) a dos niveles: a) SS CASSCF estándar (S) b) CASSCF estándar con el procedimiento BBR (BBR). Utilizando la base aug-cc-pwCVTZ.

Molécula	H ₄ O ⁺	H ₄ S ⁺	H ₄ Se ⁺
R(Å)	1.093	1.535	1.671
t2	1501	922	829
e	1192	423	461
t2	4114	2417	2194
a1	2441	1707	1628

Tabla 6.8: Frecuencias armónicas vibracionales en cm^{-1} para los monocationes H_4X^+ (X= O, S, Se) a nivel CASSCF estándar con el procedimiento BBR (BBR). Utilizando la base aug-cc-pwCVTZ.

La dependencia de los valores de las frecuencias imaginarias con respecto al conjunto de base es importante en la aproximación SS, de nuevo, los efectos más grandes están presentes para el azufre con un incremento de 1212 i cm^{-1} ante el cambio de base de aug-cc-pwCVDZ a aug-cc-pwCVTZ. El cambio análogo para SA CASSCF es de 221 i cm^{-1} , el cual todavía es significativo. La frecuencia del segundo conjunto T2 no muestra una dependencia grande con los métodos SS vs SA o con el conjunto de base, las discrepancias no exceden los 100 cm^{-1} . A su vez, las frecuencias de los modos E y A₁ dependen débilmente del métodos o del conjunto de base utilizada. Las mayores diferencias son para el oxígeno, las cuales son sobre 200 cm^{-1} , pero sin excederse a los 100 cm^{-1} para los otros calcógenos. Es importante notar, que en el caso del oxígeno las frecuencias E y A₁ son mucho más grandes que para el resto de los calcógenos, así que la diferencia porcentual es pequeña para toda la serie de calcógenos.

El efecto de aumentar el espacio activo incluyendo los orbitales atómicos 3d, 4s, 4p del azufre tiene únicamente un pequeño efecto sobre las propiedades generales del tetraedro H_4S^+ . las distancias SH decrecen por menos de un 1%. Solamente una frecuencia T2 se mantienen imaginaria, y esta muestra una fuerte dependencia con el conjunto de base utilizado, dicha dependencia se discutirá a en este trabajo. De ahora en adelante, todos los cálculos CASSCF (SS o SA) para todas las especies químicas se realizará con 8 orbitales y entre 8-10 electrones en el espacio activo.

La inusual sensibilidad para las frecuencias de estiramiento T_2 en el H_4S^+ con respecto al método y al conjunto de base, al igual que el intervalo inusual de las frecuencias imaginarias (3500-6900 i cm^{-1}) nos obligó a examinar más a detalle este sistema. Los métodos convencionales de estructura electrónica de bajo nivel, con un solo determinante (UHF, UMP2) pueden predecir una curvatura incorrecta para este modo y los valores de las frecuencias resultan muy dispersos, mientras que calculos de alto nivel de un determinante (Δ). El tratamiento SA es superior al tratamiento SS, no solo para CASSCF, sino que también cuando utilizamos métodos multireferenciales altamente correlacionados. Algunos funcionales bien establecido de intercambio y correlación han sido probados y estos se desenvuelven mucho mejor que los métodos UHF o UMP2, ya que estos siempre predicen frecuencias imaginarias de magnitudes razonables.

Método	HF	HF-SA	CCSD	CCSD-SA
Simetría				
t2	5981	2689 <i>i</i>	1858	4149 <i>i</i>
e	650	503	538	489
t2	1241	1225	276	1138
a1	2032	1918	1878	1898

Tabla 6.9: Frecuencias armónicas vibracionales en cm^{-1} para el monocación H_4S^+ con diferentes métodos SS y SA y la base. aug-cc-pwCVDZ.

Simetría	Método				
	RS2	RS2-SA	RS2-SA-LS	MRCI	MRCI-SA
t2	9659	3326	1856 <i>i</i>	833 <i>i</i>	3796 <i>i</i>
t2	9659	3326	1856 <i>i</i>	186	3796 <i>i</i>
t2	9659	3326	1856 <i>i</i>	1023	3796 <i>i</i>
e	722	645	546	1087	448
e	722	645	546	1581	448
t2	1153	984	1137	2021	1077
t2	1153	984	1137	7859	1077
t2	1153	984	1137	7931	1077
a1	1699	1903	1822	7932	1798

Tabla 6.10: Frecuencias armónicas vibracionales en cm^{-1} para el monocati3n H_4S^+ en el estado $^2\text{A}_1$ con diferentes m3todos multireferenciales altamente correlacionados y la base aug-cc-pwCVDZ.

Como se puede ver en las tablas [6.9](#) y [6.10](#), el tratamiento SA mejora cualquier tipo de c3lculo, desde los monoreferenciados hasta los multireferenciados altamente correlacionados, el 3nico caso an3malo fue el de RS2. Hacer SA sobre este c3lculo arregla el problema de obtener valores anormalmente grandes, pero sigue teniendo un error al momento de identificar las frecuencias imaginarias. Para arreglar dicho problema se realiz3 un c3lculo de desplazamiento de estados (LS por sus siglas en ingles level shift), en este c3lculo arbitrariamente se desplazan las energ3as de los llamados estados intrusos, los cuales son estados cercanos en energ3a que pueden causar inconsistencias al momento de realizar algunos c3lculos, con este procedimiento se corrigi3 esto.

6.3 Estabilidad de la especie tetraédrica NH_4 vs inestabilidad del H_4O^+

Comenzaremos con los cores de capa cerrada isoelectrónicos, NH_4^+ y H_4O^{2+} . Típicamente los modos de estiramiento OH tienen frecuencias más altas que los modos de estiramiento NH. Por ejemplo, las frecuencias de los modos de estiramiento en el agua son de entre 200-300 cm^{-1} más grandes que en el amoniaco. Los modos de estiramiento T_2 y A_1 en el NH_4^+ están, sin embargo, entre 300-600 cm^{-1} corridos hacia el azul en comparación con los modos de estiramiento en el H_4O^{2+} . Nosotros interpretamos esta diferencia como una manifestación de la estabilidad local del H_4O^{2+} y como consecuencia de “sobrecargarlo” con protones. El H_4O^{2+} es inestable con respecto a $\text{H}_3\text{O}^{2+} + \text{H}^+$ por 61.3 kcal/mol, a través de un estado de transición C_{3v} con un enlace OH elongado a 2.06 Å y con una barrera considerable de 38.1 kcal/mol. El NH_4^+ , por otro lado, es globalmente estable, lo cual se manifiesta con una afinidad electrónica significativa del NH_3 de 204.0 kcal/mol. En cuanto a los modos de doblamiento, las frecuencias son de nuevo menores en el H_4O^{2+} que en el NH_4^+ , pero las diferencias no exceden los 120 cm^{-1} .

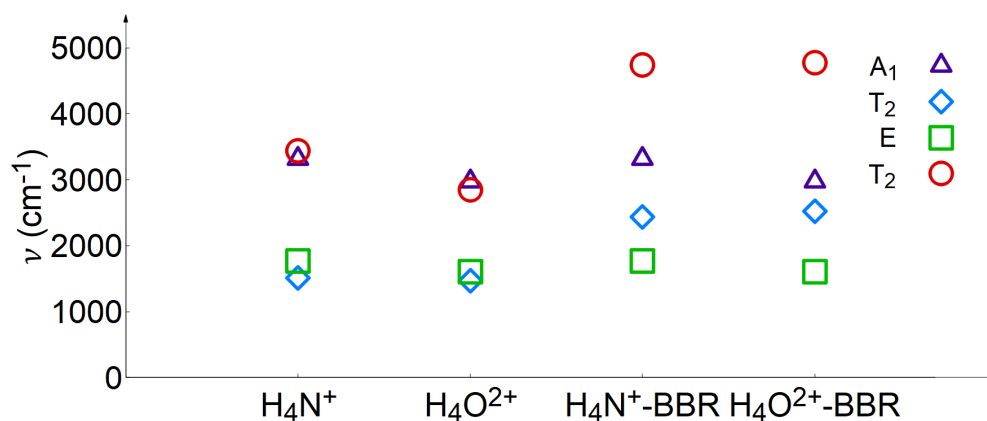


Figura 6.4: Frecuencias armónicas vibracionales en cm^{-1} para las especies NH_4^+ y H_4O^{2+} a dos niveles: a) SS CASSCF estándar (S) b) CASSCF estándar con el procedimiento BBR. Utilizando la base aug-cc-pwCVTZ.

Molécula	H ₄ N ⁺		H ₄ O ²⁺	
	AWCVTZ	AWCVTZ-BBR	AWCVTZ	AWCVTZ-BBR
R(Å)	1.030	1.030	1.045	1.045
t2	1508	2438	1469	2519
e	1768	1768	1649	1650
t2	3438	4740	2847	4771
a1	3314	3314	2977	2977

Tabla 6.11: Frecuencias armónicas vibracionales en cm^{-1} para las especies NH_4^+ y H_4O^{2+} a dos niveles: a) SS CASSCF estándar (S) b) CASSCF estándar con el procedimiento BBR (BBR). Utilizando la base aug-cc-pwCVTZ.

Al unir un electrón al core de capa cerrada, el NH_4 en el estado basal $^2\text{A}_1$ experimenta una elongación pequeña del enlace NH por 0.005 \AA , la estructura tetraédrica se mantiene como mínimo y las frecuencias de estiramiento NH se reducen por 200 cm^{-1} . En comparación con los del NH_4^+ . El tetraedro H_4O^+ en el mismo estado $^2\text{A}_1$ experimenta una elongación más significativa de los enlaces OH por 0.05 \AA , y desarrolla una curvatura negativa para los modos de estiramiento T_2 . Como se discutió en la sección 1.5.3, esta curvatura negativa se desarrolla como consecuencia del acoplamiento vibrónico en el estado electrónico $^2\text{T}_2$, el cual está separado del estado $^2\text{A}_1$ por 24063 cm^{-1} en nuestros cálculos SA CASSCF. Puede ser sorprendente que la separación entre los estados $^2\text{A}_1 - ^2\text{T}_2$ para el NH_4 es incluso más pequeña, 12409 cm^{-1} , pero el estado $^2\text{A}_1$ se mantiene como un mínimo y el tratamiento BBR incrementa los modos de estiramiento T_2 por tan solo 1168 cm^{-1} . El efecto es mucho más pequeño que en el H_4O^+ , en el cual la eliminación de las CSF's $^2\text{T}_2$ cambian la frecuencia de 1924 i cm^{-1} a 4114 cm^{-1} . La importancia del acoplamiento vibrónico, es definitivamente más pequeña en el NH_4 que en el H_4O^+ .

CASSCF (9,8)	H4N	H4O ⁺
$^2\text{A}_1$	-56.78122	-76.80499
$^2\text{T}_2$	-56.71895	-76.69405
$\Delta E - (\text{UA})$	0.06227225	0.11094
$\Delta E - (\text{cm}^{-1})$	13667.2	35032.3

Tabla 6.12: Diferencia de energía entre los estrados $^2\text{A}_1$ y $^2\text{T}_2$ para el H_4N y H_4O^+ .

Las curvaturas de estiramiento T_2 en el NH_4 y H_4O^+ mantienen signos contrarios a través de varios niveles de teoría, incluyendo cálculos no restringidos mono referenciados, desde UHF hasta CCSD. Para interpretar las diferencias cualitativas en las curvaturas T_2 , expresaremos la energía total del radical, como la suma de las energías del core de capa cerrada y la energía de enlace, Ecuación 58, y discutiremos el resultado numérico utilizando el modelo del teorema de Koopmans, ya que este se acopla de la misma manera que la energía de core de capa cerrada y la del enlace del electrón. Monitorizando la energía LUMO del core de capa cerrada a lo largo de una distorsión t_2 .

La distancia XH (X=N, O) se incrementó gradualmente por 0.3 Å desde el mínimo de T_d de capa cerrada y los demás grados de libertad se minimizaron hasta resultar en una secuencia de estructuras C_{3v} . Un scan relajado sorbe la superficie de energía potencial para el core de capa cerrada se realizó a nivel RHF/aug-cc-pwCVTZ. Estas geometrías se utilizaron para monitorear la dependencia de $E_{(closed-shell)}^{(RHF,core)}$ y $\epsilon_{(3a_1)}$ sobre la distorsión t_2 , y el resultado se ilustra en la figura 6.5, donde a y b se utilizan para NH_4 y H_4O^+ , respectivamente.

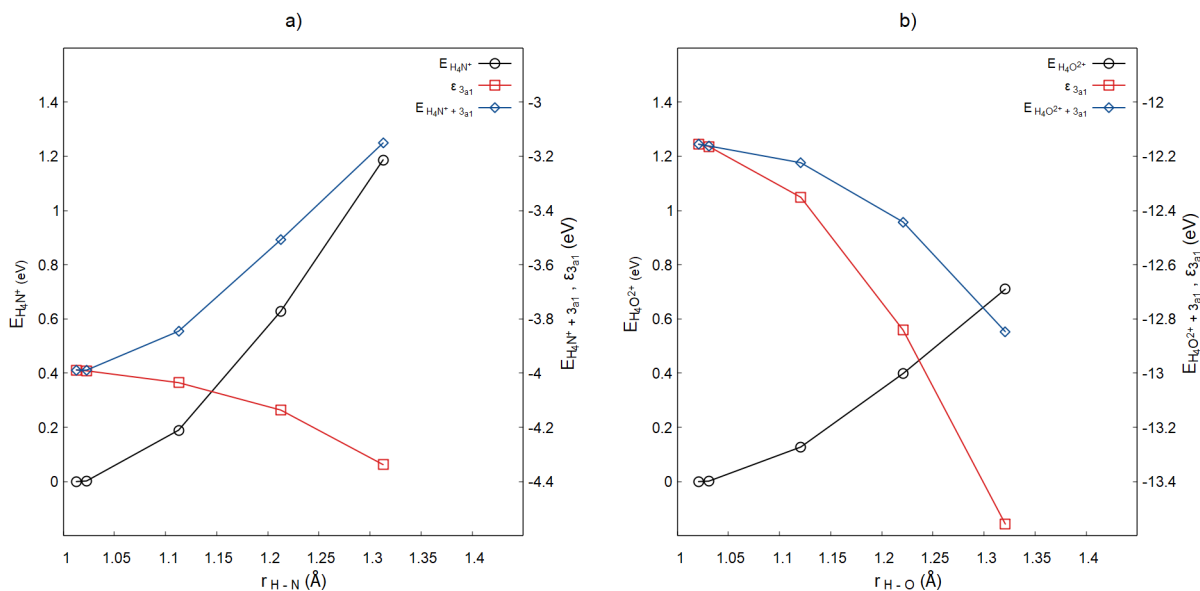


Figura 6.5: Diagrama de Walsh para el a) NH_4 y b) H_4O^+ , calculado a nivel RHF/aug-cc-pwCVTZ.

Las diferencias cualitativas sobre las curvaturas de los estiramientos T_2 resultan de la combinación de dos efectos: (i) La energía del orbital LUMO decrece más rápido en el H_4O^{2+} que en el NH_4^+ a lo largo de la distorsión t2, y (ii) el H_4O^{2+} tiene una curvatura más pequeña que el NH_4^+ . El decrecimiento precipitado de ϵ_{3a_1} en el H_4O^{2+} es responsable de la curvatura negativa T_2 en el radical H_4O^+ . Un decrecimiento gradual de ϵ_{3a_1} en el NH_4^+ deja al radical T_d geoméricamente estable localmente, aunque la frecuencia T_2 es aproximadamente 200 cm^{-1} más pequeña en el NH_4 que en el NH_4^+ .

Las energías de orbitales moleculares de alta ocupación son comúnmente graficados como función de desplazamientos geométricos, para justificar cual es la estructura molecular predilecta. En algunos casos está claro desde la simetría del orbital de interés y el resultado de las interacciones de enlace/antienlace entre los orbitales atómicos dominantes involucrados, y en si una energía de un orbital molecular particular incrementa o decrece como función del desplazamiento geométrico. En nuestro caso, sin embargo, ϵ_{3a_1} decrece a lo largo de la distorsión t2 para ambos radicales. Es este balance de decrecimiento y la curvatura del core de capa cerrada, los que deciden acerca de la estabilidad de la estructura del radical tetraédrico.

Uno debe tener en mente que las energías de los orbitales involucradas en el diagrama de Walsh envuelven tres componentes: la componente Coulombica atractiva con los núcleos V_{ne} , la aproximación del campo promedio de la repulsión electrónica V_{ee} , y el término cinético t , dos de esos términos, V_{ne} y V_{ee} pueden ser un orden de magnitud más grandes en valor absoluto que las energías de los orbitales, Para el H_4O^{2+} , ϵ_{3a_1} es de -12.1 eV pero los términos V_{ne} , V_{ee} , y t son -132.2 , $+96.1$, y $+23.9\text{ eV}$, respectivamente. De manera similar, para el NH_4^+ , ϵ_{3a_1} es de -4.0 eV , pero los componentes correspondientes son -75.7 , $+63.8$, y 8.0 eV , respectivamente. Las gráficas de estos términos individuales como función de las distorsión t2 se muestran en la figura [6.6](#).

El patrón de cambios es el mismo para el caso del N y del O: Vne se vuelve más atractiva, Vee se vuelve más repulsiva, y el término t incrementa. El efecto general es dictado por el término Vne. Se encuentra un decrecimiento en el valor de ϵ_{3a_1} para ambos NH_4^+ y H_4O^{2+} . Este patrón general es el mismo para el N y para el O donde los valores absolutos de los cambios individuales se vuelven relevantes. Estos son sistemáticamente mayores para este último y el decrecimiento de ϵ_{3a_1} en el H_4O^{2+} es pronunciado hasta el punto donde la curvatura T_2 se vuelve negativa en el H_4O^+ .

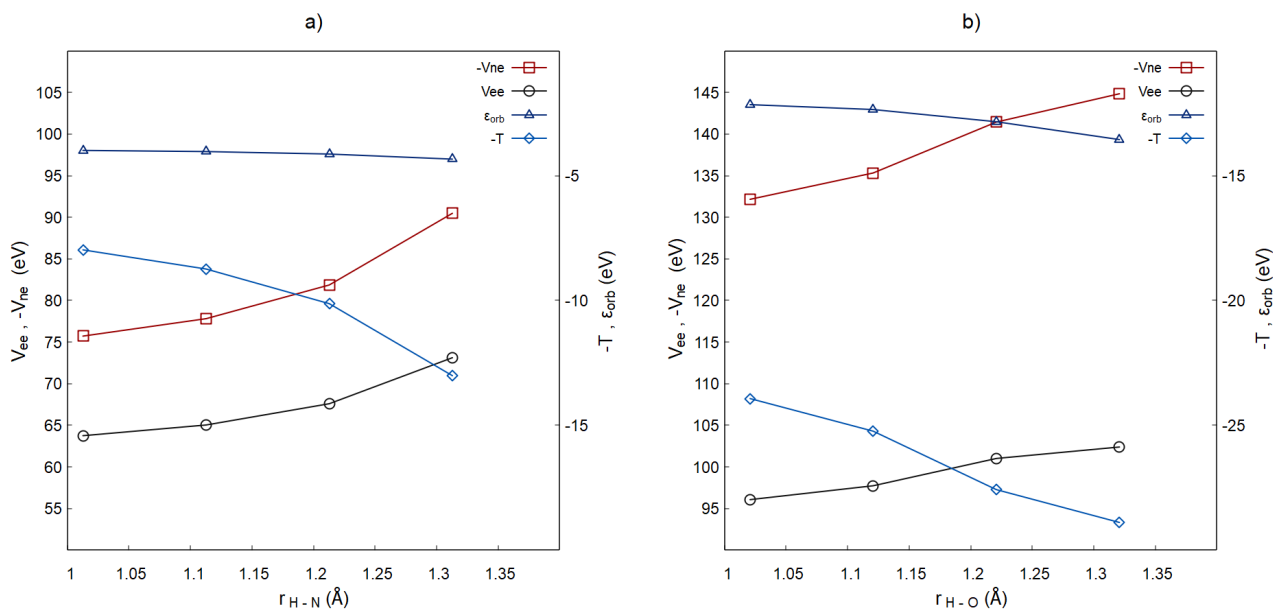


Figura 6.6: Comparación entre los términos involucrados en el diagrama de Walsh, Vne, Vee, ϵ_{3a_1} y t , entre NH_4 y H_4O^+

Volviendo a analizar las diferencias en los orbitales moleculares del NH_4 y H_4O^+ que se producen debido a la diferencia entre la carga nuclear ente el N y el O, y que se ven reflejadas sobre todo en la carga $+e$ y $+2e$ del core de capa cerrada al que está unido el electrón en el radical. Por supuesto, se espera que los orbitales de este último sean más compactos. De hecho, los orbitales $3a_1$ en el NH_4^+ y en el H_4O^{2+} difieren significativamente en la extensión radial. El nodo más externo se interseca con los enlaces OH, y en el caso del N se encuentra fuera del core molecular. Esta característica es consistente con el hecho de que la distancia OH aumenta

considerablemente cuando un electrón se enlaza al core de capa cerrada, pero no la distancia NH. La diferencia en la extensión espacial se ve reflejada en el dominio de las contribuciones de los orbitales atómicos. El orbital 3_{a1} en el NH_4^+ tiene una contribución significativa de las funciones de base s más difusas sobre el N y el H, mientras que la contribución de los orbitales 1s de los H es muy pequeña. En el orbital 3_{a1} del H_4O^{2+} , por otro lado, la última contribución es muy importante y comparable con la contribución del 2s del O. También es necesario considerar el orbital LUMO+1, $2t_2$, debido a que a lo largo de la distorsión la t_2 su componente paralelo al eje C_3 puede mezclarse con el LUMO debido a que ambos de vuelven a1 en la simetría C_{3v} .

El orbital $2t_2$ tiene contribuciones importantes de los 1s de los hidrógenos en el caso del O, pero no en el del N. Se puede justificar la diferencia en las composiciones LCAO del 3_{a1} y del $2t_2$ en el NH_4^+ y en el H_4O^{2+} en términos de las diferencias en electronegatividades del N y el O, a través de estos sistemas puede ser más justificable comparar N y O^+ , y las diferencias son incluso más profundas. La mezcla de estos dos orbitales está permitida por simetría (a1 en C_{3v}), lo cual ayuda a la localización del LUMO en el átomo de hidrógeno que sale cuando se combina con las modificaciones del potencial de campo promedio, y debido a esto es el responsable de la disminución de la energía del orbital, como se observa en la figura [6.7](#). Según aumenta la distorsión $T_d \rightarrow C_{3v}$, El SOMO del radical se vuelve el orbital 1s del átomo de hidrógeno saliente con una energía orbital de -13.6 eV.

La transformación del LUMO del core de capa cerrada al orbital 1s del hidrógeno es mucho más rápido en el H_4O^{2+} que en el NH_4^+ debido a que la deslocalización del LUMO y LUMO+1 en el primero tienen contribuciones importantes del 1s. En adición, el electrón desapareado en el hidrógeno saliente es estabilizado por la interacción coulombica con el H_3O^+ que se queda detrás, pero para el caso del nitrógeno la interacción es repulsiva con el NH_3 . Creemos que estos factores contribuyen al decrecimiento más pronunciado de $\epsilon_{3_{a1}}$ en el H_4O^{2+} sobre la distorsión t_2 .

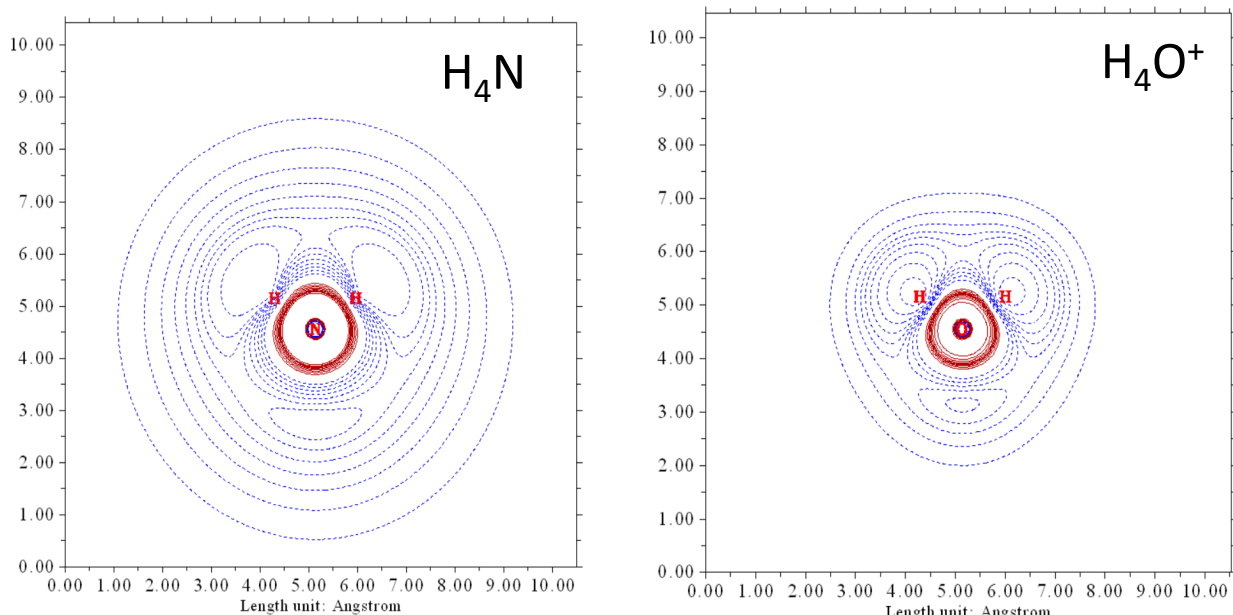


Figura 6.7: Diagrama de contorno del H_4N y H_4O^+ incluyendo los valores correspondientes de fracciones de electrón desde 90% a 10%.

A este punto tenemos dos interpretaciones sobre la diferencia cualitativa de las frecuencias T_2 entre H_4O^+ y NH_4 . La primera es el acoplamiento vibrónico entre los estados electrónicos 2A_1 y 2T_2 , confirmado por el diagnostico BBR en la sección 6.2 y la segunda basada en las ecuaciones [5.2](#) [5.3](#), y la VAE aproximada mediante ϵ_{3a_1} . La sencillez de estos sistemas nos permite identificar la relación entre ambas interpretaciones. La interpretación de los orbitales ya fue discutida anteriormente por lo que nos centraremos en el acoplamiento vibrónico basándonos en la expansión de la función de onda del radical sobre una la distorsión t_2 desde T_d . Las funciones $|{}^2A_1\rangle$ y $|{}^2T_1\rangle$ usadas en la ecuación [5.1](#) puede ser aproximada por los determinantes principales (o configuraciones de funciones de estado):

$$\begin{aligned}
 |{}^2A_1\rangle &= \det|\text{core} \quad 3a_1| + \dots \\
 |{}^2T_2\rangle &= \det|\text{core} \quad 2t_2| + \dots
 \end{aligned}
 \tag{6.1}$$

Donde se puede suponer que los orbitales de core y los orbitales de core doblemente ocupados de capa cerrada son los mismos en ambos determinantes (modelo de Koopmans).

$$\Psi(Q_{t_2}) = \det|core \ 3a_1| + \det|core \ 2t_2| + \dots = \det|core(\ 3a_1 + c2_{t_2})| + \dots$$

Donde el coeficiente c depende de la magnitud de la distorsión t_2 , la fuerza del acoplamiento vibrónico entre 2A_1 y 2T_2 , y la diferencia de energía entre estos estados electrónicos, ecuación 5.1. La parte derecha de la ecuación 5.3 ilustra que la función de onda del radical está dominada por el determinante único con el orbital SOMO como resultado de la interacción de los estados $3a_1$ y $2t_2$.

6.4 Estabilidad de la especie tetraedrica NH_4^- vs inestabilidad del H_4X (X =calcógeno)

El siguiente paso, es comparar los tetraedros NH_4^- y H_4X en el estado fundamental 1A_1 . Solo el NH_4^- ha sido observado experimentalmente.³⁶ De hecho, es un mínimo en la superficie de energía potencial, como se puede ver en la figura 6.8 y tabla 6.13. La presencia del exceso de electrones no “debilita” el marco molecular. Primero, no hay elongación de los enlaces NH en comparación con NH_4 . Segundo, todas las frecuencias de vibración son más grandes en el NH_4^- que, en el NH_4 , y además más pequeñas que en el NH_4^+ . La sorprendente estabilidad del NH_4^- está relacionada con un carácter muy difuso del orbital $3a_1$. De hecho, el tetraedro NH_4^- fue apodado como un anión doble de Rydberg³⁶ para reflejar las características únicas de su estructura electrónica.

La estabilidad prometedora del tetraedro NH_4^- podría sugerir que al intercambiar el N con el O neutralizaría el sistema y por lo tanto aliviaría la inestabilidad ingrediente de Coulomb que cualquier sistema cargado posee. Sin embargo, el H_4O desarrollo frecuencias imaginarias T_2 que exceden 1300 i cm^{-1} , y el diagnostico BBR revelo la importancia del acoplamiento vibrónico con los estados electrónicos 1B_2 . El enlace OH se elongan por 0.08 \AA y todos los modos vibracionales son más suaves en comparación con los del H_4O^+ .

La curvatura negativa de los modos T_2 persiste en los calcógenos más pesados H_4X . En adición, los modos de doblamiento E desarrollan una curvatura negativa en el caso del S, Se y Te. Para el H_4Po , la curvatura E es positiva pero la frecuencia es menor que 200 cm^{-1} . El conjunto de frecuencias A_1 y el segundo conjunto T_2 son reales, pero siempre más pequeñas que en el caso H_4X^+ por $100\text{-}600\text{ cm}^{-1}$. La distancia XH se incrementa por 0.12 \AA (Po) y 0.15 \AA (S, Se, Te) en comparación con H_4X^+ . Todos estos son indicios de que la estabilidad local del H_4X^{2+} se rompe con la reducción de carga positiva con uno y dos electrones. Mientras que para el caso del NH_4^+ no hay pérdida de estabilidad geométrica con uno o dos electrones, de hecho, la estructura del NH_4 es más rígida que la del NH_4 .

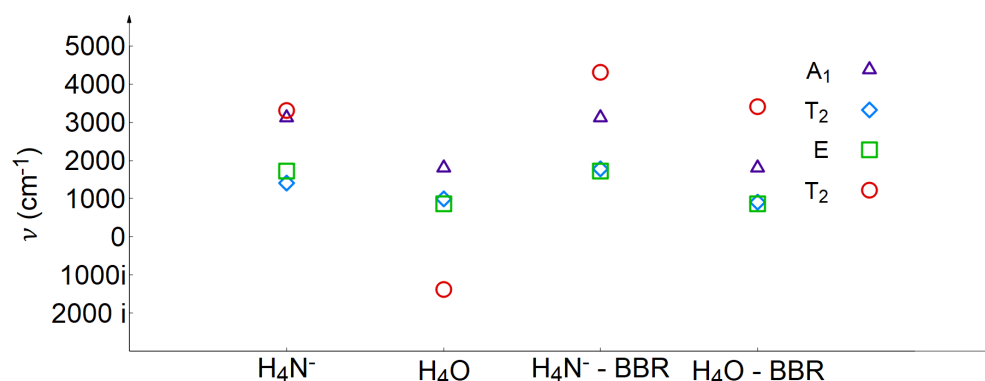


Figura 6.8: Frecuencias armónicas vibracionales en cm^{-1} para las especies NH_4^- y H_4O a dos niveles: a) SS CASSCF estándar (S) b) CASSCF estándar con el procedimiento BBR (BBR). Utilizando la base aug-cc-pwCVTZ.

Molécula	H ₄ N ⁻		H ₄ O	
	AWCVTZ	AWCVTZ-BBR	AWCVTZ	AWCVTZ-BBR
R(Å)	1.034	1.034	1.159	1.159
t2	1404	4311	1384 <i>i</i>	3405
e	1733	1733	863	863
t2	3304	1788	999	909
a1	3122	3122	1804	1804

Tabla 6.13: frecuencias armónicas vibracionales en cm^{-1} para las especies NH_4^- y H_4O a dos niveles: a) SS CASSCF estándar (S) b) CASSCF estándar con el procedimiento BBR (BBR). Utilizando la base aug-cc-pwCVTZ.

7. Conclusiones y Perspectivas

Mediante la validación del método se mostró que los cálculos CASSCF con base aug-cc-pwCVTZ, eran capaces de reproducir de buena manera los resultados experimentales, por lo que pudimos concluir que el método era lo suficientemente preciso para reproducir las propiedades fisicoquímicas de estas especies.

La estabilidad de los dicaciones H_4X^{2+} geométrica fue comprobada para todos los calcógenos, confirmando los resultados obtenidos en trabajos previos para el H_4O^{2+} y H_4S^{2+} . Todos los dicaciones resultaron ser inestables termodinámicamente, pero estables cinéticamente ante la reacción de pérdida de un protón, dichos resultados serán reportados en un trabajo a futuro.

Se logró desarrollar una metodología para determinar la inestabilidad de los monocationes H_4X^+ , ya que encontramos que los problemas que tenían los diferentes tipos de cálculos para obtener las derivadas era debido a que los estados $^2\text{A}_1$ y $^2\text{T}_2$ son muy cercanos en energía, y por lo tanto no pueden ser tratados por separado correctamente, si no que tienen que ser tomados en cuenta

ambos en un cálculo de promedio de estados para obtener los resultados correctos, posterior a esto se rastreó la inestabilidad de los monocaciones al efecto de Jahn-Teller de segundo orden, esto siendo confirmado con el método de diagnóstico BBR.. A su vez se comparó el H_4O^+ con el NH_4 el cual es una especie bioelectrónica a los monocaciones, pero estable, las diferencias que rastreamos para que esta especie sea estable son, que el acoplamiento vibrónico entre los estados $^2\text{A}_1$ y $^2\text{T}_2$ es mucho más débil en el caso del nitrógeno y que además existen diferencias clave en los orbitales SOMO, ya que el del nitrógeno es mucho más difuso y presenta un mayor carácter de antienlace y de Rydberg, lo que ayuda a su estabilización, cosa que en el oxígeno no ocurre.

Las especies H_4X también fueron estudiadas, aunque estas, similar al caso del H_4X^+ , son inestables debido al efecto de Jahn-Teller de segundo orden. También se comparó el H_4O con el NH_4^- obteniendo resultados equivalente al caso del H_4O^+ con el NH_4 .

En este trabajo se presentó poco sobre los cálculos de promedio de estados altamente correlacionado, esto debido a que es un trabajo en proceso y no ha sido terminado, además se estudió la estabilidad cinética y termodinámica de las especies H_4X^{2+} con respecto a diferentes procesos disociativos, estos dos trabajos al ser terminados se esperan que en un futuro sean discutidos y presentados en un artículo científico.

Bibliografia

- [1] Karkamkar A, Kathmann SM, Schenter GK, et al. Thermodynamic and structural investigations of ammonium borohydride, a solid with a highest content of thermodynamically and kinetically accessible hydrogen. *Chem Mater.* 2009;21(19):4356-4358. doi:10.1021/cm902385c
- [2] Olah GA, Surya Prakash GK, Barzaghi M, Lammertsma K, Schleyer P von R, Pople JA. Protonated Hydronium Dication, H₄O²⁺. Hydrogen-Deuterium Exchange of D₂H₁₇O⁺ in HF:SbF₅ and D₂H₁₇O⁺ in DF:SbF₅ and Theoretical Calculations. *J Am Chem Soc.* 1986;108(5):1032-1035. doi:10.1021/ja00265a031
- [3] Olah GA, Prakash GKS, Marcelli M, Lammertsma K. The tetrahydridosulfonium dication, H₄S²⁺. Hydrogen-deuterium exchange of D₂H₂S⁺ in FSO₃D:SbF₅ and D₂HS⁺ in FSO₃H:SbF₅ and theoretical calculations. *J Phys Chem.* 1988;92(4):878-880. doi:10.1021/j100315a005
- [4] Kozmutza C, Kapuy E, Robb MA, Daudel R, Csizmadia IG. Theory of lone pairs. IV. Molecular ion hole states of ten-electron hydrides. Molecular ionization potentials and proton affinities by directSCF calculations. *J Comput Chem.* 1982;3(1):14-22. doi:10.1002/jcc.540030104
- [5] Choi SC, Boyd RJ, Knop O. A 6-31G* chemistry of isoelectronic tetrahedral XL₄ and YL₄ (X = Li to F; Y = Na to Cl; L = H, F, Cl) species. Part 2. Energies, bond lengths, and critical radii. *Can J Chem.* 1988;66(9):2465-2475. doi:10.1139/v88-388
- [6] Boldyrev AI, Simons J. Ab initio study of geometrically metastable multiprotonated species: MH_k⁺. *J Chem Phys.* 1992;97(6):4272-4281. doi:10.1063/1.463929
- [7] Bearpark MJ, Blancafort L, Robb MA. The pseudo-Jahn-Teller effect: A CASSCF diagnostic. *Mol Phys.* 2002;100(11):1735-1739. doi:10.1080/00268970110105442
- [8] Herzberg G. Spectra of the ammonium radical: the schüler bands. *J Astrophys Astron* 1984;52. 1984;5(2):131-138. doi:10.1007/BF02714985

- [9] Boldyrev AI, Simons J. Rydberg bonding in ammonium dimer $((\text{NH}_4)_2)$. *J Phys Chem.* 2002;96(22):8840-8843. doi:10.1021/J100201A029
- [10] Xu, S. J. Nilles, J. M. Hendricks, J. H. Lyapustina, S. A. Bowen, K. H. Double Rydberg anions: Photoelectron spectroscopy of NH_4^- , N_2H_7^- , $\text{N}_3\text{H}_{10}^-$, $\text{N}_4\text{H}_{13}^-$, and $\text{N}_5\text{H}_{16}^-$. *J Chem Phys.* 2002;117(12):5742. doi:10.1063/1.1499491
- [11] Stoyanov ES, Gunbas G, Hafezi N, et al. The $\text{R}_3\text{O}^+ \cdots \text{H}^+$ Hydrogen Bond: Toward a Tetracoordinate Oxadionium(2+) Ion. Published online 2012.
- [12] Schneider TF, Werz DB. Caged Chalcogens: Theoretical Studies on a Tetracoordinated Oxonium Dication and Its Higher Homologues. *Org Lett.* 2010;12(4):772-775. doi:10.1021/OL902904Z
- [13] Parry RW, Schultz DR, Girardot PR. The Preparation and Properties of Hexamminecobalt(III) Borohydride, Hexamminechromium(III) Borohydride and Ammonium Borohydride. *J Am Chem Soc.* 2002;80(1):1-3. doi:10.1021/JA01534A001
- [14] Alonso Jacobo-Hernández. Estudio teórico de las especies doblemente protonadas: el caso del H_4S_2^+ . Published online 2019.
- [15] A. Jacobo-Hernández, B. Cox, S. Ling, R. Hernández-Lamonedá MG. Trabajo En Proceso.
- [16] Pauncz R. The Symmetric Group in Quantum Chemistry. *Symmetric Gr Quantum Chem.* Published online May 4, 2018. doi:10.1201/9781351077224
- [17] Roos BO, Lindh R, Malmqvist P, Veryazov V, Widmark PO. Multiconfigurational Quantum Chemistry. *Multiconfigurational Quantum Chem.* Published online August 15, 2016:1-224. doi:10.1002/9781119126171
- [18] H. A. Jahn and E. Teller. Stability of polyatomic molecules in degenerate electronic states - I—Orbital degeneracy. *Proc R Soc London Ser A - Math Phys Sci.* 1937;161(905):220-235. doi:10.1098/RSPA.1937.0142

- [19] Applegate BE, Barckholtz TA, Miller TA. Explorations of conical intersections and their ramifications for chemistry through the Jahn-Teller effect. *Chem Soc Rev.* 2003;32(1):38-49. doi:10.1039/a910269h
- [20] Jensen F. Introduction to computational chemistry. Published online 2007:599. Accessed February 16, 2022. <https://www.wiley.com/en-mx/Introduction+to+Computational+Chemistry%2C+2nd+Edition-p-9780470058046>
- [21] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ort and DJF. Gaussian 09. Published online 2016. <http://gaussian.com/>
- [22] Koopmans T. Über die Zuordnung von Wellenfunktionen und Eigenwerten zu den Einzelnen Elektronen Eines Atoms. *Physica.* 1934;1(1-6):104-113. doi:10.1016/S0031-8914(34)90011-2
- [23] Walsh AD. 466. The electronic orbitals, shapes, and spectra of polyatomic molecules. Part I. AH₂ molecules. *J Chem Soc.* 1953;(0):2260-2266. doi:10.1039/JR9530002260
- [24] H.-J. Werner, P. J. Knowles, G. Knizia, F. R. Manby, M. Schütz, P. Celani, W. Györffy, D. Kats, T. Korona, R. Lindh, A. Mitrushenkov, G. Rauhut, K. R. Shamasundar, T. B. Adler, R. D. Amos, S. J. Bennie, A. Bernhardsson, A. Berning, D. L. Cooper, M. J. O. MW. MOLPRO. Published online 2018. <https://www.molpro.net/>
- [25] Janert PK. Gnuplot in action : understanding data with graphs.
- [26] MOLDEN a visualization program of molecular and electronic structure. Accessed August 12, 2021. <https://www3.cmbi.umcn.nl/molden>
- [27] Lu T, Chen F. Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer. *J Comput Chem.* 2012;33(5):580-592. doi:10.1002/JCC.22885
- [28] Haranczyk M, Gutowski M. Visualization of Molecular Orbitals and the Related Electron Densities. *J Chem Theory Comput.* 2008;4(5):689-693. doi:10.1021/CT800043A

- [29] Andrienko. GA, And S thanks to INS for advice, Romanov to A. ChemCraft. Published online 2018. <https://www.chemcraftprog.com>
- [30] Cook RL, De Lucia FC, Helminger P. Molecular force field and structure of water: Recent microwave results. *J Mol Spectrosc.* 1974;53(1):62-76. doi:10.1016/0022-2852(74)90261-6
- [31] Edwards TH, Moncur NK, Snyder LE. Ground-State Molecular Constants of Hydrogen Sulfide. *J Chem Phys.* 2004;46(6):2139. doi:10.1063/1.1841014
- [32] Oka T, Morino Y. Analysis of the microwave spectrum of hydrogen selenide. *J Mol Spectrosc.* 1962;8(1-6):300-314. doi:10.1016/0022-2852(62)90030-9
- [33] Shimanouchi T, Matsuura H, Ogawa Y, Harada I. Tables of molecular vibrational frequencies. *J Phys Chem Ref Data.* 2009;7(4):1323. doi:10.1063/1.555587
- [34] Tang J, Oka T. Infrared Spectroscopy of H₃O⁺: The ν_1 Fundamental Band. *J Mol Spectrosc.* 1999;196(1):120-130. doi:10.1006/JMSP.1999.7844
- [35] Nakanaga T, Amano T. Difference frequency laser spectroscopy of SH₃⁺: A simultaneous analysis of the ν_1 and ν_3 fundamental bands. *J Mol Spectrosc.* 1989;133(1):201-216. doi:10.1016/0022-2852(89)90254-3
- [36] Beyer HK, Jacobs PA, Uytterhoeven JB, Till F. Thermal stability of NH₄-chabazite. *J Chem Soc Faraday Trans 1 Phys Chem Condens Phases.* 1977;73(0):1111-1118. doi:10.1039/F19777301111