

ANÀLISI OVB DE LA
CORRELACIÓ ELECTRÒNICA.
APLICACIÓ A SISTEMES MODEL

ANNA CLOTET ROMEU

Tarragona, Desembre 1992

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
ANÀLISI OVB DE LA CORRELACIÓ ELECTRÒNICA. APLICACIÓ A SISTEMES MODEL
Anna Maria Clotet Romeu
DL:T-1556-2009 /ISBN: 978-84-692-4516-3

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
ANÀLISI OVB DE LA CORRELACIÓ ELECTRÒNICA. APLICACIÓ A SISTEMES MODEL
Anna Maria Clotet Romeu
DL:T-1556-2009 /ISBN: 978-84-692-4516-3

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
ANÀLISI OVB DE LA CORRELACIÓ ELECTRÒNICA. APLICACIÓ A SISTEMES MODEL
Anna Maria Clotet Romeu
DL:T-1556-2009 /ISBN: 978-84-692-4516-3

Universitat Rovira i Virgili

Departament de Química

**ANÀLISI OVB DE LA
CORRELACIÓ ELECTRÒNICA.
APLICACIÓ A SISTEMES MODEL**

MEMÒRIA PRESENTADA PER ANNA CLOTET i ROMEU
PER OPTAR AL GRAU DE DOCTOR EN CIÈNCIES
QUÍMIQUES

Tarragona, Desembre 1992

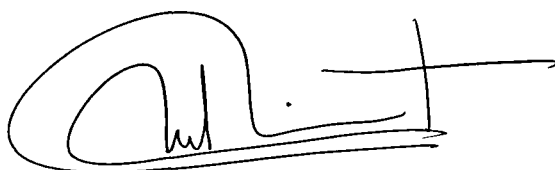
UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
ANÀLISI OVB DE LA CORRELACIÓ ELECTRÒNICA. APLICACIÓ A SISTEMES MODEL
Anna Maria Clotet Romeu
DL:T-1556-2009 /ISBN: 978-84-692-4516-3

JOSEP MANEL RICART PLA, PROFESSOR TITULAR DEL
DEPARTAMENT DE QUÍMICA DE LA UNIVERSITAT
ROVIRA I VIRGILI.

CERTIFICO:

Que N'Anna Clotet i Romeu, llicenciada en Ciències
Químiques, ha realitzat sota la meva direcció, en el
Departament de Química de la Universitat Rovira i Virgili, el
treball titulat "Anàlisi OVB de la correlació electrònica.
Aplicació a sistemes model", que es troba recollit en aquesta
memòria, per optar al grau de Doctor en Ciències Químiques.

I perquè consti a efectes legals, signo aquest certificat a
Tarragona, el 18 de Desembre de 1992.

A handwritten signature in black ink, consisting of a large, stylized initial 'J' followed by a series of loops and a long horizontal stroke extending to the right.

Universitat Rovira i Virgili. Departament de Química.

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
ANÀLISI OVB DE LA CORRELACIÓ ELECTRÒNICA. APLICACIÓ A SISTEMES MODEL
Anna Maria Clotet Romeu
DL:T-1556-2009 /ISBN: 978-84-692-4516-3

Perquè res neix del no res...

Perquè res creix sense amor....

El meu més sincer agraïment:

Al Dr Josep Manel Ricart, Director d'aquest treball, perquè m'has donat l'oportunitat de fer-l'ho, perquè has sabut deixar-me llibertat d'elecció en molts punts i perquè, per sort, has estat intransigent en d'altres. També t'he d'agrair el haver aguantat pacientment les meves no poques neures, les pujades i baixades de «moral», per haver estat el primer crític d'aquest treball i d'aquesta Memòria, pel que m'has ensenyat i sobre tot per ser, a més a més, un amic de veritat.

Al Professor Jean Paul Malrieu, perquè per a mi has estat el padrí d'aquesta Tesi. Sense les teves idees, la teva capacitat de síntesi i la teva necessitat de comprendre, ben poca cosa hagués estat possible. Tanmateix dir-te que mai oblidaré els teus consells, ensenyaments, ni la teva acollida.

Als Drs. Francesc Illas i Jaime Rubio, perquè hem vau animar, anys abans, a realitzar una Tesi Doctoral. A tú Francesc t'he d'agrair els teus consells i sobre tot allò de "si no ho comprens per a la molècula d'hidrogen.... no cal que continuis", i a tú Jaime el haver-me solucionat molts problemes informàtics i sobre tot per parar orella tantes vegades als meus problemes personals i de feina. La vostra amistat serà sempre un tresor.

Al Dr. Josep M^a Poblet i a la Dra. Rosa Caballol, per ensenyar-me des de sempre a ser crítica, per preocupar-vos perquè les condicions i les eines de treball fossin les millors possibles, per les discussions conceptuals i tècniques, i per encoratjar-me a fer i acabar aquest treball. A vosaltres, i a la resta de companys de l'Àrea, al Joan, a la Sefa, al Pedro, al Miquel i a l'Oscar, us agraeixo el vostre suport i la vostra amistat.

Als col·legues de QF de Barcelona i València, en especial a l'Angels, a la Txitxi i al Jordi, per com m'heu acollit sempre i per ser uns bons amics.

Al grup del Laboratoire de Physique-Quantique de Toulouse, en especial als Professors Jean Pierre Daudey i Fernand Spiegelmann, us donc les gràcies pels programes de càlcul, per transmetre'm la base teòrica en ells inclosa i per l'interès que heu demostrat pel present treball. No seria just no agrair-vos el bé que em va tractar quan vaig ser a Toulouse, tant dins com fora del «Labo». Tampoc puc oblidar als qui vam viure i riure al Remezy amb el Jaime, la Rosa, el Xino i la Manoli, i amb l'Alex i la Marie que eren com de casa.

Al Professor Philippe Hiberty per discussions particulars.

A la meua germana Esther, perquè m'has cedit part del teu estiu....espero tornar-te el favor algun dia.

Al amics, per ser-ho.

A la gran i Gran família que tinc, perquè fent «pinya» hem aconseguit superar tots els problemes que, malauradament, han estat molts aquests darrers anys, i "senzillament" perquè sempre m'heu estimat i recolçat.

Al Rafel i la Montserrat, molt especialment, per ser els meus pares, perquè sempre m'heu donat el vostre suport incondicional, i perquè m'heu ensenyat i he après de vosaltres l'important que és estimar i ser estimat.

I a tú Carles, per ser com ets. Perquè sense tenir-te al meu costat alguns punts crítics no els hagués superat. Per les ajudes informàtiques, per l'ajuda d'aquests darrers dies, per escoltar-me sempre que ho he necessitat, pels teus consells.... Per tot el que hem viscut aquests anys, per les discussions i les reconciliacions, perquè m'estimes....Vull que sàpigues que per fer el llarg camí i anar més lluny : " Yo no te cambio por nada"...

Al Carles

“Crec que l'enllaç químic no és tan simple com alguns semblen pensar”

Robert S. Mulliken

ÍNDIX

PART I: INTRODUCCIÓ	13
1. Una mica d'Història	15
2. OM versus VB	45
2.1. Introducció	47
2.2. Similituts i diferències	48
2.3. Avantatges i desavantatges	53
2.4. Epíleg	62
PART II: FONAMENTS I MÈTODES	63
3. La correlació electrònica. Proposta d'anàlisi OVB	65
3.1. El problema de l'energia de correlació: Definició	67
3.2. Contribucions a l'energia de correlació: Classificació	69
3.2.1. Correlació atòmica	71
3.2.2. Correlació interatòmica a llarga distància	76
3.2.3. Correlació molecular	78
3.3. Lectura de la correlació no-dinàmica: Proposta OVB	79
3.3.1. Introducció	79
3.3.2. Base mínima	80
3.3.2.1. Lectura no-ortogonal	80
3.3.2.2. Lectura ortogonal.....	87
3.3.3. Base extesa	97
3.3.3.1. Lectura no-ortogonal	97
3.3.3.2. Lectura ortogonal.....	99
3.4. Inclusió aproximada de la correlació dinàmica: Proposta DOVB..	109
3.4.1. Hamiltonians efectius	110
3.4.1.1. L'espai model i l'espai diana	110
3.4.1.2. L'hamiltonià efectiu de Feshbach-Löwdin	112
3.4.1.3. L'hamiltonià efectiu de Bloch	114
3.4.1.4. L'hamiltonià efectiu de des Cloizeaux	119
3.4.1.5. L'hamiltonià efectiu intermediari	120
3.4.2. Procediment	123
3.5. Una anàlisi diferenciadora: Proposta DDOVB	128

PART III : RESULTATS.....	131
4. Detalls tècnics	133
5. Sistemes homonuclears	139
5.1. Enllaç simple	141
5.1.1. La molècula d'hidrogen	141
5.1.2. La molècula de liti	163
5.2. Enllaç múltiple	171
5.2.1. La molècula de nitrogen	171
6. Sistemes heteronuclears	193
6.1. Enllaç simple	195
6.1.1. La molècula LiH	195
6.1.2. Les molècules CuH i AgH	206
6.2. Enllaços adjacents	219
6.2.1. L'amoníac	219
6.3. Enllaç múltiple	253
6.2.1. El monòxid de carboni	253
7. Sistemes model per a la quimisorció sobre metalls	281
7.1. Clusters aïllats	284
7.2. Quimisorció d'hidrogen	297
7.3. Quimisorció d'oxigen	313
8. Apèndix	321
A. Coeficients OVB per al CO	323
B. Coeficients OVB per a la quimisorció sobre metalls	339
B.1. Cu ₅ : Estat ⁴ A ₂	339
B.2. Cu ₅ : Estat ² E	340
B.3. Cu ₅ H : Quimisorció on top.....	342
B.4. Cu ₅ H : Quimisorció open	345
 PART IV : CONCLUSIONS	 349
 PART V : BIBLIOGRAFIA	 357

PART I

INTRODUCCIÓ

CAPÍTOL 1

UNA MICA D'HISTÒRIA

El camí que ha portat al model actual de l'àtom i les molècules ha estat llarg i enrevessat. Anant una mica enrera en el temps, probablement la primera concepció atòmica fou formulada a l'Índia al segle VII a.C. pels seguidors de la secta Ajivika, per als quals els àtoms elementals eren cinc: el vital i els quatre àtoms formadors (aire, terra, foc i aigua) que combinats constituïen totes les coses, animades o inanimades. A Grècia, cap al 450 a.C., Leucip de Milet establí la teoria que la matèria no era divisible indefinidament, sinó que era constituïda per petites unitats materials, els àtoms (del grec $\alpha\tau\omicron\mu\omicron\varsigma$, indivisible). Un deixeble seu, Demòcrit d'Abdera (420 a.C.), va descriure la matèria com a una aglomeració en el buit d'àtoms invisibles, indivisibles i eterns. Epicur (341-270 a.C.) atribueix a l'àtom les raons de les combinacions. Pel fundador del sistema filosòfic hindú Vaiseshika, Kanada (\approx 250 a.C.), l'àtom era un punt en l'espai sense llargada, amplada o gruix. A Roma, Lucreci (94-54 a.C.) continuà la tradició atomística grega («De Rerum Natura»).

A l'Edat Mitjana es produí un retrocés respecte a l'atomisme, en imposar-se l'alquímia com a estudi qualitatiu de la matèria, oblidant-se de la noció d'àtom, i consolidant la teoria de la inexistència del buit.

Cal anar fins al segle XVII per retrobar l'acceptació de l'existència del buit (Pierre Gasendi, 1592-1655). En estudiar la compressibilitat dels gasos, Robert Boyle (1627-55) arribà a la conclusió que els gasos han d'ésser constituïts per corpuscles que es desplacen en el buit.

El treball dels químics del final del segle XVIII i començament del segle XIX, pioners en l'estudi quantitatiu de les reaccions químiques, suposà l'afirmació gradual de la idea que la matèria és formada per àtoms i que són els processos microscòpics els que regeixen el comportament de la matèria. El concepte de molècula va ser introduït a finals del segle XVIII per W.Higgins. En aquest punt fou d'especial importància el descobriment de les lleis fonamentals de la combinació química:

- Llei de conservació de la massa, Lavoisier (1774).
- Llei de les proporcions definides, J. L. Proust (1799).
- Llei de les proporcions múltiples, J. Dalton (1804).
- Llei dels volums de combinació, J. L. Gay-Lussac (1805-1809).
- Llei d'Avogadro (1811).

que varen donar les primeres evidències quantitatives de la teoria atòmica de la matèria. J. Dalton, el 1805, enuncià que totes les substàncies podien considerar-se formades per àtoms, partícules invisibles i indestructibles; els àtoms d'un mateix element eren idèntics i un compost químic resultava de la combinació àtom-àtom dels reaccionants per formar una molècula del compost, tornant així a la idea grega d'àtoms individuals. Com, a més a més, Dalton postulà que en un compost els àtoms s'associaven segons relacions senzilles, immediatament es va plantejar el problema de conèixer les forces que mantenien units els àtoms. J. J. Berzelius (1779-1848), a part de ser el primer en distingir entre química inorgànica i orgànica, i el primer en utilitzar lletres com a símbols representatius dels elements químics, va formular una teoria, que va ser acceptada ampliament, segons la qual la força d'unió entre els àtoms era de naturalesa elèctrica. Però el gran desenvolupament de la química orgànica va desprestigiar la seva teoria elèctrica.

Per altra banda, la llei d'Avogadro proporcionà una manera de mesurar els pesos relatius dels àtoms dels diferents elements, amb la qual cosa es disposà per primer cop d'una imatge quantitativa dels àtoms, que va permetre desenvolupar els primers models atòmics. Així, W. Prout proposà el 1815 que els àtoms eren aglomerats d'àtoms d'hidrogen (idea que va sorgir pel fet que els pesos atòmics d'alguns elements eren múltiples sencers del pes atòmic de l'hidrogen), però aquesta hipòtesi fou rebutjada al mesurar pesos atòmics no enters per a alguns elements.

Cap al 1827, comença el desenvolupament de la Teoria Cinètica dels gasos, a mans de Boltzmann, Maxwell i Clausius. Aquesta teoria reafirma l'existència de les molècules i obliga als científics a recórrer a una descripció atòmica de la matèria.

Però malgrat no existir una teoria atòmica i molecular consistent, els químics del segle XIX, a partir d'un gran nombre de fets experimentals i fent gala del mètode intuitiu varen formular la primera teoria de la química estructural. És E. Frankland [1] qui al 1852, constatant el fet que cada element forma compostos unint-se amb un nombre definit del que avui anomenem «equivalents» d'altres elements, proposa el concepte de valència. En el 1857, F. A. Kekulé [2] i A. W. H. Kolbe [3] afirmen que la valència usual del carboni és quatre. L'any següent, tant Kekulé [4] com A. S. Couper [5,6], independentment, discuteixen l'habilitat de l'àtom de carboni per a formar llargues cadenes unint-se amb un nombre indefinit d'altres àtoms de carboni. Cal remarcar que en les seves fórmules químiques Couper va ésser el primer químic en posar una línia entre dos símbols atòmics per a representar l'enllaç entre dos àtoms. Veient la necessitat d'expressar l'estructura amb una fórmula senzilla que hauria de mostrar com cada àtom està unit als altres àtoms de la molècula, A. M. Butlerov [7] al 1861 utilitza per primer cop el terme «estructura química», a més a més afirma que totes les propietats d'un compost es determinen per l'estructura molecular de la substància, i suggereix que hauria de ser possible determinar l'estructura correcta de la substància analitzant totes les maneres en que la pròpia molècula es pot sintetitzar. Quatre anys més tard Kekulé [8,9] presenta els seus treballs sobre l'estructura hexagonal del benzè que seran d'importància cabdal en l'edificació de la teoria estructural clàssica de la química. Malgrat pugui semblar estrany, no és fins al 1866 quan Frankland [10] introdueix en el vocabulari el mot enllaç.

El 1869, el químic rus D. I. Mendelejev féu el primer esbós d'una classificació periòdica dels (63) elements coneguts fins aleshores disposats per ordre creixent dels pesos atòmics. Aquest simple full destinat als químics russos contemporanis, fou seguit per una classificació més acurada, l'any 1872, no molt diferent de l'actual Taula Periòdica, amb la que va poder fixar amb exactitud el pes atòmic i les propietats físico-químiques d'alguns elements i preveure l'existència d'altres, alguns dels quals serien descoberts molt més tard.

El següent pas d'importància en el desenvolupament de la teoria clàssica de l'estructura va ser l'assignació d'una estructura tridimensional a les molècules. J. H. van't Hoff [11] i J. A. le Bel [12] varen postular l'orientació tetraèdrica de les quatre valències del carboni, i varen donar, doncs, les bases de

l'estereoquímica orgànica clàssica. Debem a A. Werner [13] el primer desenvolupament de l'estereoquímica inorgànica.

Així doncs, en el segle XIX: les substàncies es representaven per estructures moleculars tridimensionals, que expressaven un bon nombre de «fets» químics; les molècules estaven constituïdes per àtoms indivisibles, i les unions entre els àtoms es representaven per una línia entre els símbols dels elements químics. Però, realment, i amb paraules de Linus Pauling [14]: «La naturalesa de l'enllaç era completament desconeguda».

Cap a finals del segle XIX, la noció de l'àtom com una partícula indivisible comença a posar-se en qüestió. A partir de les seves experiències d'electròlisi, Faraday deduí el 1834 que cada àtom havia de posseir una mateixa quantitat d'electricitat. No és fins al 1874 quan G. J. Stoney suposà que en l'electròlisi cada àtom transportava la mateixa càrrega elèctrica, de forma que, si es dividia la quantitat necessària d'electricitat per a dissociar un àtom-gram pel nombre d'Avogadro, hom obtenia el valor d'una unitat d'electricitat natural, i ell mateix el 1891, va inventar el mot electrò.

D'ençà que el 1858, J. Plücker descobrí els raigs catòdics, els científics dedicaren un esforç considerable a investigar-los. Fou J. J. Perrin qui, el 1895, mostrà que transportaven càrrega elèctrica negativa, proposà que els raigs podien tractar-se com un feix de corpuscles carregats negativament i determinà la relació càrrega/massa (e/m) d'aquestes hipotètiques partícules. Aquesta relació fou millorada per J. J. Thomson, el 1897, i apuntà l'existència d'una partícula elemental, que anomenà electró. A partir de la relació e/m de Thomson i mitjançant el seu cèlebre experiment, R. A. Millikan va poder mesurar la càrrega i la massa de l'electró el 1909.

D'altra banda, les observacions dels raigs canals que féu Goldstein (des del 1886) i les experiències amb camps magnètics que portara a terme W. Wien el 1898, indicaren l'existència d'una càrrega elemental positiva, amb una càrrega igual a la de l'electró però de signe oposat. Es tractava del protó.

L'àtom va deixar de ser considerat com a una partícula indivisible i simple, passant a ser vist com una estructura complexa formada per

components de càrrega negativa (electrons) i positiva (protons), que podien explicar la neutralitat elèctrica dels àtoms.

Però calia saber com estaven constituïts els àtoms. Perrin proposà al 1901 el primer model atòmic: l'àtom era com un petit sistema solar, amb els electrons al voltant d'una partícula central positiva. Thomson, dos anys més tard, proposà el seu model descrivint l'àtom com una esfera carregada positivament sobre la qual s'aplegaven els electrons, oscil.lant a l'entorn del centre i neutralitzant-ne la càrrega. H. Nagaoka (1904) va tornar al model de Perrin puntualitzant que tots els electrons es disposaven en òrbites a la mateixa distància del centre, i movent-se amb la mateixa velocitat angular.

El descobriment de la radioactivitat per Becquerel (1896), va permetre les experiències posteriors (1908-1909) de bombardeig, amb partícules α , d'àtoms d'or de E. Rutherford, H. Geiger i E. Marsden, que culminaren en el model atòmic de Rutherford [15] presentat al 1911. L'àtom consistia d'una part central molt petita que agrupava la càrrega positiva (nucli) i d'un conjunt d'electrons que es movien d'alguna manera deixant un gran buit enmig. Tot i ser molt suggestiu aquest model estava en desacord amb la mecànica clàssica i el seu error principal ratllava en la impossibilitat d'explicar la naturalesa estable, evident, dels àtoms.

La solució al problema va venir de mans de N. Bohr [16-18] al 1913, qui aplicant la teoria de la radiació dels quants de M. Planck [19] (1900) al model atòmic de Rutherford (de la mateixa manera que A. Einstein [20], 1905, ho havia fet per explicar l'efecte fotoelèctric) proposà un model basat en la mecànica clàssica però que violava l'electrodinàmica clàssica i en el que, segons ell, els electrons descrivien òrbites circulars, però només aquelles en les què el moment angular fos un múltiple sencer positiu de la constant $h/2\pi$, essent h la constant de Planck. Les òrbites estaven quantificades.

Aquest model de Bohr va ser posteriorment refinat (1915, 1919) per Sommerfeld [21] (inclusió d'òrbites elíptiques, i introducció de la variació relativista de la massa de l'electró amb la velocitat) però no acabava d'explicar bé els nivells energètics d'àtoms més complicats, i el seu problema principal estava

en la impossibilitat de conciliar les idees de quantificació amb la idea de trajectòria.

D'altra banda, era clar que la descripció íntima d'un enllaç químic havia de ser essencialment electrònica. Si era cert que la distribució i el comportament dels electrons al voltant del nucli donava els caràcters fonamentals dels àtoms, havia de ser el mateix per a les molècules. En altres paraules havia de ser «simplement» la descripció de la distribució dels electrons en ella.

A partir d'un tractament estàtic dels electrons varen sorgir les primeres teories electròniques de valència. La Teoria de l'enllaç iònic introduïda per W. Kossel [22] recuperava i aclaria l'antiga idea de Berzelius, i explicava la formació dels ions mitjançant l'emplenament de capes d'electrons fins a assolir la configuració electrònica de gas noble. Quasi al mateix temps, i com a culminació dels numerosos intents de desenvolupar una teoria electrònica de l'enllaç químic, G. N. Lewis [23] presentava el seu treball "The Atom and the Molecule" al 1916, base de la teoria electrònica moderna de valència. En aquest treball, com Kossel, explicava la formació dels ions, i explicava la formació d'un enllaç químic com el compartiment de dos electrons entre dos àtoms, emfatitzant la importància de l'aparellament dels electrons, i proclamant la regla dels vuit electrons, o regla de l'octet, per a l'estabilitat de molècules constituïdes per àtoms lleugers. En aquest treball Lewis presentà també els seus famosos diagrames de punt-electró.

Aquestes idees van ser després desenvolupades per molts investigadors, creant teories de valència basades en models geomètrics. Un d'aquests models era el model de I. Langmuir [24] en el que cada nucli atòmic s'envoltava per un cub imaginari amb els electrons disposats en els vèrtexs i en el que la combinació química de dos àtoms s'explicava per l'orientació dels seus cubs de manera que quedessin emplaçats d'una manera similar, compartint cares d'aquests cubs de tal forma que cada vèrtex quedés ocupat per només un electró però de tal manera que cada àtom estés envoltat d'un octet d'electrons (En oposició al terme electrovalència, ja aleshores emprat per a descriure la transferència d'electrons, I. Langmuir al 1919 introdueix el terme covalència en el vocabulari). Aquest model connectava en certa manera amb el model tetraèdric de van't Hoff, però tots aquests models estaven fonamentats en una

distribució estàtica dels electrons, i no explicaven què volia dir el compartiment d'electrons o com aquest apareixia. Però de totes maneres aquests estudis inicials varen contribuir en idees que s'han mantingut en la teoria actual de l'enllaç, tot i que els mètodes en sí eren incorrectes.

El 1922 O. Stern i W. Gerlach [25-27] varen fer el famós experiment que mostrava que un feix d'àtoms de plata, al fer-lo passar a través d'un camp magnètic no homogeni, es desdoblava en dos feixos, un amunt i l'altre avall. En aquell moment, però, no es va poder explicar l'experiència.

La solució a les incoherències dels model atòmic de Bohr i el refinament de les teories electròniques de valència vingueren amb el naixement de la Mecànica Quàntica, obra de De Broglie, Heisenberg, Schrödinger i Born.

El 1923, Louis De Broglie [28,29] resolgué el problema de l'aparent dualitat ona-corpúscle suposant que tota partícula amb quantitat de moviment $p = mv$ era susceptible de comportar-se com a una ona de longitud $\lambda = h/p$. De Broglie trenca amb la imatge de «bola d'electricitat», l'electró deix de ser considerat una partícula localitzada amb un comportament que havia de poder ser descrit en termes de trajectòries, i passa a manifestar, en certes circumstàncies, un comportament ondulatori. Aquesta predicció va ser confirmada poc després pels experiments de C. J. Davisson i L. J. Germer [30,31] (1927) i de G.P. Thomson [32,33] (1928).

El 1925 és un any important. En primer lloc, Uhlenbeck i Goudsmit [34] emeteren la hipòtesi que, entre les característiques de l'electró, devia figurar, a part de la seva massa i la seva càrrega, una magnitud vectorial: l'spin [35]; per a un electró de característiques espai-temporals determinades, havien d'existir dos estats quàntics possibles d'spin oposats. Acceptant aquesta hipòtesi es podia explicar l'experiment d'Stern-Gerlach. En segon lloc, Wolfgang Pauli formula una regla de selecció amb objecte d'explicar l'estructura dels àtoms polieletrònics. És el Principi d'Exclusió de Pauli [36] que, en la seva forma original, estableix que dos electrons d'un àtom no poden tenir el mateix conjunt de numeros quàntics. Poc abans, E.C. Stoner [37] va mostrar, a partir d'estudis de Raigs X, que no més de dos electrons podien anar a un orbital ns , no més de sis a un np , i un màxim de deu en un orbital nd). En tercer lloc i en l'estudi

d'àtoms polieletrònics cal destacar el treball de Rusell-Saunders [38] (acoblament L-S) i de F. Hund [39,40] (derivà els termes espectrals per a diferents configuracions electròniques d'àtoms amb un nombre d'electrons $p, d, o f$ equivalents indicant, a més a més, quin dels diferents multiplets havia de tenir l'energia més baixa—"Regla de Hund"). Finalment, Erwin Schrödinger s'introduí en la Teoria ondulatòria de De Broglie, i en resultà una equació relativista que no reeixí ja que, atés que només era aplicable a partícules sense spin, no donava una descripció correcta de l'estructura fina de l'àtom d'hidrogen.

El 1926 és l'any del naixement. E. Schrödinger [41-44], en retornar al cas no relativista, generalitza la noció d'ona de matèria mitjançant la seva famosa equació de propagació de la funció d'ona, Ψ , que descriu un sistema quàntic donat. L'equació:

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi m} \nabla^2 \psi(x,t) + V(x,t) \psi(x,t) = i \frac{\hbar}{2\pi} \frac{\partial \psi(x,t)}{\partial t} \quad (1.1)$$

que porta el seu nom, és l'element essencial de la Mecànica Ondulatòria. Schrödinger formulà els postulats sobre els que s'edifica la Mecànica Quàntica, i proposà que les solucions més importants de la seva equació eren aquelles en les que l'energia i la densitat eren independents del temps (estats estacionaris):

$$\hat{H} \psi = -\frac{\hbar^2}{8\pi m} \nabla^2 \psi + V \psi = E \psi \quad (1.2)$$

És l'equació d'Schrödinger independent del temps. A més a més, Schrödinger [45] demostrà la identitat formal entre la seva teoria i la Mecànica Matricial de W. Heisenberg, M. Born, i P. Jordan [46-49], la qual cosa determinà el naixement de la Mecànica Quàntica.

Malgrat que l'equació d'Schrödinger permetia l'obtenció de funcions d'ona per a sistemes polieletrònics, no era resoluble analíticament més que en el cas de l'àtom d'hidrogen i àtoms hidrogenoids. Per a l'estudi dels àtoms polieletrònics calia recórrer, en conseqüència, a mètodes aproximats de càlcul: *"... the first and in many respects the most interesting is the beautiful and simple wave-mechanical perturbation theory, developed by Schrödinger in his third paper in the spring of 1926 "* (de la ref. [50]). La Teoria de Pertorbacions

de primer ordre fou, de fet, introduïda independentment per Schrödinger [43] i per P. S. Epstein [51]; Epstein [51], Wentzel [52] i Waller [53] desenvoluparen la teoria a segon ordre, i el tercer ordre vingué de mans de Doi, Ishida i Hiyama [54] dos anys més tard. Werner Heisenberg emprà la teoria de pertorbacions en el cas de l'àtom d'heli, i fou en aquest estudi quan introduí per primer cop el concepte de ressonància [55] en connexió amb la discussió dels estats quàntics de l'heli (cal recordar que la principal fallida del model de Bohr era la incapacitat de reproduir l'espectre de l'àtom d'heli).

Per altra banda, W. Heisenberg [56-58] i P. A. M. Dirac [59] ampliaren el Principi d'Exclusió de Pauli postulant que la funció d'ona d'un sistema d'electrons havia de ser antisimètrica respecte a l'intercanvi de dos electrons qualsevols. (Posteriorment Pauli [60] va demostrar, a partir de la teoria quàntica relativista, que les partícules amb spin semi-enter (fermions, en honor a Fermi) requerien funcions d'ona antisimètriques i que les partícules amb spin nul o enter (bosons, en honor a Bose) precisaven funcions d'ona simètriques i que aquestes partícules mai anaven d'un tipus de simetria a un altre). És també durant aquest any quan P. A. M. Dirac [59] establí la relació entre la teoria estadística de Fermi [61] i la mecànica quàntica (dos anys abans A. Einstein ho havia fet amb la proposta estadística de S. N. Bose per als quanta de llum), amb el que quedà assentat el principi d'indistingibilitat de partícules idèntiques.

El 1927 comença el desenvolupament. W. Heisenberg [62] enuncià el Principi d'Incertesa. L'electró deix de ser ona o corpuscle que descriu una trajectòria per esdevindre una partícula quàntica caracteritzada per la seva densitat de probabilitat. Guiat pel Principi d'Incertesa, M. Born [63,64] donà la primera interpretació de la funció d'ona (cosa que Schrödinger no havia fet), apuntant cap a una visió probabilística de la mateixa (Escola de Copenhage, en contraposició a la visió determinista d'Einstein, Heisenberg, Schrödinger, i d'altres).

Pauli formulà un tractament mecànic-quàntic no-relativista que incorporava l'spin, a partir d'acceptar-ne l'existència [65,66] .

Una aproximació bàsica en química quàntica neix de les mans de M. Born i J. R. Oppenheimer [67]. El seu tractament matemàtic va demostrar que era

una bona aproximació considerar el moviment electrònic i nuclear separatament: la funció d'ona es podia escriure com $\Psi = \Psi_{\text{elec}} \Psi_{\text{nuc}}$ a on Ψ_{nuc} depèn paramètricament de les coordenades nuclears.

Ø. Burrau [68] fa la primera predicció quantitativa d'un enllaç químic: l'enllaç a un electró de l'ió molècula d'hidrogen, H_2^+ . El càlcul de Burrau utilitzava una funció d'ona monoelèctronica que descrivia l'únic electró en el camp dels dos protons i que s'extenia sobre el sistema complet, és a dir, en la terminologia actual, un orbital molecular. Per a l'ió molècula d'hidrogen l'equació de Schrödinger expressada en coordenades polars esfèriques (r, ϕ, φ) no era separable; l'aportació fonamental de Burrau fou demostrar que si s'utilitzaven les coordenades elíptiques confocals (μ, η, φ)

$$\mu = \frac{r_a + r_b}{R} \quad ; \quad \eta = \frac{r_a - r_b}{R} \quad (1.3)$$

(veure Figura 1.1) era possible la separació de variables, i prenent com a funció:

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{N}} \{e^{-r_a} + e^{-r_b}\} \quad (1.4)$$

obtenir l'energia per l'ió molècula d'hidrogen en funció de la distància internuclear (veure deducció a la referència [69]):

$$E = -\frac{1}{2} + \frac{1}{R} + \frac{(R+1)e^{-2R} - (R+1)e^{-R} - 1}{R \left[\left(1 + R + \frac{1}{3}R^2\right)e^{-R} + 1 \right]} \quad (1.5)$$

(amb el que va obtenir un valor mínim de $R=2.157$ Bohr i un pou de 1.76 eV respecte a $R=\infty$).

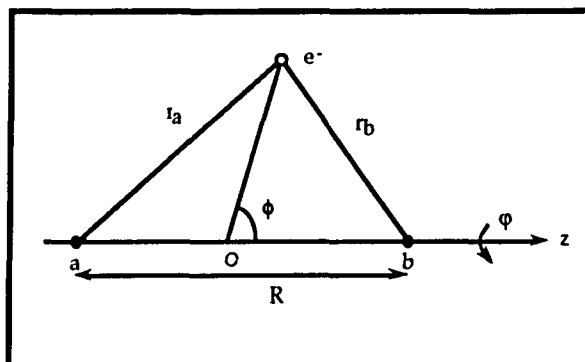


Figura 1.1. Coordenades H_2^+ .

Així doncs, el treball de Burrau marca el començament de la Teoria dels Orbitals Moleculars (TOM).

Pocs mesos després apareix publicat el primer estudi quantitatiu d'un enllaç covalent bielectrònic: és el carismàtic treball sobre la molècula d'hidrogen de W. Heitler i F. London [70]. Pauling i Wilson [50], referint-se al càlcul de Heitler-London, constataren ja al 1935 que aquest treball «*s'havia de considerar com la contribució senzilla més gran, per a clarificar el concepte de la valència als químics, que s'havia fet des de que G. N. Lewis va suggerir al 1916 que l'enllaç químic entre dos àtoms consistia d'un parell d'electrons mantinguts junts pels dos àtoms*». Donada, doncs, la importància d'aquest treball pioner, fem-ne un breu resum.

Heitler i London consideraren la molècula d'hidrogen constituïda per dos nuclis (A i B) i per dos electrons (1 i 2). A distància infinita el sistema incloïa dos àtoms d'hidrogen, i per tant suposaren que l'electró 1 "pertanyia" a l'àtom A i l'electró 2 al B. Com en el infinit els dos àtoms no interaccionen, la funció d'ona exacta es proposà com el producte de dos orbitals atòmics

$$\Phi_1(r_1, r_2) = \chi_A(r_1) \chi_B(r_2) \quad \text{amb} \quad \chi_A = e^{-r_A} \quad (1.6)$$

Quan la distància entre els dos àtoms disminueix, la funció d'ona 1.6 es podia considerar com a una aproximació a la funció d'ona exacta. Aplicaren el mètode variacional (ampliament usat ja en mecànica clàssica) i trobaren l'expressió de l'energia, Q:

$$\begin{aligned} \dot{Q} = & \langle \chi_A | \hat{h}_A | \chi_A \rangle + \langle \chi_B | \hat{h}_B | \chi_B \rangle + \\ & + \langle \chi_A | V_B | \chi_A \rangle + \langle \chi_B | V_A | \chi_B \rangle + \langle \chi_A \chi_B | g | \chi_A \chi_B \rangle \end{aligned} \quad (1.7)$$

a on

$$\hat{h}_A = -\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{Z_A}{r_{A1}} \quad \hat{h}_B = -\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{Z_B}{r_{B2}} \quad (1.8a)$$

$$V_A = -\frac{Z_A}{r_{A2}} \quad V_B = -\frac{Z_B}{r_{B1}} \quad (1.8b)$$

$$g = \frac{1}{r_{12}} \quad (1.8c)$$

Estimant el valor de Q a diferents distàncies internuclears (corba C, Figura 1.2) s'explicà per primer cop perquè dos àtoms d'hidrogen formaven una molècula estable. Però Heitler i London ja es varen adonar que la interacció de Coulomb no era suficient per explicar el fort enllaç químic entre els dos àtoms d'hidrogen: Havien negligit el «fenòmen» de la resonància. A distància curta era igualment raonable que l'electró 1 "pertanyés" a l'àtom B i l'electró 2 a l'A (en correspondència al principi d'indistingibilitat de les partícules), i per tant, la funció :

$$\Phi_2 (r_1, r_2) = \chi_B (r_1) \chi_A (r_2) \quad (1.9)$$

semblava igualment probable, i donaria exactament la mateixa energia variacional que ϕ_1 (equació 1.7). Llavors les úniques combinacions formalment correctes de les dues funcions eren de fet:

$$\Psi_S = \phi_1 + \phi_2 \quad (1.10)$$

$$\Psi_A = \phi_1 - \phi_2 \quad (1.11)$$

que eren, respectivament, simètrica i antisimètrica respecte al bescanvi dels dos electrons. Aquestes funcions els portaren als seus famosos resultats (veure Figura 1.2, corba S i A):

$$E_S = \frac{Q + K}{1 + S^2} \quad \text{i} \quad E_A = \frac{Q - K}{1 - S^2} \quad (1.12)$$

a on

$$S = \langle \chi_A | \chi_B \rangle \quad (1.13)$$

i amb

$$K = \langle \phi_1 | \hat{H} | \phi_2 \rangle = \quad (1.14a)$$

$$= 2 S \langle \chi_A | \hat{h} | \chi_B \rangle + \langle \chi_A \chi_B | g | \chi_A \chi_B \rangle \quad (1.14b)$$

Cal afegir que les integrals bielectròniques implicades en el càlcul de Heitler i London varen ser només estimades per aquests autors. El seu càlcul exacte va ser donat per Y. Sugiura [71].

Així doncs, el treball de Heitler i London marca el començament de la Teoria d'Enllaç - València (o, en anglès, «Valence Bond Theory», VB).

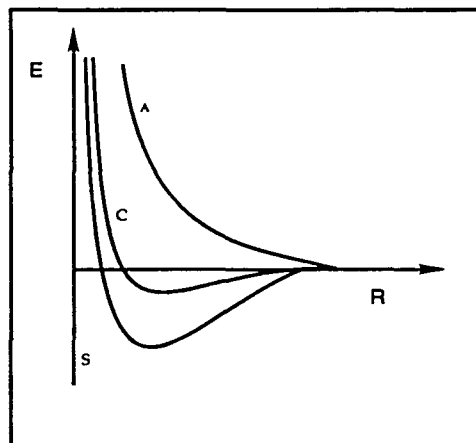


Figura 1.2. Corbes d'energia per a la molècula d'hidrogen.

Però l'any 1927 encara donà més de si. E. U. Condon [72] va donar una discussió de la molècula d'hidrogen basant-se en el tractament de Burrau de l'ió molècula d'hidrogen. Condon introduí dos electrons en l'orbital descrit per Burrau per a l'únic electró de l' H_2^+ . L'energia total de la molècula H_2 consistia de quatre parts: l'energia de repulsió dels dos nuclis, l'energia del primer electró movent-se en el camp dels dos nuclis (terme avaluat ja per Burrau), el mateix per al segon electró, i l'energia de repulsió electrostàtica mútua entre els dos electrons. Però Condon en lloc d'intentar avaluar el terme de repulsió electrònica per integració, el va assumir com la mateixa fracció de l'energia d'interacció dels dos electrons i el nucli de l'àtom d'heli (que corresponia al cas límit de la molècula d'hidrogen quan els dos protons es fusionaven en un sol nucli), i va obtenir resultats en excel.lent acord amb els experimentals. En aquest mètode Condon formulà una funció d'ona que incloïa la introducció d'un parell d'electrons en un orbital monoelectrònic extès sobre dos nuclis atòmics, per tant hom el considera com el prototipus del mètode dels orbitals moleculars.

Abans de continuar amb el desenvolupament de les teories de valència,

cal destacar uns fets històrics importants que esdevingueren poc després del naixement de les dues teories quàntiques estructurals.

El 1928, P. A. M. Dirac [73,74] formulà la teoria quàntica relativista per a un sistema monoelèctrònic. Va ser capaç d'explicar l'existència de l'spin i va donar una descripció correcta dels efectes connectats amb l'spin, com per exemple, la forma del terme de la interacció spin-òrbita. Per tant, les idees anteriors que partien d'acceptar l'existència de l'spin es reafirmaren.

El mateix any, D. R. Hartree [75] proposà el mètode del camp autoconsistent («Self Consistent Field», SCF) al que hi arribà a partir d'arguments físics intuïtius. Proposà que la funció d'ona per a un àtom polielectrònic s'havia de construir com un producte d'orbitals hidrogenoids, resolent l'equació de Schrödinger per a cada elèctró en el camp promig dels altres i de manera iterativa era possible trobar un conjunt d'orbitals atòmics autoconsistents. Però ben aviat hom s'adonà que la funció d'ona de Hartree tenia una gran inconvenient : No satisfieia el Principi d'Exclusió de Pauli. Això va ser puntualitzat i resolt per V. Fock [76,77] i també per Slater [78] poc temps després.

Tenint en compte que la construcció de funcions d'ona que complissin el principi d'antisimetria s'havia de fer utilitzant la Teoria de Grups i que aquesta eina no era ben vista ni tant sols pels físics teòrics de l'època, va ser molt important la proposició que féu John C. Slater.

Slater [79] puntualitzà, el 1929, que un determinant de spin-orbitals (en el que cada columna implicava el mateix spin-orbital i en el que cada fila involucrava el mateix elèctró) satisfieia el requeriment d'antisimetria per a un àtom polielectrònic. En el mateix treball proposà una sèrie de regles per avaluar els elements matricials d'operadors respecte a funcions escrites en forma de determinant.

Un altre fet important va ser la demostració que

$$E = \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \quad (1.15)$$

era un límit superior a l'energia de l'estat fonamental del sistema, i en conseqüència, es reafirmà la utilitat del mètode variacional en la resolució de l'equació de Schrödinger. Aquesta demostració l'hem d'agrair a C. Eckart [80].

Retornant al desenvolupament de les teories de valència, cal remarcar que les idees originàries de Burrau, Condon, Heitler i London en el tractament de les molècules més senzilles aviat es reformularen de manera més general.

Els treballs inicials de Burrau i Condon varen ampliar-se amb les contribucions de F. Hund [81-85], R. S. Mulliken [86] i J. E. Lennard-Jones [87], considerades per molts autors posteriors com els treballs originaris base de la Teoria dels Orbitals Moleculars. Paral·lelament (1928) neix la Teoria de bandes, com l'aplicació de la Teoria dels Orbitals Moleculars a l'estat sòlid, de mans de F. Bloch [88]. A ell debem la terminologia CLOA (o «Linear Combination of Atomic Orbitals», LCAO) que després Pauling [89] incorporà als esquemes «Valence Bond» i Mulliken [90] a la Teoria d'Orbitals Moleculars. Poc després (cap al 1931-32) apareix un mètode π -electrònic, semi-empíric, i aplicat bàsicament a l'estudi dels hidrocarburs conjugats: És el mètode d'orbitals moleculars de Hückel [91,92] (HMO).

Paral·lelament, el mètode VB s'extengué de forma general i formal gràcies a Slater [93,94] i Pauling [95-99], i per això "sovint" s'anomena al mètode VB com mètode HLSP, en honor a Heitler, London, Slater i Pauling. De ben segur, però, que en aquest desenvolupament hi varen tenir molt a veure Rumer [100] (que a més a més introduí els seus diagrames al 1932, establint una correspondència entre estructura química i estructura VB «spin-pairing») i Weyl [101] a l'aportar importants relacions entre la mecànica quàntica i la teoria de grups. Tampoc podem oblidar treballs puntuals d'altres investigadors que contribuïren, bàsicament, a millorar la funció inicial de Heitler-London. Entre ells, cal destacar:

- a-1) Quan un àtom s'apropa a un altre, s'ha d'apantallar parcialment; els electrons són atrets pels dos centres, així que llurs orbitals s'han de concentrar en una regió més petita. Això s'hauria de traduir en un canvi en l'exponent dels orbitals atòmics. El 1928, Wang [102] va proposar que en lloc d'utilitzar com a orbital atòmic

$$\chi_A = e^{-r_a} \quad (1.16)$$

utilitzar

$$\chi_A = e^{-c r_a} \quad (1.17)$$

i optimitzar el paràmetre c (factor d'escala) de manera que es minimitzés l'energia i es complís el teorema del Virial.

- a-2) Evidentment, la presència d'un àtom aprop d'un altre li produiria una polarització, amb la qual cosa es perdria la simetria esfèrica al voltant dels nuclis. Rosen [103], el 1931, va proposar que s'utilitzessin orbitals atòmics de la forma:

$$\chi_A = \lambda_1 e^{-c r_a} + \lambda_2 x e^{-c r_a} \quad (1.18)$$

(essent x l'eix molecular) i s'optimitzessin λ_1 i λ_2 de la mateixa manera que c .

- a-3) A partir de l'existència i relativa estabilitat de l'ió H^- , era lògic introduir esquemes en els que els dos electrons estiguessin tots dos sobre el mateix nucli. El 1933, S. Weinbaum [104] introduí la funció iònica en la funció d'ona molecular completa:

$$\Psi = \Psi_{cov} + \lambda_3 \Psi_{ion} \quad (1.19)$$

i amb

$$\Psi_{ion} = \chi_A(1) \chi_A(2) + \chi_B(1) \chi_B(2) \quad (1.20)$$

i, com veurem més endavant, es podria considerar com la primera funció d'ona molecular amb correlació electrònica.

- a-4) Finalment, James i Coolidge [105] reconeixeren que en totes les funcions anteriors, no s'inclouïa explícitament la distància interelectrònica r_{12} . Utilitzaren una funció amb tretze termes, que es podia mirar com una extensió de la funció de E. Hylleraas [106] per a

l'àtom d'heli (que incloïa r_{12} explícitament), i obteniren un resultat en perfecte acord amb l'experimental.

Poc o molt després, segons els casos, aquestes millores a la funció d'ona Heitler-London provocaren contribucions equivalents en el marc de la incipient teoria dels Orbitals Moleculars. En aquest cas, però, les modificacions es feren sobre la funció per a l'ió-molècula d'hidrogen de Burrau, i no pas sobre la molècula d'hidrogen.

b-1) De la mateixa manera que Wang (a-1) introdueix el factor d'escala, B. N. Finkelstein i G. E. Horowitz [107] el mateix 1928 l'introdueixen en la funció CLOA de Burrau:

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{N}} \{e^{-Zr_a} + e^{-Zr_b}\} \quad (1.21)$$

i el paràmetre Z l'optimitzaren variacionalment i observaren que augmentava el seu valor quan la distància internuclear R disminuïa; lògicament, per R igual a zero Z prenia el valor dos (cas de l'àtom d'heli), i per R infinit Z havia de ser forçosament igual a 1 (cas de l'àtom d'hidrogen), de manera que el factor d'escala es podia mirar com a una càrrega nuclear efectiva.

b-2) De la mateixa manera que Rosen (a-2) introduïa la polarització¹, B. N. Dickenson [108] al 1933 (dos anys més tard) proposà la funció de tres paràmetres variacionals (Z, c, ϵ):

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{N}} (e^{-Zr_a} + c r_a \cos \Theta_a e^{-\epsilon Zr_a} + e^{-Zr_b} + c r_b \cos \Theta_b e^{-\epsilon Zr_b}) \quad (1.22)$$

que insertava funcions tipus p de mode que s'augmentava la densitat electrònica entre els nuclis i es rebaixava en els dos extrems de la molècula, i per tant es podia dir que la funció p feia possible la mútua polarització dels dos orbitals atòmics en l'expressió CLOA.

¹ Normalment s'ha vingut associant el terme hibridació a l'esquema VB, mentre que el terme polarització s'ha connectat tot sovint al marc OM. En l'apartat a-2 la correcció s'ha anomenat polarització ja que, al 1928, no existia el terme hibridació que, com veurem tot seguit, no va ser introduït fins l'any 1931.

b-3) (Per trobar l'equivalència (a-3), s'ha d'esperar encara uns quants anys).

b-4) Deixant l'aproximació CLOA, es podien escriure funcions més acurades, com la proposada per H. M. James [109] al 1935

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{N}} e^{-Z(r_a + r_b)} \quad (1.23)$$

que millorà afegint-ne un terme

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{N}} e^{-Z(r_a + r_b)} \{1 + a (r_a - r_b)^2\} \quad (1.24)$$

i li permeteren assolir resultats molt acurats en quant a distància i energia d'enllaç.

Des de la visió optimista de l'època, tots aquests càlculs varen demostrar, bàsicament, la validesa de l'equació d'Schrödinger com el punt de partida correcte en l'estudi de l'estructura electrònica de molècules, donant-li un paper similar a les lleis de Newton de la dinàmica clàssica. Però aquesta breu discussió sobre les funcions d'ona de l'ió-molècula i la molècula d'hidrogen, podria permetre també una lectura molt menys optimista en mostrar que inclús per les molècules més senzilles no resultaria gens fàcil l'obtenció de funcions d'ona raonablement bones, i que a l'anar cap a molècules una mica més complexes la tasca a fer podia ser realment formidable.

No podem acabar aquesta petita ressenya històrica dels primers anys de les teories quàntiques de la valència sense fer esment a nous termes que apareixeren en el mapa lèxic dels físics i químics de l'època i que encara es mantenen en l'actualitat. Cal recordar que Mulliken [108] fóu qui introduí el vocable orbital, en oposició al terme òrbita que en sí implicava trajectòria i que encara s'arrossegava dels primers models atòmics clàssics. No podem oblidar la introducció del mot hibridació aportat per Linus Pauling [95] al 1931, ni tampoc deixar de fer menció explícita als orbitals localitzats equivalents de Hund [83-85], que permeteren una visió d'enllaços direccionals que connectaven millor amb les idees de les teories estructurals clàssiques. El concepte inicial d'hibridació portà irremissiblement a la idea d'estat de valència (J. H. van Leck [110-112],

1933) com a una manera de descriure la configuració electrònica d'un àtom en una molècula. En connexió a l'estudi de la polaritat dels enllaços, és Pauling [98] qui (novament) proposa el concepte d'electronegativitat, entenent-la com el poder d'atracció d'un àtom dels electrons en una molècula, definint-la com un número característic de l'àtom i postulant que la diferència d'electronegativitat de dos àtoms podria ser una mesura del caràcter iònic d'un enllaç. Sobre fonaments merament empírics, Pauling establí una relació entre la diferència d'electronegativitat i l'energia de ressonància iònica-covalent que donà lloc a la primera escala d'electronegativitats dels elements. Poc després, Mulliken [113,114] (novament) defineix l'electronegativitat com la mitjana aritmètica de l'afinitat electrònica i el potencial d'ionització de l'àtom (molts anys més tard, Pritchard i Skinner [115] relacionarien les dues escales). L'avantatge de la definició de Mulliken estava en que es basava en quantitats mesurables experimentalment, però que també es podien calcular teòricament (cal recordar que només un any abans (1933), Koopmans [116] publicà el seu teorema en relació al càlcul de potencials d'ionització) i en que era una escala absoluta i no relativa com la de Pauling (construïda a partir d'un valor arbitrari per a l'àtom d'hidrogen).

L'any 1934, Wigner [117] defineix per primer cop l'energia de correlació com la diferència entre l'energia exacta no-relativista dins l'aproximació Born-Oppenheimer i l'energia proporcionada pel model Hartree-Fock.

Es també en els primers anys de la dècada dels trenta quan Mulliken [118] introdueix la Teoria de Grups en la Teoria dels Orbitals Moleculars per tal d'establir el nombre i tipus d'orbitals permesos per a una molècula d'una simetria donada, cosa que en aquell moment facilità els estudis qualitius de molècules més que cap altra cosa.

Per altra banda, en els anys trenta es formularen alguns teoremes importants en la teoria quàntica dels electrons: el Teorema de Brillouin [119,120], i el teorema de Hellman [121]-Feynman [122], que poc temps després serien generalitzats, així com el Teorema de Jahn-Teller [123], enunciat pels autors l'any 1937.

Ja que donà un punt de partida a l'anomenada per Matsen [124] "Química

lliure de spin", cal constatar l'observació que feren van Vleck i Sherman [125] cap al 1935 sobre l'spin: El coneixement de l'estat d'spin ens havia de dir quina simetria havia de tenir la funció espacial a efectes de fer-la "respectable" (és a dir, antisimètrica) i per tant hom podia considerar l'spin només com a un indicador de la simetria d'espai.

Una altra aportació important de l'època fou la primera aplicació de la mecànica quàntica a situacions en les que els àtoms o les molècules es mantien ordenades degut a l'existència de forces febles d'atracció. London [126] va desenvolupar una teoria quàntica per a aquest tipus d'enllaç (enllaç de Van der Waals), i d'aquí que aquestes forces es coneguin actualment com a forces de London.

En les acaballes de la dècada dels trenta podem recordar dues aportacions més de mans del mateix autor, C. A. Coulson. En primer lloc, i sens dubte la més important, publicà [127] el primer càlcul SCF de la molècula d'hidrògen. Això provocà un canvi significatiu en l'aplicació pràctica a nivell quantitatiu de la Teoria dels Orbitals Moleculars, doncs a partir d'aquí va ser la molècula d'hidrogen i no l'ió-molècula com fins aleshores qui va esdevenir la molècula-test per excel·lència en qualsevol novetat a implementar en el tractament teòric de l'estructura molecular. En segon lloc i un any després, el 1938, el mateix Coulson donà la definició d'ordre d'enllaç [128], que tant valor tingué en la interpretació electrònica de la Química Orgànica.

El 1939 potser el recordarem per la publicació de la primera edició de "The Nature of the Chemical Bond" de Linus Pauling [14] (tot i que la tercera edició del 1960 és potser la més difosa). Pauling més preocupat per la física de l'enllaç que per l'estudi quantitatiu de les molècules, aconseguí una bona descripció dels diferents tipus d'enllaç des d'un punt de vista quàntic, que va satisfer prou als químics de l'època com per acostar-los al món de la Mecànica Quàntica del que en l'època eren ben lluny.

La dècada dels quaranta, no fou ni de bon tros tant productiva com les anteriors; els problemes polítics i racials de l'època, i sobre tot la segona Guerra Mundial, foren els culpables segurament. Però, potser, d'entre les contribucions més importants calen destacar les múltiples de Coulson (veure per exemple les

referències [129,130]), i d'entre elles, la proposta d'una nova funció d'ona per a la molècula d'hidrogen. Coulson i Fischer [131] apuntaren que en lloc d'utilitzar la funció de Weinbaum [104]

$$\Psi = N \left[\phi_{\text{cov}} + c \phi_{\text{ion}} \right] \quad (1.25)$$

que afegia les estructures iòniques a la funció purament covalent de Heitler-London (equació 1.10), es podia assolir el mateix resultat si els orbitals atòmics $\chi_A(a)$ i $\chi_B(b)$ es reemplaçaven per uns orbitals atòmics polaritzats o deslocalitzats molt més flexibles

$$a' = a + \mu b \quad (1.26)$$

$$b' = b + \mu a \quad (1.27)$$

Si hom substituïa aquests nous orbitals en l'expressió de Heitler-London obtenia:

$$\Psi_{\text{CF}} = N \left\{ |a' \bar{b}'| + |b' \bar{a}'| \right\} \quad (1.28)$$

$$\Psi_{\text{CF}} = (1 + \mu^2) \left\{ |a \bar{b}| + |b \bar{a}| \right\} + 2\mu \left\{ |a \bar{a}| + |b \bar{b}| \right\} \quad (1.29)$$

que es podia reescriure com:

$$\Psi_{\text{CF}} = N' \left\{ |a \bar{b}| + |b \bar{a}| \right\} + \lambda \left\{ |a \bar{a}| + |b \bar{b}| \right\} \quad (1.30)$$

i per tant, amb una funció més petita en quant a dimensió es podien obtenir els mateixos resultats que amb la funció de Weinbaum. Per altra banda, donat que la funció de Coulson-Fischer implicava l'optimització dels orbitals per a una funció multiconfiguracional, hom la pot considerar com la primera funció GVB ("Generalized Valence Bond") i per tant com el primer càlcul multiconfiguracional autoconsistent.

La dècada dels cinquanta començà amb una nova millora per a la funció d'ona de la molècula d'hidrogen. Si en augmentar la densitat electrònica entre els nuclis, com hem vist en l'apartat b-2, millorava la funció d'ona, un altre mètode per desplaçar els electrons cap a la regió internuclear podia ser "lliberar"

els orbitals 1s de llurs protons, movent-los un cap a l'altre una distància x al llarg de l'eix nuclear (veure Figura 1.3) per donar la funció:

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{N}} \{e^{-Zr'_a} + e^{-Zr'_b}\} \quad (1.31)$$

que s'assemblava a la funció de Finkelstein-Horowitz [107] (apartat b-1), excepte en que r'_a i r'_b es mesuraven des dels centres desplaçats dels orbitals i no des dels protons.

Aquesta funció fou primer suggerida per E. F. Gurnee i J. L. Magee [132] al 1950, i aplicada a l'ió-molècula d'hidrogen quatre anys més tard per A. C. Hurley [133] (funció que només amb dos paràmetres a optimitzar, Z i x , donà millors resultats que la funció de Dickenson (apartat b-2) amb tres paràmetres, Z , c i ϵ).

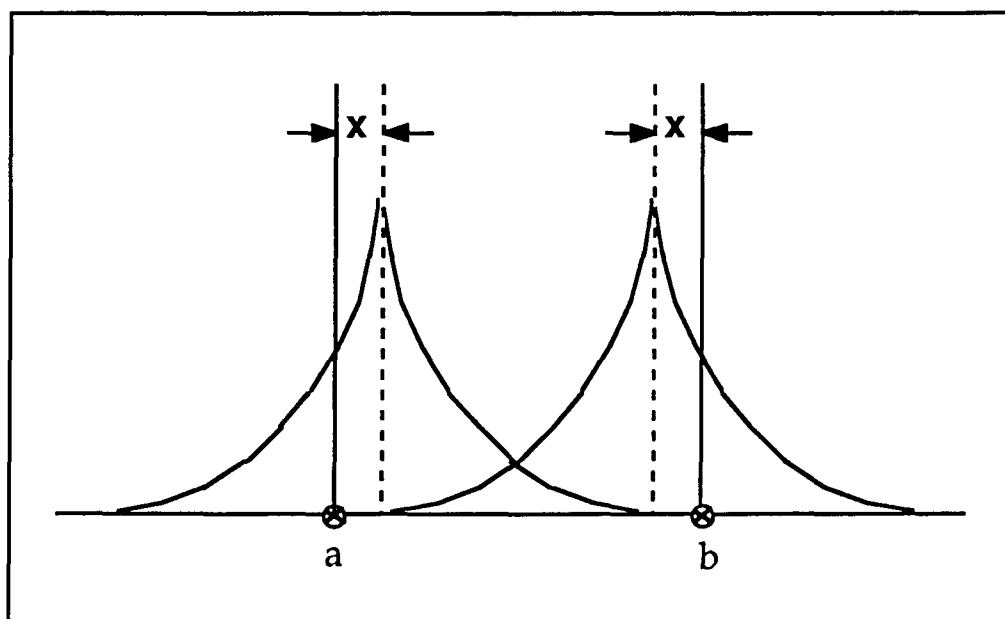


Figura 1.3. Densitat electrònica al llarg de l'eix internuclear per a la molècula d'hidrogen per la funció de Gurnee-Magee.

Un avanç important just començada la dècada va venir de mans de S. F. Boys [134]. Boys introduí les funcions gaussianes en els càlculs atòmics i moleculars. Aquestes funcions eren ortogonals i per tant ben aviat van passar a

ser les funcions més corrents en els càlculs mecano-quàntics atòmics i moleculars, tot i que la seva convergència era més lenta i la descripció de la distribució electrònica prop del nucli més dolenta que les proporcionades pels orbitals tipus Slater que eren els més emprats en l'època (caldrà esperar fins l'any 1966 per que aparegui l'anomenada contracció de funcions GTO [135] que permetrà una important disminució del nombre de funcions de base sense que això impliqués un deteriorament sensible en la qualitat però sí una reducció important del temps de càlcul).

Però si hom ha de destacar el fet històric més important de la dècada, sense cap mena de dubte, reconeixeria l'important avanç que va suposar la formulació matricial de les equacions del camp autoconsistent Hartree-Fock suggerida per Roothaan [136] tot just començada la dècada (1951) que juntament amb el naixement de la primera generació d'ordinadors [137] varen permetre millorar la funció d'ona Hartree-Fock ja que l'optimització de la base, per exemple, es podia fer automàticament i en "poc temps" i també perquè el nombre de paràmetres a optimitzar, el nombre d'electrons, ... podia augmentar considerablement; i si a més a més tenim en compte que allà a on no arribava un càlcul exacte dels elements matricials, hom podia aproximar-los o parametritzar-los a partir de dades experimentals (mètodes OM-semiempírics que començaren a aparèixer poc després) i obtenir resultats prou acurats per a sistemes molt més grans, llavors es pot comprendre ràpidament que es generalitzés l'ús de la Teoria dels Orbitals Moleculars i el conseqüent oblit dels esquemes d'enllaç-valència.

Podria semblar que només calia esperar l'aparició de noves generacions d'ordinadors per a l'estudi de sistemes més i més grans, però, tot i essent cert, els quàntics de l'època eren molt conscients del problema de la correlació electrònica. Podem trobar una bona discussió general en les treballs de J. E. Lennard-Jones i J. A. Pople [138,139] a on, en concret, s'estudien els diferents tipus de correlació entre els electrons i es classifiquen en correlació angular i radial. I podem trobar càlculs concrets que inclouen la distància interelectrònica explícitament, d'entre els que podem destacar el d'A. Frost i J. Braustein [140], que emprava una funció del tipus

$$\Psi = \sigma_g \cdot \sigma_g (1 + p r_{12}) \quad (1.32)$$

per a la molècula d'hidrogen. Però també podem trobar entre els avanços dels cinquanta el treball de E. Callen [141]. Per a la molècula d'hidrogen, Callen va partir dels resultats SCF de Coulson [127], i amb aquests resultats va construir una funció d'ona de la forma:

$$\Psi = a(\sigma_g)^2 + b(\sigma_u)^2 \quad (1.33)$$

Callen, de fet, no aconseguí millorar els resultats respecte a distància i energia d'enllaç que existien en l'època per motius prou evidents, però el fet d'escriure la funció d'ona electrònica com una combinació lineal de funcions d'ona representants de les diferents configuracions electròniques de la molècula fa que poguem considerar la seva proposta com el punt de partida de la metodologia OM-CI ó Mètode de la Interacció de Configuracions per a molècules, que avui en dia segurament és la tècnica de càlcul més generalitzada.

La dècada dels cinquanta podriem dir que culmina, amb la presentació dels orbitals correlacionats per a la molècula d'hidrogen mitjançant una funció del tipus James-Coolidge de quaranta termes, que reproduïx exactament l'energia de dissociació de la molècula i que s'ha vingut considerant com un dels càlculs més precisos per a aquesta molècula. Estem parlant del treball de Kolos i Roothaan [142,143] (superat només per un del mateix autor vuit anys més tard considerat com l'exacte [144]). En aquest punt m'agradaria destacar el treball de recopilació de càlculs sobre la molècula d'hidrogen dut a terme per A. D. McLean, A. Weiss i M. Yoshimine al 1959 [145].

Així doncs, cap a finals dels anys cinquanta existeixen dues teories quàntiques ben configurades. Cada una d'elles inclou un bon nombre de metodologies diferents segons el nivell d'aproximació, i en el cas de la millor aproximació per a cada teoria hom coneix que les dues teories coincideixen. Al respecte, podriem destacar el treball de Barnett, Birss i Coulson [146] per les comparacions que efectuaren de les funcions d'ona VB i OM respecte a la correlació electrònica.

A partir dels anys seixanta els avanços es centren bàsicament en millorar l'eficàcia computacional, en la construcció de funcions d'ona cada cop millors per a sistemes més i més grans i una mica també en la comprensió de resultats

(en especial de la correlació electrònica i la densitat electrònica). Potser és el moment de fer menció a la Teoria del Funcional de la Densitat, que surgida a partir del teorem de P. Hohenberg i W. Kohn [147] cap al 1964 sembla que no és fins a l'actualitat que està rebent l'atenció que, segurament, hauria d'haver tingut abans.

Des de principis dels anys setanta fins a l'actualitat podriem dir que es generalitzen les tècniques que inclouen la correlació electrònica. A partir del treball de Coulson i Fischer [131] neix una segona família de descripcions VB sota el nom genèric de formalismes GVB. La funció d'ona GVB implica l'optimització simultània d'una sèrie d'orbitals a la vegada que s'optimitzen els coeficients dels diferents determinants VB. Aquesta terminologia va ser introduïda per primer cop per Goddard i col.laboradors al 1972 [148,149]. L'ur mètode de fet introdueix certes aproximacions, en quant al nombre de funcions pròpies d'spin permeses o en quant a condicions d'ortogonalitat entre les diferents funcions monoelctròniques pertanyents a diferents parelles. Es per això que sovint se l'anomena GVB-PP (GVP "Perfect Pairing") per distingir-lo del formalisme GVB estricte proposat per Cooper, Geratt i Raimondi [150] molt més tard (1987) que sovint rep el nom de "Spin-Coupled Valence Bond" (SCVB).

Poc després d'aparèixer el mètode d'en Goddard, neixen els formalismes multiconfiguracionals autoconsistents (MCSCF) en el marc de la Teoria dels Orbitals Moleculars. Aquest mètode proposat al 1974 per Nicolaïdes i Beck [151,152] nasqué sota el nom de "Fermi-Sea multiconfiguracional Hartree-Fock" (De fet la idea original dels mètodes MCSCF cal cercar-la cap a principis dels anys trenta [153], però el primer càlcul MCSCF molecular no el trobem fins a 1966 [154]). Del mètode MCSCF general es derivà poc després un mètode que feia intervenir totes les configuracions possibles construïdes a partir d'un conjunt limitat d'orbitals, els orbitals actius. Nascut amb el nom de FORS ("Full Optimized Reaction Space") el mètode de Ruedenberg i col.laboradors [155-158], hom si refereix avui com a mètode CASSCF ("Complete Active Space Self Consistent Field"). El terme CASSCF va ser introduït per B. Roos i col.laboradors cap a principis dels anys vuitanta (la raó del canvi de nom l'hem de buscar en el fet que d'entre els molts algorismes CASSCF, el mètode desenvolupat per Roos i col.l. [159,160], gràcies a l'aplicació de la Teoria del Grup

Unitari en l'avaluació dels elements matricials i a la utilització de les tècniques d'CI directe és el que ha tingut més èxit i ha demostrat ser el més eficient). En aquest punt és interessant remarcar un canvi de filosofia respecte a la utilitat de les funcions MCSCF. Aquests mètodes varen néixer amb l'esperit de reduir el nombre de configuracions en un tractament CI, ja que s'optimitzaven els orbitals (en el sentit més proper, doncs, a la idea original de Coulson i Fischer [131]). En l'actualitat les funcions multiconfiguracionals autoconsistents s'utilitzen bàsicament com a funcions d'ordre zero en els tractaments MRCI o de la Teoria de Pertorbacions.

Quasi paral·lelament al naixement dels esquemes MCSCF, es desenvolupa la metodologia per dur a terme la interacció de configuracions no completa. Entre la diversitat de mètodes voldria destacar el mètode CIPSI ("Configuration Interaction and Perturbation through Selected Iteration", presentat al 1973 per B. Huron, P. Rancurel i J. P. Malrieu [161] i desenvolupat posteriorment en les seves diferents versions pel grup de Quàntica de Toulouse [162-166]), el mètode MRD-CI (aparegut poc després que l'anterior i proposat per R. J. Buenker i S. D. Peyerimhoff [167-170]) i els mètodes CC ("Coupled Cluster", nascuts de les teories dels electrons acoblats de Nesbet [171,172] i Sinanoglou [173,174]). Cadascun d'aquests mètodes poden de fet utilitzar com a funció d'ordre zero una funció MCSCF; la solució seria l'òptima però en la pràctica el procés pot arribar a ser extremadament costós. Així doncs neixen les solucions alternatives al CASSCF. La solució consisteix en obtenir d'alguna manera senzilla uns orbitals moleculars de valència formalment correctes que permetin la resolució d'una interacció de configuracions completa dins l'espai de valència (Mètodes CASCI). D'entre els procediments computacionalment econòmics per a l'obtenció d'orbitals moleculars virtuals de valència, són especialment eficaços dos mètodes basats en transformacions unitàries (que mantenen l'energia del càlcul SCF): el mètode PAO [175] i el mètode HAO [176].

No podriem finalitzar aquest apartat sense fer esment a la desitjable, però caríssima, metodologia d'interacció de configuracions completa, Full-CI. I no podriem parlar de FCI sense anomenar a Handy [177] i a Olsen, Roos, Jorgensen i Jensen [178] que han estat els primers en proposar algorismes computacionalment eficaços.

Aquest passeig per la història ens ha portat des de les primeres teories atomistes de l'antiguitat als models més sofisticats de càlcul dels que disposem en l'actualitat. La ruta ens ha portat a descobrir com termes, models, i mètodes s'han anat introduïnt molt a poc a poc fins a constituir unes Teories de València (VB i OM) que permeten explicar les qüestions bàsiques que hom es fa sobre l'estructura de la matèria. M'agradaria també, si em permet el lector, que servís per a rendir homenatge a tots aquells que d'alguna manera hi han contribuït.

CAPÍTOL 2

OM versus VB

2.1. INTRODUCCIÓ

En el capítol anterior hem vist com varen sorgir la teoria dels Orbitals Moleculars i la teoria d'Enllaç-València quasi al mateix temps. Hem vist com al principi la teoria VB va ser la capdavantera, la teoria que portava la iniciativa, la teoria a partir de la que es proposaven nous termes, nous conceptes, noves millores, i a partir de la qual s'edificaven els models bàsics per explicar l'enllaç químic, i, per tant, la que va acostar la comunitat de químics a la Mecànica Quàntica (molt en especial gràcies a Linus Pauling [14]). Aquesta preferència pels mètodes VB va mantenir-se fins als anys cinquanta quan, bàsicament amb l'aparició del formalisme matricial SCF de Roothaan [136], la comunitat de quàntics va decantar-se, quasi per complert, cap als esquemes OM. De totes maneres, en els quasi setanta anys de vida de la Mecànica Quàntica sempre hi han hagut posicions fanàtiques a favor d'una o de l'altra teoria, sempre ha existit una mena de competició que s'ha fet palesa en moltes línies escrites a efectes d'emfatitzar les qualitats del mètode escollit i en destacar les fallides i desavantatges del «contrari», és a dir, les valoracions s'han fet (en la majoria de casos) des d'un punt de vista massa subjectiu. Podriem dir, fins i tot, que en aquest punt la comunitat química experimental ha estat molt més intel·ligent, triant un o altre mètode sense més complicació per explicar els conceptes més bàsics de l'enllaç (cal puntualitzar aquí que, des d'un punt de vista pedagògic, hi ha opinions diversificades sobre el tema [179]).

Des de l'adveniment de l'era dels ordinadors ja es varen constatar dos objectius ben diferenciats en el món de la Química Quàntica. Per exemple, en conferències d'apertura o cloenda de congressos [180] (a on hom s'acostuma a preguntar quin és l'estat de la qüestió o el futur de la Química Quàntica) o en articles de caire general [181] ja es questiona si el quàntic ha d'ésser un espectròmetre numèric, capaç de reproduir fins a l'enèsima xifra decimal els resultats en quant a energia o dades relacionades, o bé ha de ser aquell que cerqui models i busqui interpretacions senzilles a efecte de racionalitzar els tipus

d'estructures, les tendències físiques i les propietats químiques del sistema, estimulant així la imaginació del químic experimental per crear noves espècies.

És clar que en les últimes dècades s'ha dedicat molt més esforç a la reproducció numèrica de resultats que a la recerca d'explicacions dels fenòmens. I cal cercar-les.

Per respondre a la pregunta "OM o VB?" hom ha de mirar en primer lloc quins són els objectius de la Química Quàntica, i en segon lloc intentar esbrinar quina formulació es més fàcil i ràpida d'utilitzar, quina té una convergència més ràpida cap als resultats experimentals, però també ha de valorar quina dóna una interpretació més física i clara de l'enllaç.

A efectes de poder-nos contestar aquesta qüestió, anem a veure quines són algunes de les diferències, similituts, avantatges i/o desavantatges de cada teoria.

2.2. SIMILITUTS I DIFERÈNCIES.

Donat que l'equació d'Schrödinger només és resoluble exactament en el cas monoelèctric, totes dues teories parteixen de funcions monoelèctriques o orbitals, i en prenen normalment un conjunt finit. Ambdues teories, per tant, es poden englobar sota el nom genèric de models orbitals, ja que no consideren la possibilitat d'utilitzar funcions d'ona que incloguin la distància interelèctrica explícitament. És en l'elecció de les funcions monoelèctriques a on trobem la primera diferència: la teoria VB escull orbitals atòmics mentre que la teoria OM tria orbitals moleculars que s'extenen sobre la totalitat dels àtoms.

En l'estudi de molècules, s'accepta com a vàlida l'aproximació de Born-Oppenheimer [67], i per tant tots els esforços es centren en el càlcul de l'anomenada energia elèctrica.

Des d'aquests primers punts de vista, ambdues teories coincideixen en el

fet de ser mètodes aproximats, i, donades les característiques intrínseques de l'equació d'Schrödinger, en que tots dos mètodes necessiten l'ús d'ordinadors tant més potents quant més gran sigui el tamany i, òbviament, el nombre d'electrons del sistema.

A nivell qualitatiu les dues teories coincideixen en molts aspectes i cal buscar les diferències en la forma d'expressar-ho.

En primera aproximació per la teoria VB els electrons pertanyen als seus «propis» àtoms i en la formació d'un enllaç químic és la interacció entre els diferents àtoms la que s'ha de descriure. Aquesta aproximació és més propera a la Química, car la majoria de químics pensen en els enllaços com a una manifestació de la interacció entre els àtoms. En contrast, la teoria OM és més propera a la Física, doncs les partícules (els electrons) es descriuen com ocupant una «caixa de potencial comú» (la molècula), jugant les interaccions entre elles un paper secundari [182]. Així, tot i que es pot dir a priori que per la teoria OM els electrons existeixen en la molècula i que per la teoria VB els electrons existeixen en els àtoms, en el fons les dues teories afirmen que els electrons enllaçants "pertanyen" als nuclis implicats però ho expressen de manera diferent [183]. La teoria dels orbitals moleculars ho manifesta immediatament quan construeix l'orbital molecular (que contindrà l'electró) com a una combinació lineal de les funcions monoelectròniques de cadascun dels àtoms:

$$\Psi_{OM} = a \chi_a + b \chi_b \quad (2.1)$$

mentre que la funció VB, escrita com a superposició de productes d'orbitals atòmics, s'expressa com:

$$\Psi_{VB} = \chi_a(1) \chi_b(2) + \chi_b(1) \chi_a(2) \quad (2.2)$$

indicant així que l'electró $\underline{1}$ es pot trobar al voltant del nucli A o del nucli B.

Respecte a l'enllaç, ambdues teories prediuen una acumulació de densitat de càrrega entre els nuclis, estrictament d'igual valor quant es prenen les funcions més refinades per a les dues teories [183]. És en les aproximacions (monodeterminantal-OM o covalent-VB) quan la densitat electrònica en la regió de l'enllaç és una mica diferent, cosa que va portar a una acèrrima

controversia entre els partidaris dels dos mètodes durant molts anys.

Tots dos mètodes també defineixen l'ordre d'enllaç. En la teoria dels orbitals moleculars la definició passa pel nombre d'electrons en orbitals enllaçants, no-enllaçants i/o antienllaçants (caràcter definit a partir d'estudiar la variació de l'energia de dissociació amb el potencial d'ionització de l'orbital), mentre que per a la teoria d'enllaç-valència l'ordre d'enllaç implica simplement el nombre de parells d'electrons que tenen els seus spins acoblats junts, i la notació antienllaçant només apareix degut a que hi ha una repulsió entre tots els electrons que no tenen els seus spins aparellats.

Per a les dues teories un enllaç covalent pur és aquell en el que en promig hi ha una càrrega negativa de la mateixa magnitud sobre cada àtom, la qual cosa implica un moment dipolar nul, si bé la covalència d'un enllaç s'expressa de manera ben diferent. Així, per la teoria OM un enllaç covalent és aquell en el que l'orbital molecular enllaçant és de la forma:

$$\chi_a + \lambda \chi_b \quad (2.3)$$

amb $\lambda=1$, mentre que per la teoria VB és aquell en el que els coeficients de les estructures iòniques són iguals, és a dir, per a la funció:

$$c_1 \psi_{\text{cov}}(A-B) + c_2 \psi_{\text{ion}}(A^+ - B^-) + c_3 \psi_{\text{ion}}(A^- - B^+) \quad (2.4)$$

els coeficients c_2 i c_3 són iguals.

Si l'enllaç no és covalent pur, ambdues teories parlen de la polaritat de l'enllaç, si bé la teoria VB ho expressa pel pes relatiu de l'estructura iònica principal, mentre que la teoria OM ho fa pel coeficient λ en l'orbital enllaçant.

En definitiva ens trobem amb dues teories a les mans que difereixen bàsicament en el llenguatge que utilitzen. De fet, si hom va més enllà dels primers passos de cada mètode, les dues metodologies coincideixen. Podem afirmar, que és en les diferents aproximacions, i sobre tot en les més senzilles, a on els dos mètodes són diferents, però en el límit són completament equivalents.

Prenem la molècula d'hidrogen en base mínima, com és habitual, per a demostrar-ho. Utilitzant una notació abreujada, sense coeficients de normalització, podem escriure les funcions d'ona més senzilles OM i VB, respectivament, com :

$$\Psi_{\text{OM-HF}} = |\sigma_g(1) \bar{\sigma}_g(2)| \quad (2.5)$$

$$\Psi_{\text{VB-HL}} = |a(1) \bar{b}(2)| + |b(1) \bar{a}(2)| = |a \bar{b}| + |b \bar{a}| \quad (2.6)$$

Donat que l'orbital molecular σ_g de fet s'escriu com una combinació lineal dels orbitals atòmics centrats sobre cadascun dels nuclis:

$$\sigma_g = a + b \quad (2.7)$$

podem reescriure la funció OM en termes locals :

$$\Psi_{\text{OM-HF}} = |(a+b)(1) \overline{(a+b)}(2)| = \quad (2.8a)$$

$$= (a+b)(1) \overline{(a+b)}(2) - \overline{(a+b)}(1) (a+b)(2) = \quad (2.8b)$$

$$= \{a(1) \bar{a}(2) + b(1) \bar{b}(2) + a(1) \bar{b}(2) + b(1) \bar{a}(2)\} - \{ \bar{a}(1) a(2) + \bar{b}(1) b(2) + \bar{b}(1) a(2) + \bar{a}(1) b(2) \} = \quad (2.8c)$$

$$= \left| \frac{a(1) \bar{a}(1)}{a(2) \bar{a}(2)} \right| + \left| \frac{b(1) \bar{b}(1)}{b(2) \bar{b}(2)} \right| + \left| \frac{a(1) \bar{b}(1)}{a(2) \bar{b}(2)} \right| + \left| \frac{b(1) \bar{a}(1)}{b(2) \bar{a}(2)} \right| = \quad (2.8d)$$

$$= |a\bar{a}| + |b\bar{b}| + |a\bar{b}| + |b\bar{a}| \quad (2.8e)$$

Si podem dir que dos electrons estan correlacionats quan, definides les coordenades d'un electró al voltant d'un nucli, existeix una probabilitat gran de que el segon electró estigui lluny d'aquest nucli i als voltants de l'altre, podem dir que l'aproximació OM més senzilla, la monodeterminantal, infraestima la correlació electrònica, ja que la distribució del segon electró és completament independent de la posició «instantània» de la del primer, donat que les estructures iòniques tenen el mateix coeficient, i per tant el mateix pes o probabilitat, que els determinants neutres. I a més a més, com aquest coeficient és estrictament el mateix (0.25) sigui quina sigui la distància internuclear, podem afegir que la funció OM-SCF (eq. 2.5) tracta la dissociació incorrectament,

doncs en l'infinit la relació de pesos neutra/iònica segueix essent la unitat, i hom parla llavors de la «democràcia HF» [184-186].

Per altra banda, la funció Heitler-London o funció VB covalent (eq. 2.6), encara que descriu la dissociació correctament, hom diu que sobreemfatitza la correlació electrònica, ja que insisteix en que, a totes les distàncies internuclears, si un electró és al voltant de l'àtom A, l'altre ha d'ésser necessàriament sobre el B.

La millora de les aproximacions més senzilles de cada metodologia passa per augmentar el nombre de determinants en la funció d'ona, si bé per assolir la mateixa exactitud el nombre de configuracions a incloure sempre és més gran en la metodologia VB.

En la teoria OM es té en compte l'excitació electrònica posant densitat electrònica en els orbitals moleculars antienllaçants:

$$\Psi_{\text{OM-CI}} = |\sigma_g(1)\bar{\sigma}_g(2)\rangle - \lambda |\sigma_u(1)\bar{\sigma}_u(2)\rangle \quad \text{amb } \lambda > 0 \quad (2.9)$$

mentre que la teoria VB ho aconsegueix introduint els termes iònics a la manera de Weinbaum [104] (o bé permetent la deslocalització dels orbitals atòmics mitjançant cues antiortogonalitzades sobre els àtoms veïns a la manera de Coulson-Fischer [131], que com ja hem vist al primer capítol és completament equivalent), i llavors s'escriu

$$\Psi_{\text{VB}} = c_N \{|a\bar{b}\rangle + |b\bar{a}\rangle\} + c_I \{|a\bar{a}\rangle + |b\bar{b}\rangle\} \quad (2.10)$$

amb $c_N > c_I$.

Llavors, si de nou reexpressem la funció OM-CI (eq. 2.9) en termes locals,

$$\Psi_{\text{OM-CI}} = |\sigma_g(1)\bar{\sigma}_g(2)\rangle - \lambda |\sigma_u(1)\bar{\sigma}_u(2)\rangle = \quad (2.11a)$$

$$= \begin{vmatrix} (a+b)(1) & \overline{(a+b)}(1) \\ (a+b)(2) & \overline{(a+b)}(2) \end{vmatrix} - \lambda \begin{vmatrix} (a-b)(1) & \overline{(a-b)}(1) \\ (a-b)(2) & \overline{(a-b)}(2) \end{vmatrix} = \quad (2.11b)$$

$$= [(a+b)(1)\overline{(a+b)}(2) - \overline{(a+b)}(1)(a+b)(2)] -$$

$$- \lambda \left[(a-b)(1) \overline{(a-b)}(2) - \overline{(a-b)}(1) (a-b)(2) \right] = \quad (2.11c)$$

$$= \left[\{ a(1) \bar{a}(2) + b(1) \bar{b}(2) + a(1) \bar{b}(2) + b(1) \bar{a}(2) \} - \right. \\ \left. - \{ \bar{a}(1) a(2) + \bar{b}(1) b(2) + \bar{a}(1) b(2) + \bar{b}(1) a(2) \} \right] - \\ - \lambda \left[\{ a(1) \bar{a}(2) + b(1) \bar{b}(2) - a(1) \bar{b}(2) - b(1) \bar{a}(2) \} - \right. \\ \left. - \{ \bar{a}(1) a(2) + \bar{b}(1) b(2) - \bar{a}(1) b(2) - \bar{b}(1) a(2) \} \right] = \quad (2.11d)$$

$$= \{ |a(1) \bar{a}(2)| + |b(1) \bar{b}(2)| + |a(1) \bar{b}(2)| + |b(1) \bar{a}(2)| \} - \\ - \lambda \{ |a(1) \bar{a}(2)| + |b(1) \bar{b}(2)| + |a(1) \bar{b}(2)| + |b(1) \bar{a}(2)| \} = \quad (2.11e)$$

$$= \{ |a\bar{a}| + |b\bar{b}| + |a\bar{b}| + |b\bar{a}| \} - \lambda \{ |a\bar{a}| + |b\bar{b}| - |a\bar{b}| - |b\bar{a}| \} = \quad (2.11f)$$

$$= (1 + \lambda) \{ |a\bar{b}| + |b\bar{a}| \} + (1 - \lambda) \{ |a\bar{a}| + |b\bar{b}| \} = \quad (2.11g)$$

$$= c_N \{ |a\bar{b}| + |b\bar{a}| \} + c_I \{ |a\bar{a}| + |b\bar{b}| \} \quad (2.11h)$$

a on hem utilitzat que

$$\sigma_u = a - b \quad (2.12)$$

s'observa clarament que els dos mètodes són equivalents . Aquesta demostració és bastant general encara que compliquem la molècula [187], i per tant hom pot dir que les dues metodologies coincideixen en el límit del *Full* -CI.

2.3. AVANTATGES I DESAVANTATGES.

El principal avantatge del mètode dels OMs, i sens dubte, el que l'ha fet més popular, radica en que, almenys en geometries properes a la d'equilibri, l'estat fonamental sovint es pot representar amb exactitud considerable mitjançant un sol determinant d'Slater en el que els orbitals estan optimitzats pel mètode Hartree-Fock. Llavors si es vol millorar la descripció monodeterminantal, hom disposa d'una bona funció d'ordre zero, a la que aplicar, per exemple, la teoria de Pertorbacions.

El segon gran avantatge de la teoria OM ve donat pel fet que els orbitals

moleculars són ortogonals, i per tant, l'avaluació dels elements matricials de l'operador hamiltonià entre els determinants, quan es surt de l'aproximació més simple, es simplifica enormement [188].

Un tercer avantatge del marc OM prové de l'elecció de la base. Si bé aquest és un punt delicat en un càlcul amb orbitals moleculars, el fet que sigui (almenys a priori) progressivament factible arribar al límit Hartree-Fock constitueix un punt a favor, ja que l'expansió VB és en principi finita i la seva base bastant arbitrària [189].

Des d'una visió conceptual, els esquemes OM introdueixen la simetria, i és gràcies a aquests arguments que és capaç d'establir algunes interpretacions en quant a estructura molecular [190] o en quant a reactivitat, com per exemple les regles de Woodward i Hoffmann [191].

Independentment de les inferioritats o superioritats de cada teoria respecte a arguments tècnics o interpretatius, una causa que ha popularitzat la metodologia amb orbitals moleculars ha estat l'amplia difusió i propagació de les anomenades «cadena de programes». Potser la facilitat de fer un càlcul Huckel a mà, o d'escriure un senzill programa per a aquest mètode per a sistemes una mica més grans, passant per l'amplia divulgació dels paquets semiempírics (utilitzats fins i tot pels estudiants dels cursos bàsics de Química), fins a les anomenades «caixes negres», que permeten efectuar càlculs *ab initio* molt acurats sense la necessitat de conèixer els algorismes matemàtics, ni la de tenir en principi una base física sòlida de la metodologia, han contribuït a que inclús alguns químics experimentals utilitzin la metodologia amb orbitals moleculars, i també, evidentment, gran part de la pena de químics quàntics.

Paradoxalment, l'abans esmentat com a principal avantatge ha estat potser un dels punts més criticats per als partidaris del mètode VB: l'aproximació monodeterminantal Hartree-Fock dissocia malament, falla completament en geometries de trencament d'enllaços, i això esdevé una limitació important, doncs la Química, i més concretament, l'estudi de la reactivitat dels compostos passa precisament per la formació i trencament d'enllaços.

Una altra desavantatge que se li atribueix al mètode OM, connectat d'alguna manera amb l'anterior, es troba en que el millorament de l'exactitud incloent nous determinants no és fàcil perquè la sèrie d'expansió normalment convergeix molt lentament, i per tant, tot i que escrita sobre funcions monoelectròniques ortogonals que permetria un tractament i una anàlisi estadístics ràpids en quant a coeficients al quadrat, resulta sens dubte difícil d'efectuar ja que per un cantó implica un nombre de determinants en general massa elevat, i per l'altre els pesos dels determinants en la majoria de casos són irrelevants.

Però, tot i en les aproximacions més senzilles, els OMs deslocalitzats sobre el conjunt de la molècula no s'adapten bé a la descripció dels enllaços químics localitzats. Al respecte, Epiotis, en el seu llibre "*Unified Valence Bond Theory of Electronic Structure*" [192], subratlla que una teoria qualitativa comprensiva de l'enllaç químic no es pot basar en una teoria edificada sobre orbitals moleculars. En la mateixa obra, Epiotis també fa referència a la impossibilitat de dur a terme una interpretació i anàlisi úniques de la funció d'ona OM, fent al·lusió a que una funció d'ona determinada es pot interpretar a partir de molt diverses disseccions en fragments, sobre cadascuna de les quals, a més a més, s'edifica una branca determinada de la teoria d'orbitals moleculars qualitativa (tot i que reconeix que en el límit variacional complet són equivalents).

Si deixem de banda postures massa extremistes (la TOM no és qualitativament ni quantitativament tant dolenta i desaprofitable com un podria extreure a partir de la lectura de l'obra d'Epiotis citada), el que sí és cert és que donat que la teoria VB utilitza funcions monoelectròniques que són locals i que estan associades a una certa regió de l'espai, llavors cada determinant VB representa una distribució dels electrons del sistema en l'espai molecular, i així és possible efectuar un escorcoll profund de la població electrònica, i per tant una anàlisi detallada de l'enllaç químic. D'aquí que el principal avantatge de la teoria VB sigui el seu propi llenguatge, i en conseqüència la seva capacitat interpretativa. Al respecte, Ph. Hiberty comenta [193] com un químic orgànic, que utilitza fórmules estructurals dibuixades i que entén els mecanismes de reacció il·lustrant-los mitjançant vectors de desplaçament electrònic, no analitza fàcilment una funció d'ona en termes d'orbitals moleculars. I hi podriem afegir, com un químic orgànic habituat a emprar fórmules ressonants per decidir o

explicar intermedis de reacció (tot i que sovint les utilitza massa alegrement, contant el nombre d'estructures solament, i en conseqüència donant el mateix pes a estructures estrictament neutres i a estructures amb separació de càrrega sobre els diferents àtoms) podria analitzar sense masses problemes una funció multideterminantal VB. Paral·lelament, si tenim en compte que la teoria VB és bàsicament una teoria de parells d'electrons, i que a més a més hom pot utilitzar els diagrames de Rumer [100] (que també ajuden a la construcció de la funció d'ona sense mancances ni redundàncies, encara que en alguns casos la seva definició no és única i pot portar a confusions [194]), per a reagrupar els diferents determinants VB, que tenen una relació directa amb les estructures de Lewis, llavors podem suposar que el químic inorgànic, que aprecia i utilitza normalment els diagrames de Lewis, tampoc tindrà dificultat en comprendre l'anàlisi d'una funció VB en termes de pesos sobre les diferents estructures sigui quina sigui la complexitat intrínseca de la funció.

Mirant enrera a la Història, és clar que la teoria VB clàssica va aportar molts nous conceptes, que després s'aplicaren al marc OM, i molts nous termes, que avui tots utilitzem com si haguessin existit des de sempre. La causa l'hem de cercar en la tasca dels pioners que buscaven la millora de la funció d'ona, però que també cercaven la interpretació dels resultats mecànic-quàntics per tal de comprendre la «nova» Física i amb la intenció d'acostar-la a la comunitat experimental. L'obra d'en Linus Pauling [14] n'és el millor exemple. Aquesta tasca realitzada en el passat ens permet apostar que en un futur, d'utilitzar el llenguatge VB, es desenvoluparan nous conceptes.

Des d'aquest punt de vista interpretatiu, J. P. Malrieu [181] remarca que el llenguatge VB permet un escrutini local dels fenòmens físics suggerint que seria preferible (car no necessari) «seguir la pista» de la deslocalització i la correlació electròniques, de la polarització i/o promoció en el llenguatge VB. També assenjala que algunes qüestions ben establertes a nivells elementals, com la hibridació, no estan prou clares en el cas de càlculs més sofisticats, que no existeixen prou arguments teòrics per rebatre afirmacions de químics excel·lents que no creuen per exemple, en l'existència de la hibridació, i que qüestions formulades pels pioners restin sense resposta amb l'excusa, per part de qui només cerca càlculs cada cop més acurats, de ser obsoletes, irrellevants o incontestables. Malrieu en aquest punt reclama al conjunt de quàntics que

intentin resoldre aquestes qüestions, i proposa el llenguatge VB per a fer-ho.

Les aproximacions VB també proporcionen un enquadrament on és possible seguir el rastre dels diferents reactius durant la seva interacció química. En aquest punt cal destacar i aplaudir els treballs, tant a nivell qualitatiu com quantitatiu, de S. Shaik i col.laboradors [195-198] equiparables a les regles de Woodward i Hoffman [191], excepte en l'aspecte de la seva difusió.

De fet, a on potser proporciona més utilitat la teoria d'enllaç-valència és en l'anàlisi comparativa de funcions. Des de les primeres comparacions del mètode Hartree-Fock amb el de Heitler-London, respecte a la molècula d'hidrogen [199,200], passant pel treball de Barnett i col.laboradors [146], a on és comparaven ambdues metodologies respecte a la correlació electrònica, fins a treballs més recents a on es confronten diferents metodologies VB en quant a grau d'ionicitat [201], o a projectes que tenen per finalitat estudiar l'efecte de la correlació electrònica a partir d'anàlisis VB de diferents funcions calculades en base a orbitals moleculars [181,184,185,202,203], ha quedat ben palesa la superioritat del llenguatge VB respecte al que proporciona la teoria dels orbitals moleculars.

Si realment el llenguatge VB és més útil per a l'anàlisi i la interpretació, quins són els motius que l'han deixat quasi en l'oblit durant tants anys? Com s'explica que molts llibres de Química Quàntica no facin cap al·lusió (o quasi bé cap) a la teoria VB [188]? Com pot ser que molts estudiants considerin que el tractament VB és un model mort, caigut en el desús o bé que el desconeguin completament? Per què no se'ls hi diu que en el límit les dues metodologies coincideixen matemàticament?

Bàsicament, els motius els podem englobar en dues categories.

En primer lloc, tecnològicament parlant, existeixen serioses limitacions en quant a facilitat matemàtica, i per tant a algorismes de programació que han fet de la teoria VB la teoria menys emprada. En aquest sentit la metodologia VB ja va rebre crítiques severes des de bon començament. R. McWeeny [182] recorda com, per exemple, en els primerencs càlculs VB es negligien les integrals de solapament entre els determinants i això no era consistent amb valors de $k < 0$

(condició consistent amb l'obtenció d'enllaç) i va desencadenar l'anomenat «dilema dels signes de la integral de bescanvi». Per altra banda era necessària la teoria de Grups per a la construcció de la funció d'ona, i aquest fet no agradava ni als físics de l'època.

Les crítiques anteriors, avui per avui superades, de fet connecten amb els dos problemes tècnicament més importants que s'han atribuït a la metodologia VB, a saber:

- El problema de la no-ortogonalitat.
- El problema de $N!$ (nombre de permutacions).

que són el rerafons de la crítica general a la metodologia VB: dificultat dels càlculs VB degut a una necessitat computacionalment prohibitiva. Al respecte, Klein i Trinajstić [179], en la introducció al llibre "*Valence Bond theory and chemical structure*" [204] (volum que, per cert, recull les contribucions d'alguns dels autors del marc VB més rellevants de l'actualitat, i que dóna una bona idea de l'estat de la qüestió de la teoria VB en l'actualitat ja que hi són representades la major part de metodologies tant a nivell de càlcul com d'anàlisi), donen l'exemple que per a un problema de vint-i-sis centres existeixen prop d'un milió d'estructures de Rumer, resalten que aquesta mena de càlculs CI a «força bruta» encallarien fins i tot els superordinadors, però també apunten que el mateix tipus de problemes apareixerien en els càlculs OM-CI, remarcant que cal possiblement aprofitar el mateix tipus de tècniques que s'han utilitzat o que s'estan implementant en el present per resoldre el problema OM-CI per agilitzar els càlculs VB, i esmenten recents treballs al respecte (com per exemple l'aplicació de tècniques d'IC directa a la metodologia VB [205,206]). Llur conclusió, però, és que cal dedicar molts més esforços en aquest sentit per trobar realment una solució satisfactòria i fer així de la metodologia VB una eina tècnicament practicable.

Solucions anteriors a aquests problemes passaven, per exemple, per la utilització de mètodes VB semi-empírics amb l'ús de fortes aproximacions [192,204] (veure dos paràgrafs més amunt), o bé per considerar només les estructures tipus Kekulé (o covalents) sobre orbitals estrictament atòmics per a reduir la dimensió del problema (però en aquest cas també es rebien dures

crítiques per part dels partidaris dels orbitals moleculars, doncs apareixia el problema de "size-consistency", tot i que el mètode OM-SCF pateix el mateix problema i en canvi no els hi va produir, sembla, cap desencantament seriós [179]).

Solucions més afortunades passen pel canvi del caràcter «estrictament» local de les funcions monoelectròniques de partida. En quant a resoldre el problema de la no-ortogonalitat, el primer, cronològicament parlant, d'aquests intents va ser proposat per P. O. Löwdin [207] qui va introduir l'ortogonalització simètrica (o $S^{-1/2}$) per a donar orbitals atòmics ortogonals (OAOs) tant propers als orbitals atòmics com fos possible en el sentit de mínims quadrats. Malgrat que l'ús d'OAOs redueix en gran mida l'esforç computacional en el càlcul dels elements matricials de l'hamiltonià, precisament per llur caràcter ortogonal, els OAOs impliquen la necessitat d'incloure explícitament en la funció les estructures iòniques, augmentant en aquest sentit la necessitat computacional. És ben i vell conegut [208] que de l'ús exclusiu d'estructures neutres escrites sobre OAOs per a la molècula d'hidrogen no en resulta un sistema enllaçat, i cal introduir els determinants iònics per recuperar l'enllaç.

Per altra banda, també s'ha proposat l'utilització d'orbitals atòmics una mica deslocalitzats sobre els veïns, és a dir, orbitals atòmics antiortogonalitzats, a la manera primer proposada per Coulson i Fischer [131], però tot i disminuint-se notablement el nombre de determinants, donat que les cues introdueixen d'alguna manera els determinants iònics (veure capítol 1), subsisteix el problema de la no-ortogonalitat.

De tot això es comprèn fàcilment que els càlculs quàntics d'estructura molecular siguin efectuats avui per avui mitjançant metodologia OM, tot i que els usuaris del mètode SCVB assegurin que es pot determinar, de forma gairebé quantitativa, l'estructura geomètrica i electrònica i l'espectroscopia infraroja de molècules de mida mitjana, a un cost més baix que no pas els corresponents mètodes amb orbitals moleculars [209].

La segona categoria de desavantatges, que han contribuït a l'esmoreïment de la teoria VB, neix precisament en el si dels partidaris d'aquesta metodologia; aquestes causes les podriem englobar sota el nom

genèric de conflictes divisoris de la «tribu» VB, com molt encertadament ha batejat Malrieu [181] recentment.

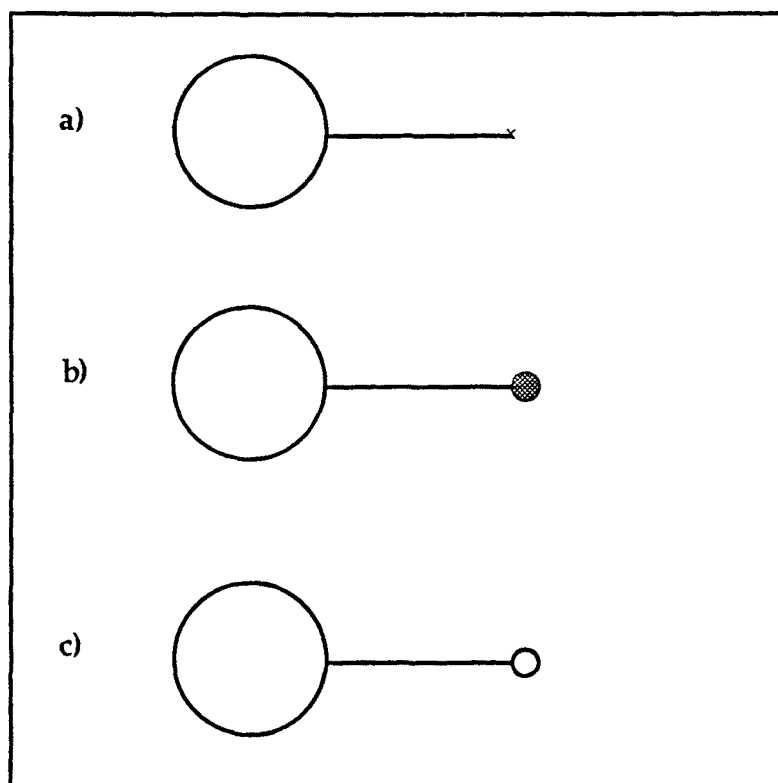


Figura 2.1. Esquema representatiu (per a una molècula diatòmica) dels diferents tipus d'orbitals atòmics que es poden utilitzar en la metodologia VB : a) OAL; b) OAO; c) OAAO.

Els estudis VB els podem classificar tenint en compte l'opció escollida com a funcions monoelèctriques per a construir la funció n -elèctrica. Així, com hem anat veient, un les pot triar com:

- Orbitals atòmics de l'àtom lliure, OAL, o també anomenats "Strictly Localized Atomic Orbitals", SLAO (veure Figura 2.1.a).
- Orbitals atòmics ortogonals, OAO, amb cues de fase contrària sobre els àtoms veïns (veure Figura 2.1.b).
- Orbitals atòmics anti-ortogonals, OAAO, amb cues de la mateixa fase sobre àtoms veïns, que són també anomenats com a "Slightly Delocalized Atomic Orbitals", SDAO (veure Figura 2.1.c).

La primera categoria inclou les metodologies anomenades tipus VB clàssic, la segona dóna lloc als mètodes VB ortogonals, OVB, i la tercera tria correspon a les metodologies tipus GVB i SCVB.

El fet d'existir tres tipus de metodologia no és per sí mateix un desavantatge (tot i que la dispersió d'elements d'un grup reduït normalment no cristal·litza en una intersecció pràctica, com la Història n'ha estat espectadora sovint), però si ha pogut ser la causa de desànim d'aquells que a priori trobaven la metodologia VB com una eina idònia, des d'un panorama interpretatiu.

Per una banda, els mètodes VB tradicionals aposten per un conjunt de funcions mono- i n-electròniques no-ortogonals, i per tant es fa impossible el definir un conjunt d'elements disjunts i parlar en termes de probabilitat com els químics desitjarien. No obstant, l'expansió VB de la funció d'ona és única i es poden analitzar els coeficients en tant que no les probabilitats, i es pot obtenir una informació molt útil [184,193,210,211] . Els mètodes en els que s'utilitzen SDAOs tenen el mateix problema. Llavors, des d'aquest punt de vista, sembla que l'opció OVB sigui la més encertada, doncs com els elements són disjunts, hom pot parlar de pesos relatius i per tant de fluctuacions, i a més a més es poden aplicar totes les eines de la teoria de probabilitats [212,213]. En aquest cas les crítiques [214] apunten cap a l'existència de cues d'ortogonalització, ja que en principi destrueixen la localitat de les funcions de base i per tant es diu que debiliten la interpretació. Però, tot i l'existència de cues, es reté un cert caràcter local, i si existeixen tendències clares en la funció d'ona, llavors es pot usar aquesta versió de la metodologia VB amb finalitats interpretatives, i apareixen, com veurem després, descripcions molt significatives i pictòriques de les funcions d'ona.

Malrieu [181] constata com alguns "referees" afirmen que en una expansió no-ortogonal els números no tenen significat, perquè les estructures idòniques i neutres no són ortogonals, i que en una expansió ortogonal les xifres tampoc són significatives, car els presumptament orbitals atòmics tenen cues i perden el seu caràcter local, i així sembla que qualsevulla descomposició o càlcul VB sigui una pèrdua de temps; però, en resposta, Malrieu [181], McWeeny [182,215,216], i molts dels que utilitzen el llenguatge VB, resalten com pot venir

aquesta crítica dels qui normalment , i sense cap problema filosòfic, utilitzen una anàlisi de població de Mulliken.

2.4. EPÍLEG.

De tot l'anteriorment exposat, sembla que a nivell tecnològic, avui per avui, la metodologia amb orbitals moleculars sigui la més ràpida i eficaç, però que amb finalitats interpretatives sigui la teoria d'enllaç-valència qui proporcionï unes eines més útils. Llavors sembla una bona solució trobar un híbrid de les dues metodologies, en el sentit de dur a terme els càlculs mitjançant tecnologia OM i analitzar la funció d'ona resultant en terminologia VB (sense haver d'esperar que neixi una nova teoria [179]). Sembla ser que mitjançant la metodologia combinada sigui possible assolir els dos objectius de la Química Quàntica, dels que parlàvem al principi del capítol, paral·lelament. D'aquí que es pugui dir que la resposta a la qüestió : *OM o VB ?* sigui possiblement *OM i VB!*.

PART II

FONAMENTS I MÈTODES

CAPÍTOL 3

LA CORRELACIÓ ELECTRÒNICA

PROPOSTA D'ANÀLISI OVB

3.1. EL PROBLEMA DE L'ENERGIA DE CORRELACIÓ : DEFINICIÓ.

El 1934 Wigner (de la referència [117]) defineix per primer cop l'energia de correlació com la diferència entre l'energia exacta no-relativista dins l'aproximació de Born-Oppenheimer i la proporcionada per un model de partícules independents.

El mètode Hartree-Fock constitueix una aproximació que tracta de manera promitjada els termes bielectrònics de l'Hamiltonià exacte, sense tenir en compte les interaccions instantànies entre els electrons [188]. En aquesta aproximació existeix una probabilitat no nul·la de trobar simultàniament dos electrons amb spin diferent en una certa posició de l'espai, i per tant diem que el moviment dels electrons no està correlacionat, o bé que es negligeix el forat de Coulomb. Hem d'afegir però que, donat que la probabilitat de trobar dos electrons amb llurs spins paral·lels en les mateixes coordenades simultàniament és zero (forat de Fermi), en el fons el moviment dels electrons està un xic correlacionat. Cal retornar al model de Hartree, en el qual la funció d'ona no es construeix a partir d'un determinant d'Slater (que assegura el compliment del Principi d'Antisimetria) i en conseqüència es negligeix fins i tot el forat de Fermi, per trobar estrictament un model de partícules independents¹. Llavors, tot i que al mètode Hartree-Fock se li escau millor l'etiqueta de model de partícules quasi-independents, doncs inclou certa correlació entre els electrons amb spins paral·lels, car no inclou la correlació entre els electrons d'spin oposat, hom classifica, en general, el mètode HF com a aproximació no correlacionada. D'aquí que, dins els marc de la Teoria dels orbitals moleculars, la definició de l'energia de correlació fagi referència al model Hartree-Fock. En aquest sentit, una de les definicions més ampliament utilitzades és la deguda a Löwdin [217]:

"L'energia de correlació per a un cert estat respecte a un

¹ Estrictament parlant l'únic model de partícules totalment independent, ja que no inclou ni el forat de Coulomb, ni el de Fermi, ni tant sols l'anomenada per Kauzmann [69] correlació de càrrega (que prové del procés d'optimització tipus Hartree) és el model "bare-nucleus").

hamiltonià especificat és la diferència entre el valor propi exacte de l'Hamiltonià i el seu valor esperat en l'aproximació Hartree-Fock per l'estat considerat. "

Per tenir en compte el moviment correlacionat dels electrons caldria «simplement» introduir les distàncies interelectròniques r_{ij} explícitament en la funció d'ona. Però ja hem vist en els capítols anteriors com això és impossible en la pràctica si hom vol aplicar la Mecànica Quàntica a l'estudi de sistemes amb més de dos o tres electrons.

Des de la Teoria dels Orbitals Moleculars, la forma habitual d'incloure aquesta correlació entre els electrons és afegir nous determinants d'Slater a la funció d'ona HF:

$$\Phi = \Psi_0^{\text{HF}} + \sum_I c_I \Psi_I \quad (3.1)$$

de manera que les Ψ_I 's representen situacions instantànies accessibles, és a dir, que permeten a la funció fluctuar respecte al camp mitjà, i aquestes fluctuacions impliquen un descens, una disminució de l'energia total, i són les que proporcionen l'energia de correlació. Llavors l'energia de correlació normalment s'avalua com una diferència numèrica entre l'energia associada a Φ i l'energia HF en la base de treball.

Donat que l'energia és la més important de les propietats de les molècules que els químics voldrien conèixer, és lògic que s'utilitzi el criteri de l'energia per avaluar la finesa d'un càlcul, i que en general el sumatori de l'equació 3.1 s'acoti a un cert tant per cent de l'energia de correlació.

Pilar [130] apunta que l'astúcia o art de construir funcions d'ona passa per suposar quins tipus de moviments efectuen els electrons per evitar-se els uns als altres, mentre es senten atrets pels nuclis i representar de la manera més efectiva aquests moviments. El tenir en compte els detalls dels moviments electrònics normalment es refereix com el problema de la correlació electrònica. En connexió, avui en dia comença a ser freqüent trobar metodologies OM-CI que neixen amb la finalitat de cercar solucions més barates a problemes concrets,

avaluant les contribucions diferencials més importants de l'energia de correlació pròpies del problema específic; bons exemples són la Interacció de Configuracions consistent amb la dissociació (DCCI) [218-223] o consistent amb la correlació electrònica (CCCI) de Goddard [224-227] o la solució de Miralles i col.laboradors per a l'estudi de la separació singulet-triplet [228,229]. Aquests darrers estudis demostren que l'anàlisi de la correlació electrònica és molt útil a l'hora de considerar quins tipus de funcions cal incloure per a maximitzar les interaccions entre les distribucions instantànies de càrrega, i per tant, tenir una correcta descripció de l'energia de correlació [230]. En aquest sentit, el treball d'Spiegelmann i col.laboradors [231], que seguirem a continuació, ha demostrat que la descomposició de la correlació en els seus diferents termes pot ser de gran utilitat per al tractament del problema de la correlació electrònica.

3.2. CONTRIBUCIONS A L'ENERGIA DE CORRELACIÓ: CLASSIFICACIÓ.

El concepte de la correlació electrònica no és tant sols una simple diferència numèrica, com hem vist en l'apartat anterior, sinò que es pot estructurar en diferents termes que permetin una interpretació física de les interaccions entre els electrons.

Taula 3.1. Contribució dels diferents nivells d'excitació a l'energia de correlació per a l'àtom de berili (de la ref. [232]).

Nivell	% E_{cor}
Simples	0.3
Dobles	95.2
Triples	1.1
Quàdruples	3.4

Taula 3.2. Contribució dels diferents nivells d'excitació a l'energia de correlació per a la molècula d'aigua (de la ref. [233]).

Nivell	% E _{cor}
Simples	0,56
Dobles	94,13
Triples	0,77
Quàdruples	4,36
Resta	0,17

Donat que la correlació electrònica intenta acoblar el moviment dels electrons, no és gens estrany que les diexcitacions contribueixin en més del 90% a l'energia de correlació tant en àtoms com en molècules. Exemples al respecte es recullen de la bibliografia en la Taula 3.1 (per a l'àtom de berili [232]) i en la Taula 3.2 (per a la molècula d'aigua [233]).

Per analitzar el significat físic d'aquestes diexcitacions [231] hom pot anar a cercar l'element matricial de l'Hamiltonià que acobla el determinant fonamental i llur diexcitació, i aplicar-li les regles d'Slater [188] :

$$\langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_{ab}^{rs} \rangle = \langle ab || rs \rangle = \quad (3.2a)$$

$$= \langle ab | rs \rangle - \langle ab | sr \rangle \quad (3.2b)$$

amb

$$\langle ab | rs \rangle = \int \varphi_a(1) \varphi_r(1) \frac{1}{r_{12}} \varphi_b(2) \varphi_s(2) d\tau_1 d\tau_2 = (ar | bs) \quad (3.3)$$

a on a, b, r i s representen spin orbitals. En termes de distribucions electrostàtiques, el primer terme de l'eq. 3.2b, per exemple, representa la interacció entre dues distribucions de càrrega, la (ar) amb la (bs), instantànies (ja que ho són les situacions r i s) del tipus:

$$\langle a | \vec{r} | r \rangle \cdot \langle b | \vec{r} | s \rangle \quad (3.4)$$

que es poden aproximar per llur primer terme no nul. D'aquí que una diexcitació es diu que implica una interacció dipol instantani-dipol instantani (o una interacció entre multipols d'ordre superior).

Partint, doncs, de la preponderància de les diexcitacions, i incloent la correlació atòmica (car tot i que preocupats bàsicament en aquest treball per l'anàlisi de la correlació electrònica en els sistemes moleculars, la correlació atòmica és present i molt important en molècules), es pot establir la classificació presentada en l'esquema 3.1 a on, com allí s'observa, es pot associar una diexcitació específica per a simbolitzar un tipus de correlació electrònica o un altre.

3.2.1. CORRELACIÓ ATÒMICA.

Dins dels tipus de correlació atòmica les contribucions més importants són la correlació radial i l'angular, ja que les excitacions parteixen del mateix orbital i per tant corresponen a electrons amb spins diferents (i $\bar{i} \rightarrow k \bar{k}$). La correlació radial s'associa físicament a una diexcitació des d'un orbital ocupat a un orbital virtual, en general, més difús amb $\Delta l = 0$.

Considerant l'exemple de l'esquema 3.1:

$$\Psi = |s \bar{s}\rangle - \lambda^2 |s' \bar{s}'\rangle \quad (3.5)$$

a on podem considerar que s'ha fet un tractament pertorbacional a primer ordre per a la funció:

$$| \Psi_0^{(1)} \rangle = | \Psi_0^{(0)} \rangle + \frac{\langle \Psi_0^{(0)} | \hat{H} | \Psi_I \rangle}{E_I - E_0^0} | \Psi_I \rangle \quad (3.6)$$

$$| \Psi_0^{(1)} \rangle = |s \bar{s}\rangle - \frac{K_{ss'}}{\Delta E} |s' \bar{s}'\rangle \quad (3.7)$$

Esquema 3.1. Classificació dels tipus de correlació electrònica.

CORRELACIÓ ELECTRÒNICA :

• ATÒMICA

→ Mateix orbital → RADIAL → $\Delta l_{ik}=0$

Ex.: $s \bar{s} \rightarrow s' \bar{s}'$

→ ANGULAR → $\Delta l_{ik} \neq 0$

Ex.: $s \bar{s} \rightarrow p' \bar{p}'$

→ Diferent orbital → MATEIXA SOTS-CAPA → $\Delta l_{ik}, \Delta l_{jl} = \pm 1$

Ex.: $s \bar{s} \rightarrow p' \bar{p}'$

→ $\Delta l_{ik}, \Delta l_{jl} = 0$

Ex.: $p_x \bar{p}_y \rightarrow p'_x \bar{p}'_y$

→ MATEIXA CAPA → $\Delta l_{ik}, \Delta l_{jl} = \pm 1$

Ex.: $s \bar{p}_x \rightarrow s' \bar{p}'_x$

→ $\Delta l_{ik}, \Delta l_{jl} = 0$

Ex.: $s \bar{p}_z \rightarrow p' \bar{d}'_{z^2}$

→ DIFERENT CAPA → COR-VALÈNCIA

$a_j \rightarrow a^* j^*$

→ VALÈNCIA-RYDBERG

$j v \rightarrow j^* v^*$

• ALLARGES DISTÀNCIES → DISPERSIÓ

$a b \rightarrow a^* b^*$

→ RESONÀNCIA

$a b^* \rightarrow a^* b$

• MOLECULAR → NO-DINÀMICA o INTERNA

Ex.: $\sigma^2 \rightarrow \sigma^* \sigma^*$

→ DINÀMICA o EXTERNA

Ex.: $\sigma^2 \rightarrow \sigma' \sigma'$

i a on hom diu que l'orbital s' ha de ser espacialment proper a s a efectes de maximitzar $K_{ss'}$, i per tant diferent de l'orbital ns espectroscòpic (que implicaria la inclusió en la funció 3.5 de tots els termes amb n fins al continu), llavors és possible interpretar l'efecte físic de la correlació radial considerant l'equació 3.5 equivalent a una funció monodeterminantal amb spin-orbitals diferents (un determinant, doncs, tipus UHF), a on un orbital ha crescut i un a minvat, és a dir:

$$\Psi = \left| (s + \lambda s') \overline{(s - \lambda s')} \right| \quad (3.8)$$

i les eqs. 3.6 i 3.7 permeten la identificació de λ . Desenvolupant aquest determinant:

$$\Psi = \begin{vmatrix} (s + \lambda s') (1) & \overline{(s - \lambda s')} (1) \\ (s + \lambda s') (2) & \overline{(s - \lambda s')} (2) \end{vmatrix} = \quad (3.9a)$$

$$= \left\{ (s + \lambda s') (1) \cdot \overline{(s - \lambda s')} (2) \right\} - \left\{ (s + \lambda s') (2) \cdot \overline{(s - \lambda s')} (1) \right\} = \quad (3.9b)$$

$$= \left\{ s(1) \bar{s}(2) - \lambda^2 s'(1) \bar{s}'(2) - \lambda s(1) \bar{s}'(2) + \lambda s'(1) \bar{s}(2) \right\} - \left\{ s(2) \bar{s}(1) - \lambda^2 s'(2) \bar{s}'(1) - \lambda s(2) \bar{s}'(1) + \lambda s'(2) \bar{s}(1) \right\} = \quad (3.9c)$$

$$= [s(1) \bar{s}(2) - s(2) \bar{s}(1)] - \lambda^2 [s'(1) \bar{s}'(2) - s'(2) \bar{s}'(1)] - \lambda [s(1) \bar{s}'(2) - s(2) \bar{s}'(1)] - \lambda [s'(2) \bar{s}(1) - s'(1) \bar{s}(2)] = \quad (3.9d)$$

$$= |s \bar{s}| - \lambda^2 |s' \bar{s}'| - \lambda \left\{ |s \bar{s}'| + |\bar{s} s'| \right\} \quad (3.9e)$$

s' obté una funció (eq. 3.9e) que presenta una contribució del triplet que no hi hauria de ser (el terme en λ). A efectes d'eliminar aquesta component del triplet es pot aplicar el projector universal de Löwdin [217] :

$$\hat{\Theta}_{a_i} = \prod_{j \neq i} \frac{\hat{A} - a_j}{a_j - a_i} \quad (3.10)$$

que en aquest cas esdevé:

$$\hat{\Theta}_S = \prod_{j \neq i} \frac{\hat{S}^2 - s_j(s_j + 1)}{s_j(s_j + 1) - s_i(s_i + 1)} = \frac{\hat{S}^2 - 1(1+1)}{1(1+1) - 0(0+1)} = \frac{\hat{S}^2 - 2}{2} \quad (3.11)$$

si s'aplica el projector 3.11 sobre la funció 3.9e

$$\hat{\Theta}_S \Psi = \frac{\hat{S}^2 - 2}{2} \left[|s\bar{s}| - \lambda^2 |s' \bar{s}'| - \lambda \{ |s\bar{s}'| + |\bar{s}s'| \} \right] = \quad (3.12a)$$

$$= \frac{\hat{S}^2}{2} |s\bar{s}| - \lambda^2 \frac{\hat{S}^2}{2} |s' \bar{s}'| - \lambda \frac{\hat{S}^2}{2} \{ |s\bar{s}'| + |\bar{s}s'| \} -$$

$$- |s\bar{s}| + \lambda^2 |s' \bar{s}'| + \lambda \{ |s\bar{s}'| + |\bar{s}s'| \} = \quad (3.12b)$$

$$= 0 - 0 - \frac{\lambda}{2} 2 \{ |s\bar{s}'| + |\bar{s}s'| \} - |s\bar{s}| + \lambda^2 |s' \bar{s}'| + \lambda \{ |s\bar{s}'| + |\bar{s}s'| \} = \quad (3.12c)$$

$$= - |s\bar{s}| + \lambda^2 |s' \bar{s}'| \quad (3.12d)$$

amb el que s'aconsegueix eliminar la contaminació d'spin, i amb el que queda demostrat que la projecció sobre l'espai dels singulets de la funció UHF (eq. 3.8) és equivalent a considerar la funció que inclou la diexcitació vers s':

$$\hat{\Theta}_S \left| (s + \lambda s') \overline{(s - \lambda s')} \right| = |s\bar{s}| - \lambda^2 |s' \bar{s}'| \quad (3.13)$$

Llavors hom pot dir que la correlació radial tendeix a allunyar radialment i instantàniament dos electrons d'un mateix orbital atòmic, col.locant un electró més proper al nucli i l'altre més lluny (com indica la funció 3.8), fent per tant un forat de Coulomb radial.

Per altra banda la correlació angular, que correspon a diexcitacions cap a un orbital amb l diferent del de partida, implica una interacció dipol-dipol del tipus:

$$\langle s|\vec{r}|p' \rangle \cdot \langle s|\vec{r}|p' \rangle = (s p' | s p') \quad (3.14)$$

quan es considera una diexcitació del tipus $s\bar{s} \rightarrow p' \bar{p}'$. De la mateixa manera que ho hem fet per al cas de la correlació radial, podem escriure la funció pertorbada a primer ordre:

$$|\Psi^{(1)} \rangle = |s\bar{s} \rangle - \frac{K_{sp'}}{\Delta E} |p' \bar{p}' \rangle \quad (3.15)$$

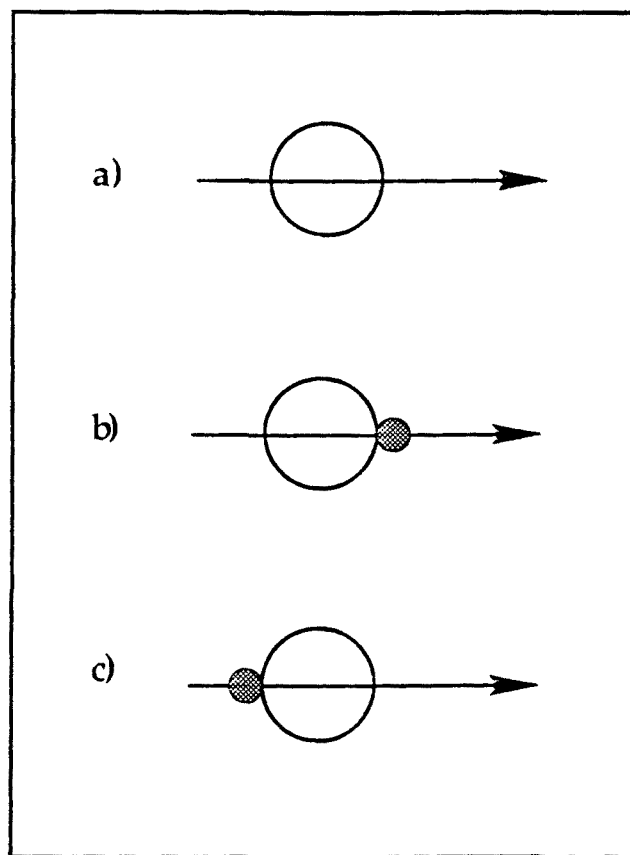


Figura 3.1. Esquema gràfic dels efectes de la correlació angular sobre un orbital s.

(i cal afegir que la funció p' no és la utilitzada en el càlcul SCF, que permetia la polarització de la funció, sinò que és una funció amb un exponent més gran optimitzada a efectes de maximitzar $K_{sp'}$) que és equivalent a desenvolupar el determinant UHF i projectar-lo sobre l'espai dels singulets

$$\hat{\Theta}_S \left| (s + \mu p') \overline{(s - \mu p')} \right| = |s\bar{s}| - \mu^2 |p'\bar{p}'| \quad (3.16)$$

amb

$$\mu^2 = \frac{K_{sp'}}{\Delta E} \quad (3.17)$$

que físicament implica que en lloc de tenir per als dos electrons una funció del tipus de la Figura 3.1.a, tinguem per a l'electró 1 una funció amb més probabilitat cap a la dreta del nucli (Figura 3.1.b), i per a l'electró 2 una amb més probabilitat cap a l'esquerra (Figura 3.1.c). Llavors, la diferenciació angular passa

per una hibridació simultània dels orbitals s per les funcions p' acoblades en sentits contraris per als dos electrons. És a dir, la situació instantània $|p' \bar{p}'|$ porta a una repulsió dels electrons que els tendeix a allunyar angularment, en l'exemple, intentant-los col·locar a 180° .

En quant a la correlació entre electrons de la mateixa capa o sots-capa, cal només afegir que aplicant les equacions 3.2 a 3.4 es pot veure que són interaccions del tipus dipol-quadrupol com a mínim per al cas $\Delta l = \pm 1$, o d'ordre superior en cas contrari. I en general són febles car les integrals que impliquen són de valor petit.

La correlació cor-valència representa l'efecte de la fluctuació del camp elèctric sobre el cor polaritzable, ja que es movilitza simultàniament un electró del cor i un electró de valència cap als seus orbitals virtuals corresponents. L'ordre de magnitud relatiu és diferent segons la posició de l'àtom en qüestió sobre la Taula Periòdica; òbviament, és especialment important en el cas d'alcalins, però en la resta d'elements també és important ja que l'omissió d'aquesta energia de correlació es tradueix en una sobreestimació dels potencials d'ionització (ja que és més important per l'estat fonamental que per l'ió negatiu).

Finalment, la correlació valència -Rydberg, que implica una interacció entre una transició de valència i una de Rydberg, és només important si es volen descriure estats de Rydberg.

3.2.2. CORRELACIÓ INTERATÒMICA A LLARGA DISTÀNCIA.

La correlació interatòmica a llarga distància pot ser de dos tipus bàsicament: la deguda a interaccions de Van der Waals, anomenada dispersió, i la ressonància. La dispersió apareix a causa de les monoexcitacions simultànies sobre els dos subsistemes (siguin àtoms o fragments) i és molt important en dímers constituïts per àtoms amb capes completes. En el cas, per exemple, del dímer d'heli, tenim

$$|\Psi_0\rangle = |s_a \bar{s}_a s_b \bar{s}_b\rangle = |a \bar{a} b \bar{b}\rangle \quad (3.18)$$

i

$$|\Psi\rangle = |\Psi_0\rangle + v |\Psi_a^{a*} \Psi_b^{b*}\rangle = \quad (3.19a)$$

$$= |a\bar{a} b\bar{b}\rangle + v |a^*\bar{a} b\bar{b}^*\rangle \quad (3.19b)$$

llavors

$$E^{(2)} = \sum_{a^*, b^*} \frac{|\langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_a^{a*} \Psi_b^{b*} \rangle|^2}{\Delta E_{0,a^*} + \Delta E_{0,b^*}} = \quad (3.20a)$$

$$= \sum_{a^*, b^*} \frac{|\langle a\bar{a} || a^*\bar{b}^* \rangle|^2}{\Delta E_{0,a^*} + \Delta E_{0,b^*}} = \sum_{a^*, b^*} \frac{|(a a^* || b b^*)|^2}{\Delta E_{0,a^*} + \Delta E_{0,b^*}} \quad (3.20b)$$

com podem aproximar la integral a un dipol induït sobre cada fragment:

$$(a a^* || b b^*) \equiv \frac{\langle a | \vec{r} | a^* \rangle \cdot \langle b | \vec{r} | b^* \rangle}{r^3} \quad (3.21)$$

tenim

$$E^{(2)} \equiv \text{ct} \frac{1}{R^6} \left[\sum_{a^*, a} \frac{|\langle a | \vec{r} | a^* \rangle|^2}{\Delta E_{a,a^*}} \cdot \sum_{b^*, b} \frac{|\langle b | \vec{r} | b^* \rangle|^2}{\Delta E_{b,b^*}} \right] \quad (3.22)$$

$$E^{(2)} \equiv K \frac{\alpha_a \alpha_b}{R^6} \quad (3.23)$$

i recuperem l'energia associada a les forces de London, que inclou les polaritzabilitats atòmiques. D'aquí que en les funcions de base del sistema s'hagi d'incloure una funció de polarització que descriu correctament la polaritzabilitat atòmica.

Quan en el dímer un dels dos sistemes està excitat té lloc també la dispersió, però cal afegir-hi una nova contribució quan el sistema és simètric: la ressonància, ja que tenim dues situacions degenerades :

$$|\Psi_a \Psi_{b^*}\rangle \quad i \quad |\Psi_{a^*} \Psi_b\rangle \quad (3.24)$$

llavors a ordre zero de perturbació hi ha una contribució adicional en el terme no-diagonal (+ pel singulet):

$$H_{ab} = \langle \Psi_a \Psi_{b^*} | \widehat{H} | \Psi_{a^*} \Psi_b \rangle = \quad (3.25a)$$

$$= (a b^* | a b^*) \pm (a b^* | a b^*) - (a b | a^* b^*) \quad (3.25b)$$

i si es considera que dominen les interaccions dipol-dipol sobre cada àtom respecte al terme dipol-quadrupol, $(a b | a^* b^*)$ en l'equació 3.25, llavors hom pot dir que pel singulet hi ha ressonància i que aquesta no es dona pas pel triplet ja que els dos termes dipol-dipol sobre cada fragment s'anul·len.

$$H_{ab}^S = - 2 \frac{|\langle a | \vec{r} | a^* \rangle|^2}{r^3} \quad (3.26)$$

3.2.3. CORRELACIÓ MOLECULAR.

Dins l'energia de correlació molecular es pot establir una classificació que va ser introduïda en els anys seixanta per Sinanoglu [234].

- Correlació no-dinàmica, anomenada a vegades interna. És la part de la correlació aportada per les excitacions dins la capa de valència, és a dir, dels orbitals moleculars ocupats de valència als buits d'aquesta capa. És la part de l'energia de correlació que s'obté, per exemple, mitjançant càlculs *full-CI* en base mínima. Aquesta energia és d'origen essencialment molecular, pràcticament s'anul·la quan la molècula es separa en els seus àtoms constituents, depèn bastant de la forma de la molècula i de la distància d'enllaç, i assegura la dissociació correcta de la molècula en els àtoms separats en llurs estats fonamentals.
- Correlació dinàmica, o externa, ve aportada per les excitacions dels orbitals moleculars ocupats de valència (o del core) als orbitals virtuals que no són de valència. D'aquí que el seu càlcul requereix l'ús de bases no-mínimes, aquelles que s'inclouen en l'aproximació SCF per a

permetre la deformació del núvol molecular i adaptar-lo a les deformacions pròpiament moleculars del camp estàtic.

En quant al contingut físic de la correlació molecular, tant interna com externa, ho deixarem per més endavant, car és l'objectiu bàsic del present treball.

3.3. LECTURA DE LA CORRELACIÓ NO-DINÀMICA: PROPOSTA OVB.

3.3.1. INTRODUCCIÓ.

El principal objectiu d'aquest treball és una anàlisi detallada de la correlació electrònica en molècules. Tenint en compte similituds, diferències, avantatges i desavantatges (veure capítol 2), o dit en altres paraules, tenint en compte que qualsevulla funció OM-CI pot ser transformada exactament, sense cap aproximació adicional, en una funció VB [235] i que una anàlisi VB és un tipus d'anàlisi molt específic de la correlació electrònica [236], optem per una lectura en llenguatge VB de la correlació electrònica molecular, sigui interna o externa. En concret, en aquest apartat ens centrarem en els procediments VB per a l'anàlisi de la correlació interna.

Com acabem de veure, la correlació no-dinàmica és aquella que s'obté en una interacció de configuracions completa en base mínima, però donat que avui, en els càlculs quàntics moleculars, és molt més corrent l'ús de bases exteses (ja que hom diu que permeten la flexibilitat i polarització de la funció), llavors, en primera opció, disgregarem els procediments d'interpretació en llenguatge VB segons el tipus de base utilitzada, sigui mínima o extesa.

Per altra banda, ja hem vist en el segon capítol que existeixen tres estratègies en la definició de les funcions monoelectròniques atòmiques: orbitals atòmics no-ortogonals, ortogonals i anti-ortogonals (veure Figura 2.1). Tot i que en el fons les tres definicions són equivalents (veure capítol 1 i referència [181]), les característiques intrínseques de cada opció són ben diferents. Sembla que l'ús de funcions monoelectròniques anti-ortogonals sigui més

enfocada al càlcul tecnològicament eficient dins els esquemes VB, i per tant no tingui gaire utilitat a efectes interpretatius, en concret, de la correlació electrònica. La raó la podem cercar, bàsicament, en que les estructures òniques, que com veurem són altament correlacionades, queden camuflades dins les neutres. Així doncs, descartarem *a priori* l'ús d'orbitals atòmics anti-ortogonals.

3.3.2. BASE MÍNIMA.

3.3.2.1. LECTURA NO-ORTOGONAL.

La comparació entre els mètodes HF i HL sobre la molècula d'hidrogen és ben coneguda i va ser discutida per Slater [200] i Mulliken [199].

A partir dels anys seixanta, gràcies als treballs de Moffit [237] i Coulson [238], alguns autors van descomposar funcions OM-HF en funcions amb orbitals atòmics però només en el cas de tres o quatre orbitals atòmics; per a sistemes més grans existien molts pocs estudis, en concret: els de Berry [236,239] i els de Harcourt [240-242].

Al 1977, Hiberty [210] proposa un mètode relativament senzill que projecta qualsevulla funció CLOA-OM en base mínima sobre una base completa de funcions VB. Resumirem a continuació les principals característiques del mètode.

El mètode [210] de descomposició s'aplica a una funció OM-CI, que és una combinació lineal de determinants d'Slater:

$$\Psi_{\text{OM-CI}} = \sum_k d_k \Psi_k \quad (3.27)$$

és a dir, cada Ψ_k és una funció d'ona antisimetritzada tipus Hartree-Fock

$$\Psi_k = \left| \phi_1 \bar{\phi}_1 \cdots \phi_i \bar{\phi}_j \cdots \right| \quad (3.28)$$

a on cada Φ_i és un orbital molecular expressat com a combinació lineal d'orbitals atòmics χ_μ (CLOA)

$$\phi_i = \sum_{\mu} C_{\mu i} \chi_{\mu} \quad (3.29)$$

El principi bàsic és expandir cada determinant d'Slater en una combinació lineal de determinants que incloguin només orbitals atòmics. LLavors, aquests determinants d'orbitals atòmics es reagrupen per formar funcions VB clàssiques de la forma:

$$V_m = \sum_{\substack{\text{tots els} \\ \text{enllaços}}} (-1)^I I \left| \phi_1 \overline{\phi_2} \cdots \phi_{\mu} \overline{\phi_{\nu}} \cdots \right| \quad (3.30)$$

a on I és una inversió d'spin entre dos orbitals atòmics enllaçats, i es pot comprovar que en aquesta expansió no queda cap terme residual (referència 12 de [210]). La projecció d'una funció d'ona OM en una base com aquesta podria donar un nombre infinit de solucions. En el mètode aquesta dificultat es supera utilitzant el mètode clàssic dels diagrames de Rumer [100]. En aquest mètode els orbitals atòmics es disposen en un cercle (amb tots els orbitals atòmics per les estructures covalents, i restringit als no carregats en les estructures polars), es connecten per segments i es trien només aquells esquemes representats per segments no creuats. LLavors aquests esquemes formen un conjunt complet i independent de funcions VB.

Després d'aplicar el mètode de Rumer, es normalitzen les funcions VB a la unitat. A continuació, s'expressa una configuració OM com a una combinació lineal de funcions VB

$$\Psi^k = \sum_m J_m^k V_m \quad (3.31)$$

i si expandim les V_m en determinants d'orbitals atòmics, podem identificar aquesta expressió amb l'expansió de determinants d'Slater en termes de l'equació 3.30. S'obtenen equacions amb M incògnites (essent M el nombre total d'estructures linealment independents), que es poden reduir a molts sistemes que incloguin cadascun d'ells només els determinants corresponents a la mateixa distribució de càrrega en els orbitals atòmics. LLavors el sistema d'equacions es resol per cada Ψ_k , i es pot obtenir Ψ_{OM-CI} en termes

de funcions VB combinant les equacions 3.27 i 3.31 :

$$\Psi_{\text{OM-CI}} = \sum_k d_k \Psi_k = \sum_k \sum_m d_k J_m^k V_m = \sum_m K_m V_m \quad (3.32)$$

Per calcular el pes, W_m , d'una estructura VB (és a dir, el pes d'una reagrupació de determinants d'orbitals atòmics), es poden utilitzar diferents definicions. En els càlculs anteriors a aquest mètode, en general, s'utilitzava K_m^2 com el pes de l'estructura, però això era incoherent donat que les funcions no eren ortogonals i per tant

$$\sum_m K_m^2 \neq 1 \quad (3.33)$$

Una de les maneres més riguroses consisteix en afegir a K_m^2 la meitat dels termes de solapament entre les diferents estructures, segons la proposta de Chirqwin i Coulson [243].

$$W_m = K_m^2 + \sum_{n \neq m} K_m K_n \langle V_m | V_n \rangle \quad (3.34)$$

que és coherent [244] amb l'anàlisi de població de Mulliken [243]. Aquest procediment pot ser aplicat a molècules relativament petites, doncs es necessita l'emmagatzematge de tots els coeficients dels determinants d'orbitals atòmics i de tots els termes de solapament entre les funcions VB. Per solucionar aquesta dificultat, Hüberty proposa un procediment per a la descomposició de la funció OM en termes de pesos VB sense perdre l'exactitud de la definició 3.34. Per a cada determinant d'orbitals atòmics, $d(r,r')$, es defineix una parella de "mitjos-determinants"

$$d(r, r') = \left[h_{(r)}^\alpha \cdot h_{(r')}^\beta \right] \quad (3.35)$$

que inclouen respectivament els spinorbitals α i β del determinant d'orbitals atòmics; de manera semblant, es pot definir una parella de "mitjos-determinants" d'orbitals moleculars:

$$D_{OM} = \left[h_{(OM)}^{\alpha} \cdot h_{(OM)}^{\beta} \right] \quad (3.36)$$

Llavors en lloc d'expandir els determinants d'orbitals moleculars en determinants d'orbitals atòmics, s'expandeixen els mitjos-determinants d'OMs en els mitjos-determinants d'OAs:

$$h_{OM}^{\alpha} = \sum_{\text{tots } r} C_r^{\alpha} h_r^{\alpha} \quad (3.37a)$$

$$h_{OM}^{\beta} = \sum_{\text{tots } r'} C_{r'}^{\beta} h_{r'}^{\beta} \quad (3.37b)$$

amb

$$C_r^{\alpha} = \sum_P (-1)^P P \left[\dots C_{\mu} C_{\nu j} \dots \right] \quad (3.38a)$$

$$C_{r'}^{\beta} = \sum_{P'} (-1)^{P'} P' \left[\dots C'_{\mu' i} C'_{\nu' j} \dots \right] \quad (3.38b)$$

a on els índexs μ, ν i μ', ν' es refereixen respectivament als spinorbitals atòmics α i β inclosos en les distribucions d'spin r i r' i el coeficient d'un determinant donat en D_{OM} s'expressa com:

$$B(r, r') = C_r^{\alpha} C_{r'}^{\beta} \quad (3.39)$$

En el càlcul del solapament entre dos determinants d'OAs es pot fer una factorització similar

$$\langle d(r, r') | d(s, s') \rangle = \left\langle \mathcal{A} \left(\dots \chi_{\mu} \chi_{\nu} \dots \overline{\chi_{\mu'}} \overline{\chi_{\nu'}} \dots \right) \middle| \mathcal{A} \left(\dots \chi_{\sigma} \chi_{\lambda} \dots \overline{\chi_{\sigma'}} \overline{\chi_{\lambda'}} \dots \right) \right\rangle = \quad (3.40a)$$

$$= \frac{1}{N!} \sum_P (-1)^P P \left[\sum_{P'} (-1)^{P'} P' \left[\dots S_{\mu\lambda} S_{\nu\sigma} \dots S_{\mu'\lambda'} S_{\nu'\sigma'} \dots \right] \right] \quad (3.40b)$$

a on

- \mathcal{A} és l'operador d'antisimetria,
- P permuta el primer índex dels termes S ,
- P' permuta el segon índex dels termes S ,
- $S_{\mu\lambda} = \langle \chi_{\mu} | \chi_{\lambda} \rangle$

Com els operadors P i P' són redundants, es pot simplificar l'equació 3.40b:

$$\langle d(r,r') | d(s,s') \rangle = \sum_P (-1)^P P [\dots S_{\mu\lambda} S_{\nu\sigma} \dots S_{\mu'\lambda'} S_{\nu'\sigma'} \dots] \quad (3.41)$$

i tenint en compte que els termes de solapament entre els orbitals d'spin diferent són zero, es pot escriure:

$$\langle d(r,r') | d(s,s') \rangle = \sum_P (-1)^P P [\dots S_{\mu\lambda} S_{\nu\sigma} \dots] \times \sum_{P'} (-1)^{P'} P' [\dots S_{\mu'\lambda'} S_{\nu'\sigma'} \dots] \quad (3.42)$$

a on els índexs μ, ν i μ', ν' es refereixen a un determinant $d(r,r')$ i els índexs λ, σ i λ', σ' als de $d(s,s')$. A més a més, en l'equació 3.42 cada sumatori es refereix a un solapament entre dos mitjos-determinants del mateix spin

$$S_{rs} = \sum_P (-1)^P P [\dots S_{\mu\lambda} S_{\nu\sigma} \dots] \quad (3.43)$$

d'aquí que el solapament entre dos determinants d'orbitals atòmics esdevé:

$$\langle d(r,r') | d(s,s') \rangle = S_{rs} S_{r's'} \quad (3.44)$$

L'avantatge d'aquest procediment és que totes les operacions (com la normalització de la funció VB, o l'avaluació del pes de cada estructura) poden fer-se utilitzant només les equacions 3.39 i 3.44, i emmagatzemant tant sols $K_{m\gamma}$, C_r^α , C_s^β , S_{rs} i $S_{r's'}$, a més a més de l'avantatge en temps de càlcul que suposa l'expansió en mitjos-determinants respecte a la descomposició en determinants complets.

Aquest mètode s'ha aplicat per Hiberty i col.laboradors, per exemple, a l'estudi de 1,3-dípols [210] i a l'anàlisi de molècules conjugades [245-248], i per Sola i col.laboradors [249] als efectes d'entorn en l'estructura electrònica de molècules, treballs que demostren l'utilitat del mètode en la predicció teòrica i la interpretació de distints fets químics.

Per altra banda, Hiberty també ha desenvolupat un mètode [193] per descomposar funcions OM en termes VB per fragments moleculars, dividint els

orbitals atòmics en dues parts: el conjunt en el que els OAs estan situats sobre el fragment i el conjunt residual on els OAs estan situats sobre la resta de la molècula. Llavors la funció es pot descomposar en determinants mixtes, ja que alguns orbitals són OAs del fragment i d'altres són OMs residuals (R_i, R_j)

$$|V_m\rangle = \sum_{\substack{\text{tots els enllaços} \\ \text{del fragment}}} (-1)^j | \cdots R_i R_j \cdots \chi_\mu \chi_\nu \cdots | \quad (3.45)$$

amb la condició que $\langle R_i | \chi_\mu \rangle$ sigui petit o nul (per més detalls veure la referència [193]).

Karafiloglou i Malrieu [184], basant-se també en els treballs inicials de Berry i Harcourt han proposat un mètode per analitzar bàsicament l'efecte físic de la correlació interna. Per a aquest algorisme, el coeficient d'un estat electrònic M donat d'un determinant d'Slater VB K , obtingut a partir d'un determinant d'orbitals moleculars I ve donat per:

$$T_{K,M}^I = \sum_{p^i} (-1)^{p^i} p^i (C_{i_1, k_1}, C_{i_2, k_2} \cdots C_{i_N, k_N}) \quad (3.46)$$

a on i_1, \dots, i_N són els orbitals moleculars en el determinant I , k_1, \dots, k_N són els orbitals atòmics en el determinant K , C són els coeficients de l'expansió LCAO, i p^i és l'operador que permuta els índexs dels orbitals moleculars i , operador que a efectes de facilitat computacional es pot substituir pel corresponent determinant; llavors el coeficient VB per a una funció correlacionada ve donat per:

$$T_{K,M} = \sum_I d_{I,M} \det | C_{i_1, k_1}, C_{i_2, k_2} \cdots C_{i_N, k_N} | \quad (3.47)$$

a on els $d_{I,M}$ són els coeficients de la interacció de configuracions en base a OMs per a l'estat electrònic M .

La diferència fonamental entre el mètode de Hiberty i el de Karafiloglou és que en aquest últim no s'utilitzen les estructures de Rumer per a reagrupar els determinants d'orbitals atòmics. La descomposició de la funció OM-HF i OM-CI es realitza només en termes de coeficients dels determinants d'orbitals

atòmics. Degut a la no-ortogonalitat de les funcions, això impedeix l'anàlisi en termes de probabilitat, però, per altra banda, es pot analitzar la jerarquia dels diferents determinants sense l'esforç computacional que requereix el càlcul dels solapaments entre les diferents estructures. Se'n pot calcular només el coeficient del determinant o dels determinats que interessin, sense haver de calcular tots els altres per a obtenir el pes, tal i com requereix l'equació de Chirgwin-Coulson (eq. 3.34). A més a més, l'ús dels diagrames de Rumer introdueix a priori un aparellament d'orbitals atòmics, i donat que un determinant d'OAs pot estar present en moltes funcions pròpies d'spin, es destrueix l'anàlisi en termes d'estructures instantànies que, com hem vist en l'apartat anterior, són la base per a l'anàlisi dels efectes físics de la correlació electrònica. En aquest carismàtic treball es plantegen les següents hipòtesis:

- La funció monodeterminantal SCF sobrestima:
 - 1-els components idònics de la funció d'ona, especialment les situacions multiidòniques,
 - 2-les situacions en les que dos electrons ocupen el mateix orbital atòmic, encara que l'àtom resti neutre,
 - 3-les situacions amb valors S_z d'spin local baixos, respecte a les situacions locals d' S_z elevat,
 - 4-la hibridació atòmica respecte a les situacions de l'estat fonamental idònic.

La comparació del càlcul HF amb el *full-CI* en base mínima aplicada a N_2 , CO , BH_2 i CH_4 , confirma tres de les hipòtesis anteriors:

- La correlació electrònica no-dinàmica:
 - 1-redueix la fluctuació del nombre d'electrons per àtom,
 - 2-redueix la fluctuació del nombre d'electrons per orbital atòmic,
 - 3-augmenta la fluctuació del moment d'spin per àtom,

sense que hi hagi una tendència clara respecte a la hibridació dels àtoms.

3.3.2.2. LECTURA ORTOGONAL.

Per a presentar la proposta OVB (“Orthogonal Valence Bond”), utilitzarem el típic exemple de la molècula d’hidrogen en base mínima. A una distància donada definim :

$$S = \langle a | b \rangle = \langle b | a \rangle \quad (3.48)$$

(a on **a** i **b** representen orbitals atòmics centrats sobre les posicions nuclears d’un i l’altre àtom respectivament; i a on es compleix que $\langle a | a \rangle = \langle b | b \rangle = 1$), i tenim:

$$\sigma_g = \alpha a + \alpha b \quad (3.49)$$

$$\sigma_u = \beta a - \beta b \quad (3.50)$$

amb $\alpha, \beta > 0$, per conseguir que

$$\langle \sigma_g | \sigma_u \rangle = \langle (\alpha a + \alpha b) | (\beta a - \beta b) \rangle = \quad (3.51a)$$

$$= \alpha\beta \langle a | a \rangle - \alpha\beta \langle b | b \rangle + \alpha\beta \langle a | b \rangle - \alpha\beta \langle b | a \rangle = 0 \quad (3.51b)$$

Com els dos vectors són ortonormals, llavors:

$$\langle \sigma_g | \sigma_g \rangle = 1 = \langle (\alpha a + \alpha b) | (\alpha a + \alpha b) \rangle = \quad (3.52a)$$

$$= \alpha^2 \langle a | a \rangle + \alpha^2 \langle b | b \rangle + 2 \alpha^2 \langle a | b \rangle = \quad (3.52b)$$

$$= 2 \alpha^2 + 2 \alpha^2 S = 2 \alpha^2 (1 + S) \quad (3.52c)$$

anàlogament

$$\langle \sigma_u | \sigma_u \rangle = 1 = \langle (\beta a - \beta b) | (\beta a - \beta b) \rangle = \quad (3.53a)$$

$$= \beta^2 \langle a | a \rangle + \beta^2 \langle b | b \rangle - 2 \beta^2 \langle a | b \rangle = \quad (3.53b)$$

$$= 2 \beta^2 + 2 \beta^2 S = 2 \beta^2 (1 - S) \quad (3.53c)$$

d’on

$$\alpha = \frac{1}{\sqrt{(1 + S)^2}} \quad (3.54)$$

$$\beta = \frac{1}{\sqrt{(1-S)^2}} \quad (3.55)$$

Volem aconseguir dos orbitals ortogonals localitzats (a' , b') sobre cadascun dels àtoms; Si definim

$$a' = \frac{1}{\sqrt{2}} (\sigma_g + \sigma_u) \quad (3.56)$$

$$b' = \frac{1}{\sqrt{2}} (\sigma_g - \sigma_u) \quad (3.57)$$

i utilitzem les relacions 3.49 i 3.50 :

$$a' = \frac{\alpha + \beta}{\sqrt{2}} a + \frac{\alpha - \beta}{\sqrt{2}} b = \frac{\alpha + \beta}{\sqrt{2}} a - \frac{\beta - \alpha}{\sqrt{2}} b \quad (3.58)$$

$$b' = \frac{\alpha - \beta}{\sqrt{2}} a + \frac{\alpha + \beta}{\sqrt{2}} b = -\frac{\beta - \alpha}{\sqrt{2}} a + \frac{\alpha + \beta}{\sqrt{2}} b \quad (3.59)$$

llavors, emprant les equacions 3.54 i 3.55, podem trobar els coeficients m i n dels orbitals atòmics a i b en els orbitals moleculars a' i b' , és a dir:

$$a' = m a - n b \quad (3.60)$$

$$b' = -n a + m b \quad (3.61)$$

i llavors

$$m = \frac{\alpha + \beta}{\sqrt{2}} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\frac{1}{\sqrt{2(1+S)}} + \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}} \right] = \frac{1}{2} \left[\frac{1}{\sqrt{1+S}} + \frac{1}{\sqrt{1-S}} \right] = \quad (3.62a)$$

$$= \frac{1}{2} \left[\frac{1}{\sqrt{1-S}} + \frac{1}{\sqrt{1+S}} \right] \quad (3.62b)$$

$$n = \frac{\beta - \alpha}{\sqrt{2}} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\frac{1}{\sqrt{2(1-S)}} - \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}} \right] = \quad (3.63a)$$

$$= \frac{1}{2} \left[\frac{1}{\sqrt{1-S}} - \frac{1}{\sqrt{1+S}} \right] \quad (3.63b)$$

comparant les equacions 3.62a i 3.63b, i tenint en compte que $S > 0$, es dedueix que

$$m > n \quad (3.64)$$

i a més a més com $(1-S) < (1+S)$, llavors

$$\frac{1}{1-S} > \frac{1}{1+S} \quad (3.65)$$

d'aquí que

$$m, n > 0 \quad (3.66)$$

i per tant queda demostrat que la suma i diferència normalitzades (eqs. 3.56 o 3.57) proporcionen dos orbitals moleculars localitzats sobre cada àtom, i tant més localitzats quan més petit sigui el valor del solapament entre els orbitals atòmics, S (òbviamt a distància infinita $m=1$ i $n=0$).

En aquest punt queda per demostrar que a' i b' formen un conjunt d'orbitals ortonormals. Hem de comprovar que

$$\langle a' | a' \rangle = 1 = \langle (m a - n b) | (m a - n b) \rangle = \quad (3.67a)$$

$$= m^2 \langle a | a \rangle + n^2 \langle b | b \rangle - 2 m n \langle a | b \rangle = \quad (3.67b)$$

$$= m^2 + n^2 - 2 m n S \quad (3.67c)$$

$$\langle b' | b' \rangle = 1 = n^2 + m^2 - 2 m n S \quad (3.68)$$

$$\langle a' | b' \rangle = 0 = \langle (m a - n b) | (-n a + m b) \rangle = \quad (3.69a)$$

$$= -m n \langle a | a \rangle - n m \langle b | b \rangle + m^2 \langle a | b \rangle + n^2 \langle b | a \rangle = \quad (3.69b)$$

$$= -2 m n + (m^2 + n^2) S \quad (3.69c)$$

buscant els termes necessaris

$$m^2 = \frac{1}{4} \left[\frac{1}{\sqrt{1+S}} + \frac{1}{\sqrt{1-S}} \right]^2 = \frac{1}{4} \left[\frac{1}{1+S} + \frac{1}{1-S} + \frac{2}{\sqrt{1+S}\sqrt{1-S}} \right] = \quad (3.70a)$$

$$= \frac{1}{4} \left[\frac{1-S+1+S}{1-S^2} + \frac{2}{\sqrt{1-S^2}} \right] = \frac{1}{2} \left[\frac{1}{1-S^2} + \frac{1}{\sqrt{1-S^2}} \right] \quad (3.70b)$$

anàlogament

$$n^2 = \frac{1}{4} \left[\frac{1}{\sqrt{1-S}} - \frac{1}{\sqrt{1+S}} \right]^2 = \frac{1}{4} \left[\frac{1}{1-S} + \frac{1}{1+S} - \frac{2}{\sqrt{1+S}\sqrt{1-S}} \right] = \quad (3.71a)$$

$$= \frac{1}{4} \left[\frac{1+S+1-S}{1-S^2} - \frac{2}{\sqrt{1-S^2}} \right] = \frac{1}{2} \left[\frac{1}{1-S^2} - \frac{1}{\sqrt{1-S^2}} \right] \quad (3.71b)$$

d'aquí que

$$m^2 + n^2 = \frac{1}{2} \left[\frac{1}{1-S^2} + \frac{1}{\sqrt{1-S^2}} \right] + \frac{1}{2} \left[\frac{1}{1-S^2} - \frac{1}{\sqrt{1-S^2}} \right] = \quad (3.72a)$$

$$= \frac{1}{1-S^2} \quad (3.72b)$$

Per altra banda

$$2mn = 2 \left[\frac{1}{2} \left(\frac{1}{\sqrt{1-S}} + \frac{1}{\sqrt{1+S}} \right) \cdot \left(\frac{1}{\sqrt{1-S}} - \frac{1}{\sqrt{1+S}} \right) \right] = \quad (3.73a)$$

$$= \frac{1}{2} \left[\frac{1}{(\sqrt{1-S})^2} - \frac{1}{(\sqrt{1+S})^2} \right] = \quad (3.73b)$$

$$= \frac{1}{2} \left[\frac{1}{1-S} + \frac{1}{1+S} \right] = \frac{1}{2} \left[\frac{1+S(1-S)}{1-S^2} \right] = \quad (3.73c)$$

$$= \frac{1}{2} \frac{2S}{1-S^2} = \frac{S}{1-S^2} \quad (3.73d)$$

Llavors, utilitzant les relacions 3.72 i 3.73 i substituint a 3.67, 3.68 i 3.69, en resulta

$$\langle a' | a' \rangle = \langle b' | b' \rangle = \left(\frac{1}{1-S^2} \right) - \left(\frac{S}{1-S^2} \right) S = \frac{1-S^2}{1-S^2} = 1 \quad (3.74)$$

$$\langle a' | b' \rangle = - \left(\frac{S}{1-S^2} \right) + \left(\frac{1}{1-S^2} \right) S = 0 \quad (3.75)$$

i per tant podem dir que amb les expressions 3.56 i 3.57 aconseguim trobar dos orbitals atòmics ortogonals del tipus de la figura 2.1.b. Com, en les equacions 3.60 i 3.61, el coeficient n (la cua d'ortogonalització) no és zero, i donat que a' i b'

tenen una expansió similar (una CLOA) a la dels orbitals σ_g i σ_u de les equacions 3.49 i 3.50, a partir d'aquí als OAOs els anomenarem també Orbitals Moleculars Quasi Atòmics, o en anglés "Nearly Atomic Molecular Orbitals", que abreviat escriurem NAMOs.

Un cop obtinguts els NAMOs es pot construir la funció d'ona OM-CI com a una combinació lineal d'orbitals d'Slater escrits en base a aquests NAMOs:

$$\Psi = C'_N |a' \bar{b}'| + C'_N |b' \bar{a}'| + C'_I |a' \bar{a}'| + C'_I |b' \bar{b}'| \quad (3.76)$$

o bé

$$\Psi = C'_N \Psi'_N + C'_I \Psi'_I \quad (3.77)$$

amb

$$\Psi'_N = |a' \bar{b}'| + |b' \bar{a}'| \quad (3.78)$$

$$\Psi'_I = |a' \bar{a}'| + |b' \bar{b}'| \quad (3.79)$$

Donades les relacions 3.74 i 3.75, és a dir, com a' i b' són ortonormals, i tenint presents les regles de solapament entre determinants d'Slater en base a funcions monoelectròniques ortogonals (Pàgs. 93-94 de [188]):

$$\langle K | L \rangle = \langle \chi_i \chi_j | \chi_k \chi_l \rangle = \langle ij | kl \rangle = \delta_{ik} \delta_{jl} - \delta_{il} \delta_{jk} \quad (3.80)$$

llavors

$$\langle |a' \bar{b}'| | |a' \bar{b}'| \rangle = \langle |b' \bar{a}'| | |b' \bar{a}'| \rangle = 1 \quad (3.81)$$

$$\langle |a' \bar{b}'| | |b' \bar{a}'| \rangle = \langle |b' \bar{a}'| | |a' \bar{b}'| \rangle = 0 \quad (3.82)$$

$$\langle |a' \bar{a}'| | |a' \bar{a}'| \rangle = \langle |b' \bar{b}'| | |b' \bar{b}'| \rangle = 1 \quad (3.83)$$

$$\langle |a' \bar{a}'| | |b' \bar{b}'| \rangle = \langle |b' \bar{b}'| | |a' \bar{a}'| \rangle = 0 \quad (3.84)$$

i per tant

$$\langle \Psi'_N | \Psi'_N \rangle = \langle \{ |a' \bar{b}'| + |b' \bar{a}'| \} | \{ |a' \bar{b}'| + |b' \bar{a}'| \} \rangle = \quad (3.85a)$$

$$= \langle a' \bar{b}' | a' \bar{b}' \rangle + \langle a' \bar{b}' | b' \bar{a}' \rangle + \quad (3.85b)$$

$$+ \langle b' \bar{a}' | a' \bar{b}' \rangle + \langle b' \bar{a}' | b' \bar{a}' \rangle = \quad (3.85c)$$

$$= 2$$

de la mateixa forma

$$\langle \Psi'_I | \Psi'_I \rangle = \langle \{ |a' \bar{a}'| + |b' \bar{b}'| \} | \{ |a' \bar{a}'| + |b' \bar{b}'| \} \rangle = \quad (3.86a)$$

$$= \langle a' \bar{a}' | a' \bar{a}' \rangle + \langle a' \bar{a}' | b' \bar{b}' \rangle + \quad (3.86b)$$

$$+ \langle b' \bar{b}' | a' \bar{a}' \rangle + \langle b' \bar{b}' | b' \bar{b}' \rangle = \quad (3.86c)$$

$$= 2$$

i el que és més important

$$\langle \Psi'_N | \Psi'_I \rangle = \langle \{ |a' \bar{b}'| + |b' \bar{a}'| \} | \{ |a' \bar{a}'| + |b' \bar{b}'| \} \rangle = \quad (3.87a)$$

$$= \langle a' \bar{b}' | a' \bar{a}' \rangle + \langle a' \bar{b}' | b' \bar{b}' \rangle + \quad (3.87b)$$

$$+ \langle b' \bar{a}' | a' \bar{a}' \rangle + \langle b' \bar{a}' | b' \bar{b}' \rangle = \quad (3.87c)$$

$$= 0$$

llavors, en primer lloc, donat que els diferents determinants són ortonormals entre sí (eqs. 3.81 a 3.84), podem emprar els programes de càlcul OM-CI habituals per a determinar els coeficients C'_N i C'_I dels determinants neutres o iònics, però també, en segon lloc, podem donar el pes d'un determinant com el seu coeficient al quadrat, ja que els elements són disjunts, i tenint en compte les relacions 3.85 a 3.87 podem escriure

$$\langle \Psi | \Psi \rangle = \langle C'_N \Psi'_N + C'_I \Psi'_I | C'_N \Psi'_N + C'_I \Psi'_I \rangle = \quad (3.88a)$$

$$= C'^2_N \langle \Psi'_N | \Psi'_N \rangle + C'^2_I \langle \Psi'_I | \Psi'_I \rangle + 2 C'_N C'_I \langle \Psi'_N | \Psi'_I \rangle = \quad (3.88b)$$

$$= 2 C'^2_N + 2 C'^2_I = 1 \quad (3.88c)$$

d'aquí que el pes de cada estructura vindrà donat per

$$W'_N = 2 C'^2_N \quad (3.89)$$

$$W'_I = 2 C'^2_I \quad (3.90)$$

sense haver de fer un repartiment "a la Mulliken" com en el cas de la lectura VB no-ortogonal. Per a aquest cas, la funció escrita en base a orbitals atòmics no deslocalitzats serà

$$\Psi = C_N |a\bar{b}| + C_N |b\bar{a}| + C_I |a\bar{a}| + C_I |b\bar{b}| \quad (3.91)$$

o bé

$$\Psi = C_N \Psi_N + C_I \Psi_I \quad (3.92)$$

amb

$$\Psi_N = |a\bar{b}| + |b\bar{a}| \quad (3.93)$$

$$\Psi_I = |a\bar{a}| + |b\bar{b}| \quad (3.94)$$

i com

$$\langle a|a \rangle = \langle a|\bar{a} \rangle = \langle \bar{a}|\bar{a} \rangle = \langle \bar{b}|\bar{b} \rangle = 1 \quad (3.95)$$

$$\langle a|\bar{b} \rangle = \langle b|\bar{a} \rangle = \langle a|\bar{a} \rangle = \langle b|\bar{b} \rangle = 0 \quad (3.96)$$

$$\langle a|b \rangle = \langle b|a \rangle = S \quad (3.97)$$

llavors

$$\langle \Psi_N | \Psi_N \rangle = \langle \{ |a\bar{b}| + |b\bar{a}| \} | \{ |a\bar{b}| + |b\bar{a}| \} \rangle = \quad (3.98a)$$

$$= \langle a\bar{b} | a\bar{b} \rangle + \langle a\bar{b} | b\bar{a} \rangle + \langle b\bar{a} | a\bar{b} \rangle + \langle b\bar{a} | b\bar{a} \rangle = \quad (3.98b)$$

$$= \langle a|a \rangle \langle \bar{b}|\bar{b} \rangle + \langle a|b \rangle \langle \bar{b}|\bar{a} \rangle + \langle b|a \rangle \langle \bar{a}|\bar{b} \rangle + \langle b|b \rangle \langle \bar{a}|\bar{a} \rangle = \quad (3.98c)$$

$$= 1 \cdot 1 + S \cdot S + S \cdot S + 1 \cdot 1 \quad (3.98d)$$

$$= 2 + 2S^2 = 2(1 + S^2) \quad (3.98e)$$

igualment

$$\langle \Psi_I | \Psi_I \rangle = \langle \{ |a\bar{a}| + |b\bar{b}| \} | \{ |a\bar{a}| + |b\bar{b}| \} \rangle = \quad (3.99a)$$

$$= \langle a\bar{a} | a\bar{a} \rangle + \langle a\bar{a} | b\bar{b} \rangle +$$

$$+ \langle b \bar{b} | a \bar{a} \rangle + \langle b \bar{b} | b \bar{b} \rangle = \quad (3.99b)$$

$$= \langle a | a \rangle \langle \bar{a} | \bar{a} \rangle + \langle a | b \rangle \langle \bar{a} | \bar{b} \rangle + \quad (3.99c)$$

$$+ \langle b | a \rangle \langle \bar{b} | \bar{a} \rangle + \langle b | b \rangle \langle \bar{b} | \bar{b} \rangle = \quad (3.99d)$$

$$= 1 \cdot 1 + S \cdot S + S \cdot S + 1 \cdot 1 = \quad (3.99e)$$

$$= 2 + 2S^2 = 2(1 + S^2)$$

però, a diferència del cas anterior, l'ortogonal,

$$\langle \Psi_N | \Psi_I \rangle = \langle (|a \bar{b}\rangle + |b \bar{a}\rangle) | (|a \bar{a}\rangle + |b \bar{b}\rangle) \rangle = \quad (3.100a)$$

$$= \langle a \bar{b} | a \bar{a} \rangle + \langle a \bar{b} | b \bar{b} \rangle + \quad (3.100b)$$

$$+ \langle b \bar{a} | a \bar{a} \rangle + \langle b \bar{a} | b \bar{b} \rangle = \quad (3.100c)$$

$$= \langle a | a \rangle \langle \bar{b} | \bar{a} \rangle + \langle a | b \rangle \langle \bar{b} | \bar{b} \rangle + \quad (3.100d)$$

$$+ \langle b | a \rangle \langle \bar{a} | \bar{a} \rangle + \langle b | b \rangle \langle \bar{a} | \bar{b} \rangle = \quad (3.100e)$$

$$= 1 \cdot S + S \cdot 1 + S \cdot 1 + 1 \cdot S =$$

$$= 4S$$

amb el que

$$\langle \Psi | \Psi \rangle = \langle C_N \Psi_N + C_I \Psi_I | C_N \Psi_N + C_I \Psi_I \rangle = \quad (3.101a)$$

$$= C_N^2 \langle \Psi_N | \Psi_N \rangle + C_I^2 \langle \Psi_I | \Psi_I \rangle + 2C_N C_I \langle \Psi_N | \Psi_I \rangle = \quad (3.101b)$$

$$= 2(1 + S^2)C_N^2 + 2(1 + S^2)C_I^2 + 2C_N C_I 4S \quad (3.101c)$$

i per tant si hom vol expressar els pesos de les estructures cal associar la meitat del tercer terme de l'equació 3.101c a cada pes, és a dir,

$$W_N = 2(1 + S^2)C_N^2 + 4SC_N C_I \quad (3.102)$$

$$W_I = 2(1 + S^2)C_I^2 + 4SC_N C_I \quad (3.103)$$

per a que

$$W_N + W_I = 1 \quad (3.104)$$

Òbviament els coeficients de les estructures neutres i idòniques escrites en base a OAs estrictes o a NAMOs estan relacionats. Cercarem a continuació aquesta relació.

Partirem de les expressions 3.77 i 3.92; les definicions de funció neutra i iònica (eqs. 3.78, 3.79 i 3.93, 3.94) les reescriurem separant la part d'espai i la d'spin, per exemple per a l'equació 3.93

$$\Psi_N = |a\bar{b}| + |b\bar{a}| = \quad (3.105a)$$

$$= [a(1)b(2) + b(1)a(2)] [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)] \quad (3.105b)$$

i a partir d'aquí utilitzarem només la part d'espai per a la demostració, i substituïrem la referència a l'electró 1 i 2 en l'equació 3.105 (i equivalents) per un subíndex:

$$\Psi_N \equiv a_1 b_2 + b_1 a_2 \quad (3.106)$$

llavors la definició del NAMO a' o b' ocupat per l'electró j esdevindrà:

$$a'_j = m a_j - n b_j \quad (3.107)$$

$$b'_j = -n a_j + m b_j \quad (3.108)$$

mantenint $m > n > 0$. Ara podem substituir en l'equació de partida les equacions 3.107 i 3.108

$$\Psi = C'_N \Psi'_N + C'_I \Psi'_I = \quad (3.109a)$$

$$= C'_N (a'_1 b'_2 + b'_1 a'_2) + C'_I (a'_1 a'_2 + b'_1 b'_2) = \quad (3.109b)$$

$$= C'_N [(m a_1 - n b_1) (-n a_2 + m b_2) + (-n a_1 + m b_1) (m a_2 - n b_2)] + \quad (3.109c)$$

$$+ C'_I [(m a_1 - n b_1) (m a_2 - n b_2) + (-n a_1 + m b_1) (-n a_2 + m b_2)] =$$

$$= C'_N \{ [-m n a_1 a_2 + m^2 a_1 b_2 + n^2 b_1 a_2 - m n b_1 b_2] +$$

$$+ [-m n a_1 a_2 + n^2 a_1 b_2 + m^2 b_1 a_2 - m n b_1 b_2] \} +$$

$$+ C'_I \{ [m^2 a_1 a_2 - m n a_1 b_2 - m n b_1 a_2 + n^2 b_1 b_2] +$$

$$+ [n^2 a_1 a_2 - m n a_1 b_2 - m n b_1 a_2 + m^2 b_1 b_2] \} = \quad (3.109d)$$

$$= C'_N \{ -2 m n a_1 a_2 + (m^2 + n^2) a_1 b_2 + (m^2 + n^2) b_1 a_2 - 2 m n b_1 b_2 \} +$$

$$+ C'_I \{ (m^2 + n^2) a_1 a_2 - 2 m n a_1 b_2 - 2 m n b_1 a_2 + (m^2 + n^2) b_1 b_2 \} = \quad (3.109e)$$

$$= [(m^2 + n^2) C'_N - 2 m n C'_I] (a_1 b_2 + b_1 a_2) +$$

$$+ [(m^2 + n^2) C'_I - 2 m n C'_N] (a_1 a_2 + b_1 b_2) \quad (3.109f)$$

de manera que trobem

$$C_N = (m^2 + n^2) C'_N - 2 m n C'_I \quad (3.110)$$

$$C_I = (m^2 + n^2) C'_I - 2 m n C'_N \quad (3.111)$$

o bé, utilitzant les equacions 3.72 i 3.73

$$C_N = \frac{1}{1-S^2} C'_N - \frac{S}{1-S^2} C'_I \quad (3.112)$$

$$C_I = \frac{1}{1-S^2} C'_I - \frac{S}{1-S^2} C'_N \quad (3.113)$$

D'aquí que coneguts S (o m i n), C'_N i C'_I sigui possible conèixer els coeficients en l'expansió no-OVB, i per tant, conèixer els pesos que cada lectura VB proporciona pel cas de la molècula d'hidrogen en base mínima (utilitzant les expressions 3.89 i 3.90 pel cas OVB i les equacions 3.102 i 3.103 pel cas no-OVB).

A efectes de veure quina relació existeix entre les dues metodologies presentem els resultats numèrics a diferents distàncies per a ambdues lectures VB de la funció *full-CI* en base mínima per a la molècula d'hidrogen (veure Taula 3.3 a on s'han expressat els pesos en tant per cent). Clarament es pot observar que els NAMOs són tant més OAs no deslocalitzats (veure els valors de m i n en la taula) quan més s'allarga la distància de separació entre els dos àtoms; per altra banda, també es posa en evidència que els pesos OVB de les estructures iòniques són molt més grans que els corresponents pel cas no-ortogonal, però cal ressaltar que, tot i essent un valor petit, a una distància d'una unitat atòmica s'observa que el pes no-OVB de les estructures iòniques esdevé negatiu ! (i per tant superior al 100% el de les neutres!), la qual cosa no té cap mena de significat físic.

L'ampliació de la lectura OVB a sistemes amb enllaços múltiples, o sistemes heteronuclears, diatòmics o poliatòmics, la deixem pel següent apartat, doncs el tractament és equivalent.

Taula 3.3. Lectures OVb (primes) i no-OVb per al H₂ en base mínima (*full*-CI). Distància en u.a.

d	S	m	n	C' _N	C' _I	C _N	C _I	W' _N	W' _I	W _N	W _I
1,0	0,858	1,694	0,960	0,538	0,459	0,545	-0,008	57,824	42,176	101,478	-1,480
1,4	0,752	1,382	0,626	0,552	0,442	0,507	0,060	61,004	38,996	89,649	10,349
1,5	0,724	1,333	0,572	0,557	0,436	0,506	0,070	61,940	38,060	88,300	11,700
1,6	0,693	1,291	0,523	0,561	0,430	0,507	0,077	62,946	37,054	86,996	12,626
1,8	0,640	1,224	0,443	0,571	0,417	0,514	0,088	65,149	34,851	86,194	13,808
2,0	0,585	1,173	0,379	0,581	0,402	0,526	0,095	67,609	32,392	85,938	14,062
3,0	0,346	1,049	0,187	0,642	0,296	0,613	0,084	82,483	17,517	91,321	8,677
4,0	0,185	1,013	0,095	0,686	0,170	0,678	0,045	94,207	5,793	97,338	2,659
5,0	0,090	1,003	0,045	0,702	0,083	0,700	0,021	98,612	1,388	99,399	0,600
6,0	0,039	1,001	0,020	0,706	0,038	0,706	0,010	99,713	0,287	99,867	0,134
8,0	0,006	1,000	0,003	0,707	0,007	0,707	0,003	99,991	0,009	99,994	0,005
10,0	0,001	1,000	0,000	0,707	0,001	0,707	0,001	100,000	0,000	100,000	0,000

3.3.3. BASE EXTESA.

3.3.3.1. LECTURA NO-ORTOGONAL.

Hiberty i col.laboradors [211] han estat els únics en tractar la descomposició d'una funció OM-CI en base extesa en funcions VB no-ortogonals. Ells apunten que, bàsicament, el problema d'una base extesa es troba de fet en que hi ha un nombre massa gran d'orbitals atòmics comparat amb el nombre d'electrons. En una veritable funció VB, cada orbital atòmic suporta un electró, amb l'excepció dels parells lliures i de les càrregues positives. A l'anar d'una base mínima a una extesa es doblen, com a mínim, els nombre d'orbitals atòmics mentre que el nombre d'electrons resta constant.

Aquests autors apunten que una solució atractiva seria definir un orbital atòmic com la suma de la seva part interna i externa, però constaten que aquesta definició és impossible car la relació part interna/externa d'un orbital atòmic difereix d'un orbital molecular a un altre (com es pot veure examinant uns orbitals moleculars en base extesa). Llavors, sembla que l'única solució sigui

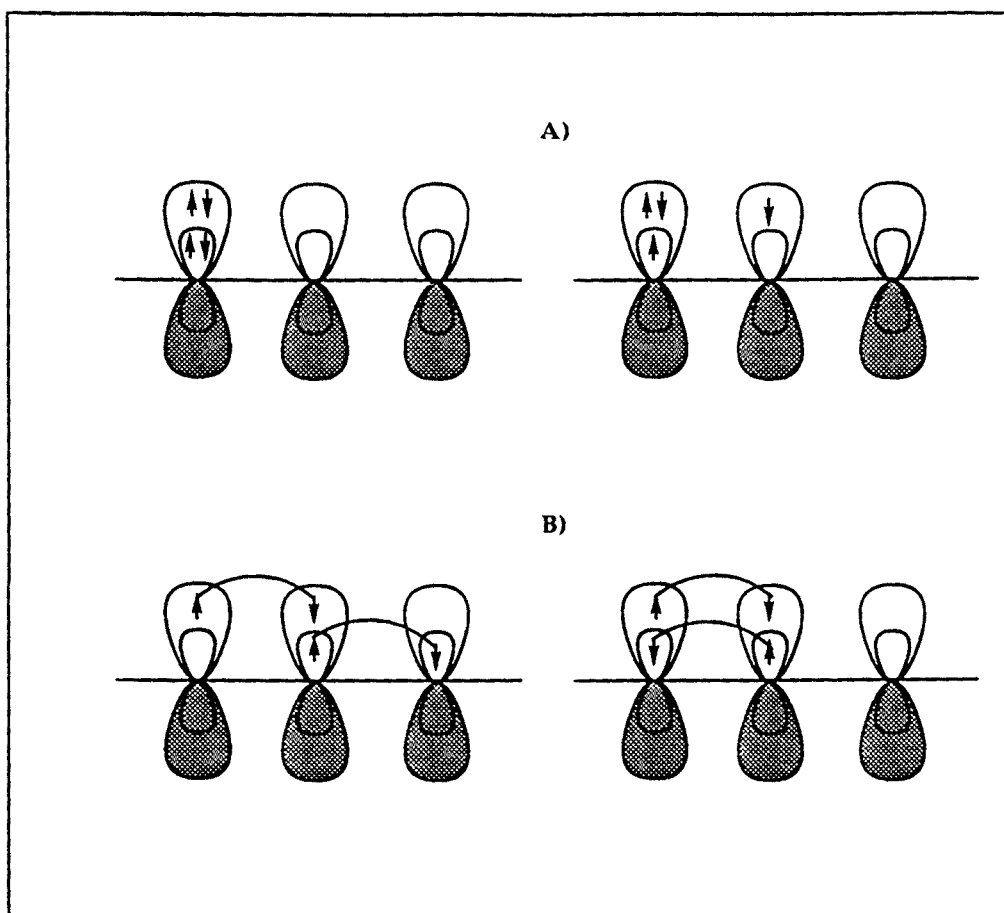


Figura 3.2. Estructures ininterpretables que apareixen en l'ús de bases exteses i una lectura no-ortogonal per a l'exemple dels sistemes tipus 1,3-dipols (esquema extret de la ref. [211]).

considerar les components interna i externa de cada orbital atòmic de valència com dos orbitals atòmics independents, i construir una base d'estructures VB amb aquesta gran base d'orbitals atòmics.

Aquesta interpretació presenta una gran dificultat, ja que apareixen estructures que són impossibles d'interpretar en termes d'enllaç químic. Bàsicament són dos tipus d'estructures. Aquelles representades en la Figura 3.2.A amb dos electrons del mateix spin situats en regions properes en l'espai (i que per tant violen el Principi de Pauli), i aquelles representades en la Figura 3.2.B en les que els electrons estan acoblats d'una manera estranya, fent impossible la connexió entre estructures i enllaç químic. Cal afegir que les primeres tenen un pes menyspreable en la funció d'ona, com era d'esperar, però les segones representen normalment un 25% del total i per tant no poden ser

negligides. De totes maneres, els resultats de Hiberty i col.laboradors indiquen que sembla que no hi hagi discrepàncies significatives (en la majoria de casos) entre els pesos obtesos en base mínima o extesa, al menys en quant a la jerarquia de les diferents estructures.

3.3.3.2. LECTURA ORTOGONAL.

La partició entre correlació no-dinàmica i dinàmica va semblar durant molt temps obsoleta. La causa cal cercar-la en el fet que l'ús de bases no-mínimes feia difícil la separació entre els orbitals moleculars de valència i els virtuals no de valència. No obstant, la generalització dels càlculs MCSCF van canviar la situació.

Els càlculs MCSCF preserven totalment els orbitals moleculars ocupats en el càlcul SCF i realitzen, essencialment, una transformació unitària entre els orbitals moleculars virtuals optimitzant l'efecte de la interacció de configuracions [175]. En concret, els càlculs MCSCF, que inclouen com a espai actiu tota la capa de valència, dit altrament, els càlculs CASSCF donat que introdueixen totes les excitacions dins la capa de valència en una funció d'ona multiconfiguracional variacional, proporcionen en principi un espai d'orbitals moleculars optimitzats i de definició única. Constitueixen el pas mínim per a obtenir la dissociació correcta de la molècula en els seus àtoms constituents en l'estat fonamental. Per tot això es pot afirmar que els càlculs CASSCF de valència proporcionen el millor espai de valència per a la descripció correcta de l'estat fonamental, és a dir, es tracten els efectes de la correlació no-dinàmica o interna de la millor manera possible, i, per tant, donen un bon suport a la partició entre correlació no-dinàmica i dinàmica feta per Sinanoglu [234].

Si el nostre objectiu és analitzar la correlació interna d'un sistema molecular que es descriu a partir d'una base de funcions monoelectròniques extesa, sembla que el millor que podem fer és partir de la funció CASSCF de valència. La nostra proposta OVB consisteix en realitzar una transformació unitària dels orbitals moleculars de valència provinents d'un càlcul CASSCF realitzat en base no-mínima per a obtenir un conjunt d'orbitals moleculars localitzats quasi-atòmics (els NAMOs).

Per a un enllaç simple homonuclear, el cas de l'H₂ per exemple, és possible efectuar la mateixa transformació que hem realitzat unes pàgines més amunt pel cas de la molècula d'hidrogen en base mínima. En aquest cas però partirem de la funció CASSCF amb els orbitals σ_g i σ_u com a orbitals actius. Per a il·lustrar-ho, comprovarem mitjançant resultats numèrics les característiques dels orbitals localitzats per la transformació:

$$a' = \frac{1}{\sqrt{2}} (\sigma_g + \sigma_u) \quad (3.114)$$

$$b' = \frac{1}{\sqrt{2}} (\sigma_g - \sigma_u) \quad (3.115)$$

a on prendrem una base de qualitat doble- ζ :

$$|\sigma_g\rangle = c_1 |a_1\rangle + c_2 |a_2\rangle + c_1 |b_1\rangle + c_2 |b_2\rangle \quad (3.116)$$

$$|\sigma_u\rangle = d_1 |a_1\rangle + d_2 |a_2\rangle - d_1 |b_1\rangle - d_2 |b_2\rangle \quad (3.117)$$

amb $c_1, c_2, d_1, d_2 > 0$. Llavors, utilitzant les quatre equacions anteriors tindrem

$$a' = \frac{1}{\sqrt{2}} [(c_1+d_1)a_1 + (c_2+d_2)a_2 + (c_1-d_1)b_1 + (c_2-d_2)b_2] \quad (3.118)$$

$$b' = \frac{1}{\sqrt{2}} [(c_1-d_1)a_1 + (c_2-d_2)a_2 + (c_1+d_1)b_1 + (c_2+d_2)b_2] \quad (3.119)$$

En aquesta base i a distància experimental, els coeficients de l'expansió CLOA per als orbitals de valència són aproximadament $c_1=0.42$, $c_2=0.17$, $d_1=0.99$, i $d_2=0.27$, i donat que

$$|c_1+d_1| > |c_1-d_1| \quad (3.120)$$

$$|c_2+d_2| > |c_2-d_2| \quad (3.121)$$

amb el que es comprova que els orbitals a' i b' són localitzats, i donat que

$$(c_1+d_1), (c_2+d_2) > 0 \quad (3.122)$$

$$(c_1-d_1), (c_2-d_2) < 0 \quad (3.123)$$

hom observa (recordant l'esquema de la Figura 2.1) que els orbitals a' i b' són ortogonals. La reconstrucció de la funció OM-IC amb aquests nous orbitals a' i b'

$$\Psi = C'_N |a' \bar{b}'| + C'_N |b' \bar{a}'| + C'_I |a' \bar{a}'| + C'_I |b' \bar{b}'| \quad (3.124)$$

proporciona $C'_N = 0.553$ i $C'_I = 0.441$, amb el que es constata per una banda que la suma de coeficients al quadrat és la unitat, i per l'altra (si hom compara aquests resultats amb els corresponents en la Taula 3.3) com els coeficients de les estructures neutres i idòniques no esdevenen molt diferents amb el canvi de base, respecte a l'espai isomorf a la base mínima, com era desitjable.

Aquesta transformació unitària dels orbitals d'enllaç es pot dur a terme sempre que l'espai de valència estigui compost per orbitals moleculars pertanyents a diferents representacions del grup de simetria de la molècula. Per exemple, per a la molècula de nitrogen l'espai de valència mínim que assegura la dissociació correcta està compost pels orbitals moleculars doblement ocupats σ_g , π_g^x i π_g^y i pels virtuals σ_u , π_u^x i π_u^y , llavors els NAMOs s'obtidran mitjançant les sis transformacions següents:

$$z_a = \frac{1}{\sqrt{2}} (\sigma_g + \sigma_u) \quad (3.125)$$

$$z_b = \frac{1}{\sqrt{2}} (\sigma_g - \sigma_u) \quad (3.126)$$

$$x_a = \frac{1}{\sqrt{2}} (\pi_g^x + \pi_u^x) \quad (3.127)$$

$$x_b = \frac{1}{\sqrt{2}} (\pi_g^x - \pi_u^x) \quad (3.128)$$

$$y_a = \frac{1}{\sqrt{2}} (\pi_g^y + \pi_u^y) \quad (3.129)$$

$$y_b = \frac{1}{\sqrt{2}} (\pi_g^y - \pi_u^y) \quad (3.130)$$

Malauradament, aquesta senzilla transformació dels orbitals de valència en orbitals quasi-atòmics només és possible en un nombre ben reduït de casos. En general, l'espai actiu està compost d'orbitals moleculars de la mateixa

simetria, i la transformació anterior no es pot realitzar.

En alguns casos, no obstant, és possible realitzar aquesta transformació si prèviament hom localitza els enllaços i antienllaços del sistema, mitjançant, per exemple, per la tècnica de Boys [250]. Llavors per a cada parella orbital enllaçant-orbital antienllaçant (σ - σ^* , o equivalents) és possible obtenir els NAMOs:

$$\begin{pmatrix} a' \\ b' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{-1}{\sqrt{2}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \sigma \\ \sigma^* \end{pmatrix} \quad (3.131)$$

(Aquesta tècnica ha estat utilitzada per Trinquier i col.laboradors [251,252]).

Desgraciadament, el procés de localització seguit de suma i diferència dels orbitals d'enllaç no és possible, en primer lloc, en sistemes a on ells enllaços no són localitzables (com per exemple en els clusters metàl.lics) i tampoc és factible quan el sistema és heteronuclear, doncs lògicament la suma i diferència dels orbitals ha d'estar ponderada d'alguna manera per tenir cura del caràcter diferent dels àtoms implicats.

La solució aplicable a tots els casos anteriors passa per la projecció dels orbitals atòmics (o dels fragments) autoconsistents sobre l'espai de valència. Anem a considerar-la.

Sigui un conjunt $\{\phi_i\}$ de N orbitals moleculars per a un sistema, dels quals N_v són orbitals de valència (que en general serà un espai isomorf a la base mínima). Cada orbital molecular, s'expressa com una combinació lineal de les N funcions de base $\{\chi_p\}$:

$$|\phi_i\rangle = \sum_p^N c_{pi} |\chi_p\rangle \quad (3.132)$$

amb

$$\langle \phi_i | \phi_j \rangle = \delta_{ij} \quad (3.133)$$

$$\langle \chi_p | \chi_q \rangle = S_{pq} \quad (3.134)$$

Per altra banda, anomenarem $\{A_j\}$ al conjunt dels N_v orbitals atòmics obtinguts mitjançant càlculs SCF en la base extesa atòmica. Cada orbital atòmic A_j el podem reescriure com una combinació lineal de les funcions de base χ_p en la base total molecular, és a dir,

$$| A_j \rangle = \sum_p^N a_{pj} | \chi_p \rangle \quad (3.135)$$

a on els a_{pj} són elements de la matriu rectangular A de dimensió $(N \times N_v)$.

El producte escalar de dos orbitals atòmics escrits en la base extesa vindrà donat (utilitzant les equacions 3.134 i 3.135) per :

$$\langle A_j | A_i \rangle = \sum_p^N \sum_q^N a_{pi}^* \langle \chi_p | \cdot a_{qj} | \chi_q \rangle = \quad (3.136a)$$

$$= \sum_p^N \sum_q^N a_{iq}^T \langle \chi_p | \chi_q \rangle a_{qj} = \quad (3.136b)$$

$$= \sum_p^N \sum_q^N a_{iq}^T S_{pq} a_{qj} = \quad (3.136c)$$

$$= (A^T S A)_{ij} \quad (3.136d)$$

que en notació matricial podem escriure com:

$$s = A^T S A \quad (3.137)$$

Per als nostres propòsits és necessari que la matriu s sigui simètrica i definida positiva. Per a demostrar-ho partirem del fet conegut que la matriu de solapament entre les funcions de base, S , és simètrica i definida positiva:

$$s = A^T S A = A^T (S^{1/2} S^{1/2}) A = \quad (3.138a)$$

$$= (A^T S^{1/2})(S^{1/2} A) = (A S^{1/2})^T (S^{1/2} A) = \quad (3.138b)$$

$$= R^T R \quad (3.138c)$$

com tota matriu arbitrària de dimensió ($m \times n$) que es pot escriure com el producte d'una matriu per la seva trasposta és simètrica, és a dir, $s^T = s$, ja que

$$s^T = (R^T R)^T = R^T (R^T)^T = R^T R = s \quad (3.139)$$

llavors la matriu s és simètrica. A més a més, la matriu s es definida positiva:

$$x^T S x \geq 0 \quad (3.140)$$

ja que

$$x^T S x = x^T (R^T R) x = (R x)^T (R x) = y^T y = \sum_i y_i^2 \geq 0 \quad (3.141)$$

Amb aquestes condicions és possible realitzar la descomposició de Löwdin

$$s = s^{1/2} s^{1/2} \quad (3.142)$$

per tant

$$s^{1/2} s^{1/2} = A^T S A \quad (3.143)$$

$$1 = s^{-1/2} A^T S A s^{-1/2} = (A s^{-1/2})^T S (A s^{-1/2}) = (A^\perp)^T S (A^\perp) \quad (3.144)$$

i donat que els vectors propis que diagonalitzen una matriu simètrica són ortogonals:

$$\langle A_i^\perp | A_j^\perp \rangle = \delta_{ij} \quad (3.145)$$

amb

$$A^\perp = A s^{-1/2} \quad (3.146)$$

Per tant si projectem els OAs ortogonals sobre l'espai de valència, obtindrem un conjunt de N_v orbitals moleculars localitzats

$$|N_j\rangle = \hat{P} |A_j^\perp\rangle = \sum_{i=1}^{N_v} |\phi_i\rangle \langle \phi_i | |A_j^\perp\rangle \quad (3.147)$$

Desenvolupant l'expressió 3.147:

$$|N_j\rangle = \sum_{i=1}^{N_v} \left(\sum_p^N c_{pi} |\chi_p\rangle \right) \left(\sum_q^N c_{qi}^* \langle \chi_q | \right) \left(\sum_r^N a_{rj}^\perp |\chi_r\rangle \right) = \quad (3.148a)$$

$$= \sum_{i=1}^{N_v} \sum_p^N \sum_q^N \sum_r^N c_{pi} c_{iq}^* \langle \chi_q | \chi_r \rangle \left(\sum_{k=1}^{N_v} a_{rk} s_{kj}^{-1/2} \right) |\chi_p\rangle = \quad (3.148b)$$

$$= \sum_{i=1}^{N_v} \sum_p^N \sum_q^N \sum_r^N \sum_{k=1}^{N_v} c_{pi} c_{iq}^* S_{qr} a_{rk} s_{kj}^{-1/2} |\chi_p\rangle \quad (3.148c)$$

i si ara sumem respecte a i, q, r i k tindrem

$$|N_j\rangle = \sum_p^N \left(C_v C_v^T S A s^{-1/2} \right)_{pj} |\chi_p\rangle \quad (3.149)$$

on el subíndex v fa referència als orbitals moleculars de valència; l'equació 3.149 es pot expressar en notació matricial com:

$$N = C_v C_v^T S A s^{-1/2} \quad (3.150)$$

que podem rescriure com:

$$N = C_v U \quad (3.151)$$

Com la projecció o rotació d'un conjunt de vectors ortogonals $\{i',j'\}$ sobre un subespai $\{i,j\}$ d'un conjunt de vectors ortogonals $\{i,j,k\}$, proporciona un nou grup de vectors ortogonals entre ells $\{a,b\}$ i amb l'espai extern ($\{a,b\}$ ortogonals a k), i com tota transformació que manté el producte escalar (en aquest cas l'ortogonalitat) és una transformació unitària, llavors la projecció de N_v orbitals atòmics ortogonals sobre N_v orbitals de valència ortogonals, ens proporcionen N_v orbitals ortogonals i ortogonals als orbitals moleculars no de valència. I la matriu de transformació és unitària. (Veure el símil en R^3 en la Figura 3.3; A) quan els vectors $\{i,j,k\}$ són ortogonals; B) quan no ho són).

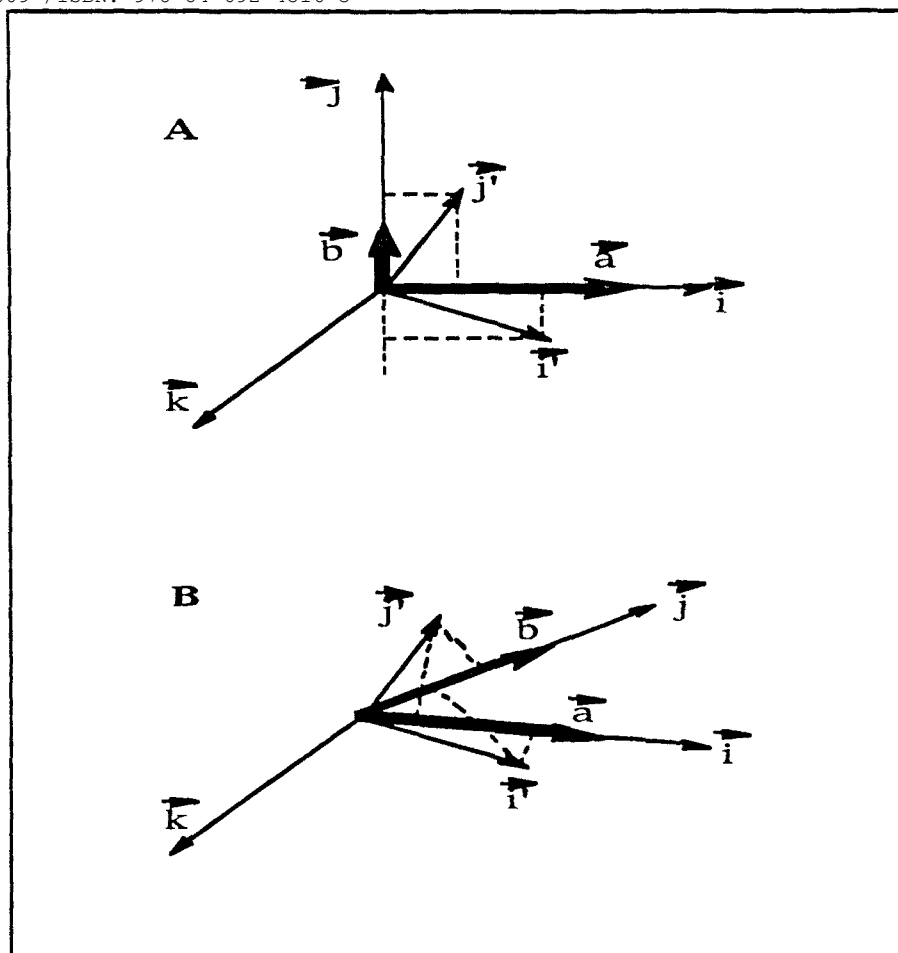


Figura 3.3. Projecció de vectors ortogonals de R^2 en R^3 .

Així doncs, un cop obtinguts els $\{N_j\}$ es reescriu la funció d'ona Ψ_{CI} com a una combinació lineal de determinants d'Slater en base als N_j :

$$\Psi_{CI} = \sum_{k=1}^N d_k |N_1 \cdots N_j| \quad (3.152)$$

Els coeficients d_k s'obtenen mitjançant els programes d'interacció de configuracions usuals, i òbviament

$$\sum_k d_k^2 = 1 \quad (3.153)$$

amb la qual cosa podem parlar en termes de pesos de cada determinant o d'un conjunt de determinants.

Aquest procediment de localització ja ha estat utilitzat per Adams [253] i Ruedenberg [254-256] anteriorment per a construir funcions OVB. Cal destacar també els treballs de McDouall i Robb [257], ja que, tot i amb les restriccions que ells mateixos anuncien, proposen un algorisme adaptable al propi càlcul MCSCF per a obtenir orbitals localitzats ortogonals.

Però per a poder analitzar l'efecte de la correlació interna cal disposar dels pesos dels diferents determinants OVB en la base ortogonalitzada d'OAOs en l'esquema monodeterminantal.

Per a obtenir els coeficients dels diferents determinants OVB en la funció monodeterminantal, projectarem els orbitals moleculars de valència sobre l'espai d'orbitals atòmics ortogonals,

$$|M_i\rangle = \sum_j^{N_v} |A_j^\perp\rangle \langle A_j^\perp | \phi_i^{\text{val}} \rangle = \quad (3.154a)$$

$$= \sum_j^{N_v} |A_j^\perp\rangle \left(\sum_p^N (a_{pj}^\perp)^* \langle \chi_p | \right) \left(\sum_q^N c_{qi} \langle \chi_q | \right) = \quad (3.154b)$$

$$= \sum_j^{N_v} \sum_p^N \sum_q^N (a_{jp}^\perp)^T S_{pq} c_{qi} |A_j^\perp\rangle = \quad (3.154c)$$

$$= \sum_j^{N_v} \left((a^\perp)^T S C \right)_{ji} |A_j^\perp\rangle = \quad (3.154d)$$

$$= \sum_j^{N_v} \left(s^{-1/2} A^T S C \right)_{ji} |A_j^\perp\rangle \quad (3.154e)$$

que amb notació matricial escriurem com:

$$M = s^{-1/2} A^T S C \quad (3.155)$$

òbviament

$$M = U^T \quad (3.156)$$

i com la transformació és unitària

$$\det |M| = 1$$

(3.157)

llavors els coeficients OVB-HF (on HF indica la funció monodeterminantal de la funció CASSCF), seran els proporcionats per l'expressió 3.47 amb $d_{L,M}=1$, ja que l'espai és isomorf a la base mínima, i donat que els orbitals moleculars, M_i , estan expressats en funció d'OAOs, en aquest cas la suma de coeficients al quadrat també serà la unitat, i per tant els coeficients al quadrat es podran considerar com a probabilitats.

En aquest punt, quant ja es disposa dels coeficients dels determinants per a la funció d'ona CI i per a la monodeterminantal, es pot observar l'efecte de la correlació interna examinant simplement els coeficients, i observant com varia la jerarquia dels diferents determinants, i/o també, acceptant el caràcter atòmic del NAMOs, definir els operadors (entre d'altres):

- Nombre d'electrons per àtom:

$$\hat{n}_A = \sum_j |N_j\rangle \langle N_j| \quad (3.158)$$

- Nombre d'electrons per NAMO:

$$\hat{n}_{N_j} = |N_j\rangle \langle N_j| \quad (3.159)$$

- Moment d'spin atòmic:

$$(\hat{S}_z)_A = \sum_{N_j} (\hat{S}_z)_{N_j} \quad (3.160)$$

i, si generalitzem tots els operadors per \hat{x} , analitzar la variació del seu valor mitjà

$$\bar{x} = \langle \Psi | x | \Psi \rangle \quad (3.161)$$

o de la seva fluctuació (el quadrat de la desviació mitjana)

$$\Delta x = \langle \Psi | x^2 | \Psi \rangle - \bar{x}^2 \quad (3.162)$$

quan es passa de la funció no correlacionada a la que si ho està.

Els resultats d'aquesta anàlisi, com veurem en els capítols següent, estan d'acord amb les idees qualitatives aportades pel treball de Karafiloglou i Malrieu [184].

El principal problema d'aquesta metodologia radica en la necessitat d'efectuar un càlcul MCSCF complet de valència, que com és ben conegut, és molt car. Una solució molt propera, en general, és obtenir els orbitals moleculars de valència a partir dels orbitals naturals aproximats provinents d'un càlcul CASCI [176], a on els orbitals virtuals de valència emprats en el càlcul CASCI s'han obtingut per les transformacions unitàries usals dels vectors SCF [176]. Llavors serà possible també una lectura OVB de la funció CASCI, que inclou gran part de l'energia de correlació interna, i per tant, comparar-la amb l'expansió OVB de la funció CASCF que inclou la totalitat de la correlació no-dinàmica.

Per altra banda és possible una combinació entre la tècnica de localització i la de projecció més ortogonalització. Aquesta solució és, bàsicament, interessant per a sistemes molt grans en els que es vol estudiar un o un subconjunt d'enllaços de la totalitat dels existents en la molècula o sistema. En primer lloc, i això esdevé una restricció, es localitzen els enllaços i antienllaços del sistema, i tot seguit es projecten els orbitals atòmics híbrids sobre l'espai d'enllaços i antienllaços i s'ortogonalitzen simètricament. El resultat és un conjunt d'orbitals moleculars quasi híbrids atòmics, que anomenem NHYAMOs ("Nearly HYbridized Atomic Molecular Orbitals"). Treballs preliminars [332] que hem realitzat amb aquesta tècnica en l'estudi de la quimisorció on top d'àtoms (H,Cu,F i Cl) sobre la superfície (111) de silici, modelitzada pel cluster Si_4H_9 , semblen donar suport a aquesta tècnica.

3.4. INCLUSIÓ APROXIMADA DE LA CORRELACIÓ DINÀMICA : PROPOSTA DOVB.

En aquest apartat presentem un procediment per a l'estudi dels efectes de la correlació externa. L'aproximació resta sobre la idea dels hamiltonians efectius, és a dir, sobre hamiltonians obtinguts per projecció d'algunes funcions

d'ona exactes sobre un espai finit més reduït (en contraposició al terme pseudo-hamiltonià, hamiltonià obtingut mitjançant tècniques de simulació, o al terme hamiltonià model, sovint associat a hamiltonians parametritzats a partir de dades experimentals).

En el millor dels casos, la correlació externa serà la diferència entre l'energia *full*-CI i l'energia proporcionada pel CASSCF de valència. La inclusió de les excitacions que proporcionen l'energia de correlació dinàmica explícitament en la funció OM-CI és generalment una tasca molt cara, degut a la dimensió del problema, i per tant un intent d'analitzar directament l'efecte d'aquestes excitacions, ja que la informació està repartida sobre un nombre molt gran de petites contribucions, és pràcticament impossible. Llavors sembla raonable la reducció de la informació a la variació que implica la correlació dinàmica sobre l'espai de valència, a efectes de modelitzar i racionalitzar els efectes de la correlació dinàmica, tot i essent conscients de la pèrdua d'informació que això suposa.

Abans de presentar el procediment, farem un breu resum de la Teoria dels Hamiltonians Efectius. El desenvolupament ampliat es pot trobar en la referència [258].

3.4.1. HAMILTONIANS EFECTIUS.

3.4.1.1. L'ESPAI MODEL I L'ESPAI DIANA.

Les solucions dels hamiltonians efectius estan definides dins d'espais simplificats anomenats espais models [259]. Aquests espais s'escullen segons el contingut físic que es desitgi donar a les solucions. L'elecció de l'espai model és molt important, doncs cada elecció està en connexió amb una descripció diferent de la realitat molecular.

Des d'un punt de vista matemàtic, l'espai model és un espai vectorial finit S_0 de dimensió N_m . S_0 és un subespai de l'espai complet d'estats (l'espai de Hilbert). L'el·l complement ortogonal és l'espai extern, S_0^\perp . A tots dos espais se'ls hi associa un operador de projecció:

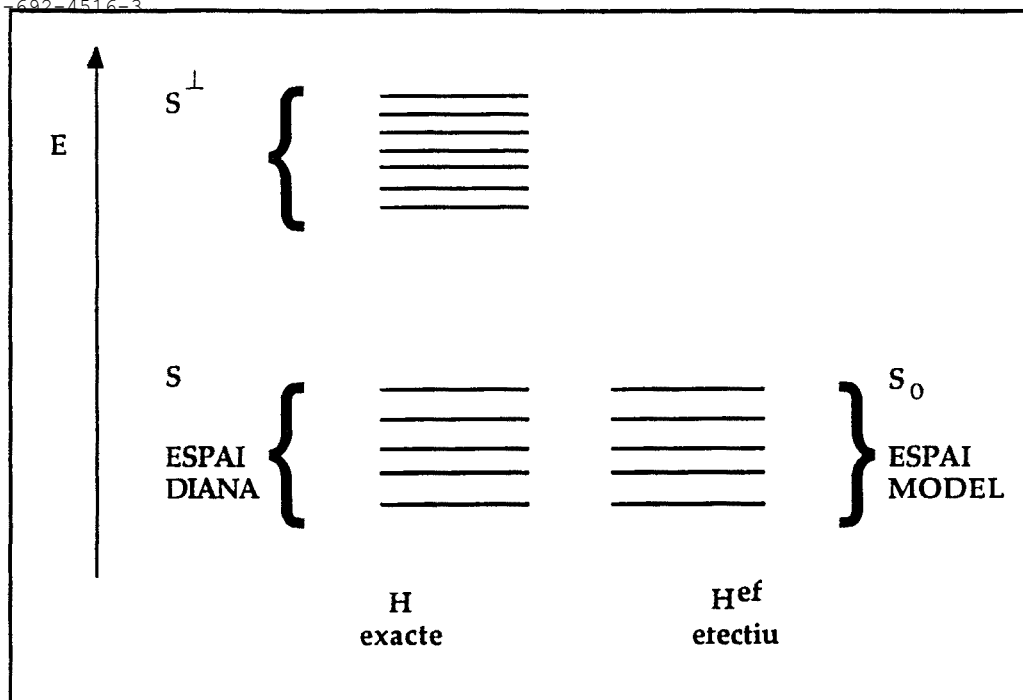


Figura 3.4. Representació esquemàtica de l'espai diana i l'espai model [258].

$$S_o : \quad P_o = \sum_{m=1}^{N_m} | m \rangle \langle m | \quad (3.163)$$

$$S_o^\perp : \quad Q_o = \sum_{\alpha} | \alpha \rangle \langle \alpha | \quad (3.164)$$

amb

$$P_o + Q_o = 1 \quad (3.165)$$

Es pot afirmar que existeix una relació entre l'espai model S_o i un subespai (l'espai diana) generat per les solucions exactes, Ψ_m , de l'hamiltonià exacte, H . Les solucions Ψ_m pertanyen a la part de l'espectre on té lloc la modelització teòrica. De la mateixa manera que per a l'espai model, es pot definir el complement ortogonal de l'espai diana, S^\perp , i els operadors de projecció associats a

$$S: \quad P = \sum_{m=1}^{N_m} |\varphi_m\rangle \langle \varphi_m| \quad (3.166)$$

$$S^\perp: \quad Q = \sum_{\alpha} |\varphi_\alpha\rangle \langle \varphi_\alpha| \quad (3.167)$$

amb

$$P + Q = 1 \quad (3.168)$$

i essent les φ_α les solucions de l'hamiltonià exacte H que pertanyen a S^\perp .

És possible demostrar que l'hamiltonià exacte i l'hamiltonià efectiu tenen les mateixes energies pròpies en els espais diana i model, respectivament (veure Figura 3.4).

3.4.1.2. L'HAMILTONIÀ EFECTIU DE FESCHBACH-LÖWDIN.

Considerem ara l'equació d'Schrödinger relacionada amb el nivell d'energia E

$$H \Psi = E \Psi \quad (3.169)$$

la mutliplicació a l'esquerra per P_o i després per Q_o (tècnica de partició) condueix a:

$$P_o H P_o \Psi + P_o H Q_o \Psi = E P_o \Psi \quad (3.170)$$

$$Q_o H P_o \Psi + Q_o H Q_o \Psi = E Q_o \Psi \quad (3.171)$$

i es pot comprovar [258] a partir de les equacions 3.170 i 3.171 que la projecció

$$\Phi = P_o \Psi \quad (3.172)$$

de la funció d'ona exacta dins l'espai model és una solució de

$$H^{ef} \Phi = E \Phi \quad (3.173)$$

amb

$$H^{ef} = P_o H P_o + P_o V \frac{Q_o}{E_o - H} V P_o \quad (3.174)$$

a on s'han substituït els operadors $P_o H Q_o$ i $Q_o H P_o$ per $P_o V Q_o$ i $Q_o V P_o$ a efectes de coincidir amb la notació de la Teoria de Pertorbacions (operadors que acoblen l'espai model i l'espai extern). També cal anotar que l'operador $Q_o/(E_o-H)$ té un domini restringit a l'espai extern S_o^\perp .

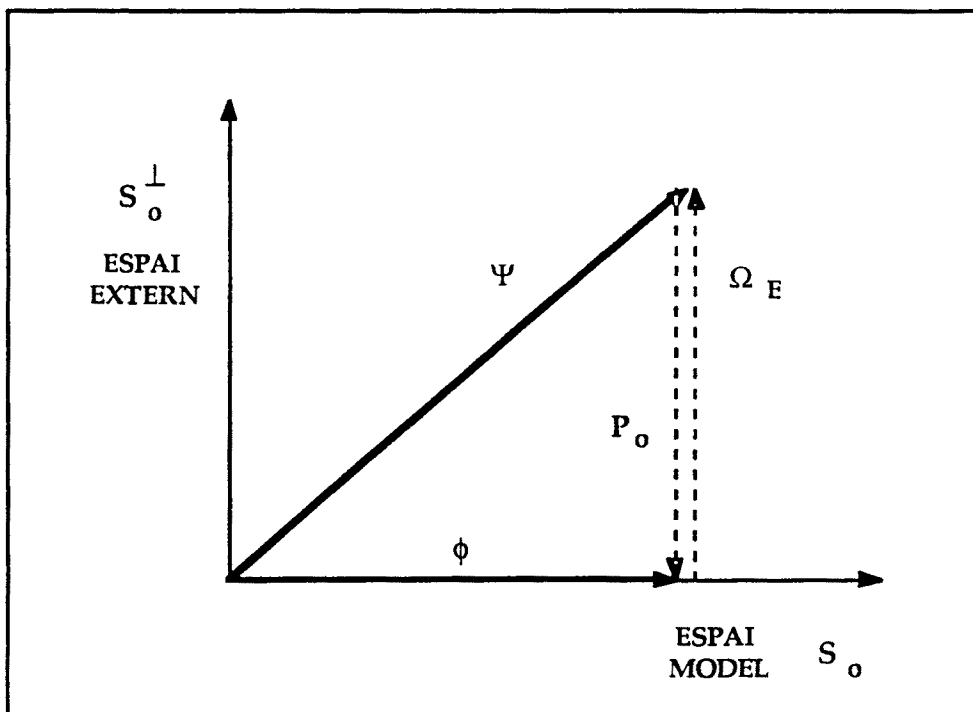


Figura 3.5. Correspondència entre la funció d'ona exacta Ψ i la funció projectada mitjançant els operadors P_o i Ω_E .

En aquest punt podem definir un operador dependent de l'energia, l'operador d'ona Ω_E , que regenera la funció d'ona exacta quan actua sobre la projecció ϕ (veure Figura 3.5)

$$\Omega_E \Phi = \Omega_E P_o \Psi = \Psi \quad (3.175)$$

que definit com

$$\Omega_E = P_o + \frac{Q_o}{E - H_o} V P_o \quad (3.176)$$

permet escriure l'hamiltonià efectiu com

$$H^{ef} = P_o H \Omega_E \quad (3.177)$$

La principal desavantatge de l'enfoc de Feshbach-Löwdin [260-262] es que condueix a hamiltonians efectius que només són exactes per a un únic valor de l'energia, és a dir, existeixen tants hamiltonians efectius com valors propis del sistema. Aquestes dificultats hom diu que desapareixen en la Teoria de Bloch que dóna hamiltonians efectius independents de l'energia.

3.4.1.3. L'HAMILTONIÀ EFECTIU DE BLOCH.

L'hamiltonià efectiu de Bloch [263] es defineix en l'espai model. Les seves solucions, d'energies exactes $E_{m'}$ són les projeccions $\phi_m = P_o \Psi_m$ dins d'aquest espai de N_m solucions exactes Ψ_m de l'hamiltonià exacte (Figura 3.4). L'hamiltonià es pot escriure com

$$H^{ef} = P_o H \Omega \quad (3.178)$$

a on Ω és l'operador d'ona definit per llur acció sobre les ϕ_m :

$$\Omega \phi_m = \Omega P_o \Psi_m = \Psi_m \quad (3.179)$$

Aquest operador obeeix les següents relacions

$$P_o \Omega = P_o \quad (3.180)$$

$$\Omega^2 = \Omega \quad (3.181)$$

$$\Omega^+ \neq \Omega \quad (3.182)$$

la primera de les quals no és més que la normalització intermitja, i les dues

següents indiquen que l'operador Ω és un operador de projecció no-ortogonal. L'operador d'ona juga un paper fonamental en la teoria de Bloch, i es pot demostrar [258] que és possible escriure'l de forma compacta com

$$\Omega = P (P_o P P_o)^{-1} \quad (3.183)$$

és a dir, Ω només depèn dels operadors P i P_o , i que obeeix l'equació quadràtica

$$H \Omega = \Omega H \Omega \quad (3.184)$$

a on l'operador Ω és precisament la incògnita. Tenint en compte la relació 3.178, l'equació anterior pot transformar-se en una equació que generalitza l'equació d'Schrödinger per a un sol estat, anomenada equació de Bloch generalitzada

$$H \Omega = \Omega H^{ef} \quad (3.185)$$

El fet que $H \Omega$ i ΩH^{ef} actuïn només sobre S_o implica que una part de la informació de l'espectre s'ha perdut. L'equació de Bloch generalitzada és la generalització de l'equació d'Schrödinger a diversos estats simultàniament, i les incògnites són Ω i H^{ef} en lloc de E_m i $|\Psi_m\rangle$.

La resolució de l'equació de Bloch passa per la introducció d'un operador d'ona reduït, X . Llavors, tenint en compte la normalització intermitja (equació 3.180) l'operador d'ona es pot escriure com

$$\Omega = (P_o + Q_o) \Omega = P_o + X \quad (3.186)$$

i hom diu que l'operador X acobla l'espai model i l'espai extern:

$$X = Q_o X P_o \quad (3.187)$$

Llavors multiplicant per l'esquerra l'equació 3.184 per Q_o

$$Q_o H (P_o + X) = X H (P_o + X) \quad (3.188)$$

s'obté una equació en X que es resol més fàcilment si s'efectua la transformació $X=f(X)$, essent

$$f(X) = \frac{Q_0}{E_0 - H} V P_0 + \frac{Q_0}{E_0 - H} [X(E_0 - H) - X V X] P_0 \quad (3.189)$$

equació que s'obté restant a tots dos cantons de l'equació 3.188 la quantitat $E_0 X$, a on el paràmetre E_0 pot ser escollit com el valor mitjà de les energies pròpies de l'hamiltonià efectiu, i equació en la que s'ha utilitzat novament la notació de la Teoria de Pertorbacions.

La solució de l'equació 3.189 es pot trobar mitjançant un mètode iteratiu:

$$X^{(0)} = 0 \quad (3.190)$$

$$X^{(1)} = f(X^{(0)}) = \frac{Q_0}{E_0 - H} V P_0 \quad (3.191)$$

⋮

$$X^{(n+1)} = f(X^{(n)}) \quad (3.192)$$

i per tant

$$X = \frac{Q_0}{E_0 - H} V P_0 + \frac{Q_0}{(E_0 - H)^2} V P_0 (E_0 - H) P_0 - \frac{Q_0}{(E_0 - H)^2} V P_0 V \frac{Q_0}{E_0 - H} V P_0 + \dots \quad (3.193)$$

L'equació 3.193 en general no s'utilitza a la pràctica ja que necessita la coneixença de l'operador $Q_0/(E_0 - H)$, i ademés no és trivial invertir $(E_0 - H)$ en l'espai extern.

No obstant, la resolució de l'equació 3.188 pot obtenir-se per la Teoria de Pertorbacions. L'hamiltonià exacte es descomposa en un hamiltonià d'ordre zero i un operador de pertorbació:

$$H = H_0 + V \quad (3.194)$$

a on

$$H_o = \sum_{m=1}^{N_m} E_m^o |m\rangle \langle m| + \sum_{\alpha} E_{\alpha}^o |\alpha\rangle \langle \alpha| \quad (3.195)$$

i llavors es pot escriure l'operador reduït X com

$$X = \sum_{m=1}^{N_m} \frac{Q_o}{E_m^o - H_o} (1 - X) V (1 + X) P_m \quad (3.196)$$

a on $P_n = |m\rangle \langle m|$ és el projector associat amb la solució pròpia no-pertorbada d' H_o . La solució iterativa de l'equació 3.196 proporciona una expansió pertorbativa de X en potències de V:

$$X = \sum_{k=1}^{\infty} X^{(k)} \quad (3.197)$$

$$X^{(1)} = \sum_{m=1}^{N_m} \frac{Q_o}{E_m^o - H_o} V P_m \quad (3.198)$$

$$X^{(2)} = \sum_{m=1}^{N_m} \frac{Q_o}{E_m^o - H_o} V \frac{Q_o}{E_m^o - H_o} V P_m - \sum_{m,n=1}^{N_m} \frac{Q_o}{(E_m^o - H_o)(E_n^o - H_o)} V P_m V P_n \quad (3.199)$$

...

Cal anotar que l'elecció d'un hamiltonià no-pertorbat degenerat en l'espai model simplifica enormement l'expansió pertorbativa de X, ja que si

$$E_1^o = E_2^o = \dots = E_m^o = E^o \quad (3.200)$$

les expressions 3.198 i 3.199 es redueixen a:

$$X^{(1)} = \frac{Q_o}{E_o - H_o} V P_o \quad (3.201)$$

$$X^{(2)} = \frac{Q_o}{E_o - H_o} V \frac{Q_o}{E_o - H_o} V P_o - \frac{Q_o}{(E_o - H_o)^2} V P_o V P_o \quad (3.202)$$

Si s'introdueix una notació més compacta

$$\Omega = P_o + X = \sum_{n=0}^{\infty} \Omega^{(n)} \quad (3.203)$$

llavors

$$\Omega^{(0)} = P_o \quad (3.204)$$

$$\Omega^{(1)} = g V P_o \quad (3.205)$$

⋮

$$\Omega^{(n)} = g \left(V \Omega^{(n-1)} - \sum_{k=1}^{n-1} \Omega^{(k)} V \Omega^{(n-k-1)} \right) \quad (3.206)$$

essent

$$g = \frac{Q_o}{E_o - H_o} = \sum_{\alpha} \frac{|\alpha\rangle \langle \alpha|}{E_o - E_o^o} \quad (3.207)$$

i l'expansió de l'operador d'ona genera l'expansió pertorbativa de l'hamiltonià efectiu de Bloch.

$$H^{ef} = \sum_{n=0}^{\infty} H_{ef}^{(n)} \quad (3.208)$$

$$H_{ef}^{(0)} = P_o H_o \quad (3.209)$$

$$H_{ef}^{(1)} = P_o V P_o \quad (3.210)$$

$$H_{ef}^{(2)} = P_o V g V P_o \quad (3.211)$$

⋮

$$H_{ef}^{(n)} = P_o V \Omega^{(n-1)} \quad (3.212)$$

En general el desenvolupament anterior és divergent; no obstant, es poden utilitzar els primers termes perquè corresponen a sèries asimptòtiques, però aquests termes només donen una solució aproximada de la solució real.

3.4.1.4. L'HAMILTONIÀ EFECTIU DE DES CLOIZEAUX.

L'hamiltonià efectiu de Bloch no és hermític, ja que les seves solucions Φ_m no són ortogonals. Obtenir un formalisme hermític implica la recerca de solucions ortogonals en l'espai model. Això s'assoleix amb l'hamiltonià efectiu de des Cloizeaux [264]; les solucions d'aquest hamiltonià efectiu són les solucions ortogonalitzades simètricament de les de l'hamiltonià de Bloch:

$$H^{ef}(DC) = (\Omega^+ \Omega)^{1/2} H^{ef}(B) (\Omega^+ \Omega)^{-1/2} \quad (3.213)$$

i tenim en compte que (de l'equació 3.180)

$$\Omega^+ \Omega = (P_o P P_o)^{-1} \quad (3.214)$$

llavors

$$H^{ef}(DC) = (P_o P P_o)^{-1/2} P H P (P_o P P_o)^{-1/2} \quad (3.215)$$

expressió que demostra l'hermiticitat de l'hamiltonià de des Cloizeaux, que té la següent descomposició espectral i s'expressa com:

$$H^{ef}(DC) = \sum_{n=1}^m E_m |\phi'_m\rangle \langle \phi'_m| \quad (3.216)$$

amb

$$\phi'_m = \sum_{n=1}^{N_m} (S^{-1/2})_{mn} \phi_n \quad (3.217)$$

on S és la matriu de solapament entre les Φ_n . Val a dir que quan la matriu S és pràcticament la matriu unitat, l'hamiltonià de Bloch és quasi hermític. Per altra banda, cal afegir que l'hamiltonià efectiu de Bloch és hermític fins a segon ordre de pertorbació [265], deixant de ser-ho a partir del tercer ordre.

3.4.1.5. L'HAMILTONIÀ EFECTIU INTERMEDIARI.

En la teoria dels hamiltonians efectius són molt importants les definicions de l'espai model, S_0 i de l'espai diana S . Òbviament, la definició de S_0 no és problemàtica, ja que és l'espai on desitgem realitzar la modelització teòrica. Però la definició de l'espai diana no és tant òbvia, sobre tot quan hi ha un fort acoblament entre l'espai model S_0 i el seu espai extern, S_0^\perp . Això esdevé quan existeixen solucions de l'espai extern, d'energia més baixa que algunes solucions de l'espai model, és a dir, quan apareixen estats intrusos moleculars, que impliquen discontinuïtats en els elements matricials de l'hamiltonià efectiu en funció de la distància internuclear. Juntament amb el problema de la no-ortogonalitat, l'elecció de l'espai diana implica seriosos problemes de convergència en la resolució de l'hamiltonià efectiu.

Per a combatre aquestes dificultats, al 1985, Malrieu i col.laboradors van proposar el concepte de l'hamiltonià intermediari.

Com mostra la Figura 3.6, l'espai model es divideix en un **espai model principal** i un **espai intermediari** de dimensió N_m i N_i respectivament; llavors l'operador de projecció sobre l'espai model es descomposa com:

$$P_o = P_m + P_i \quad (3.218)$$

amb

$$P_m = \sum_{m=1}^{N_m} |m\rangle \langle m| \quad (3.219)$$

$$P_i = \sum_{i=1}^{N_i} |i\rangle \langle i| \quad (3.220)$$

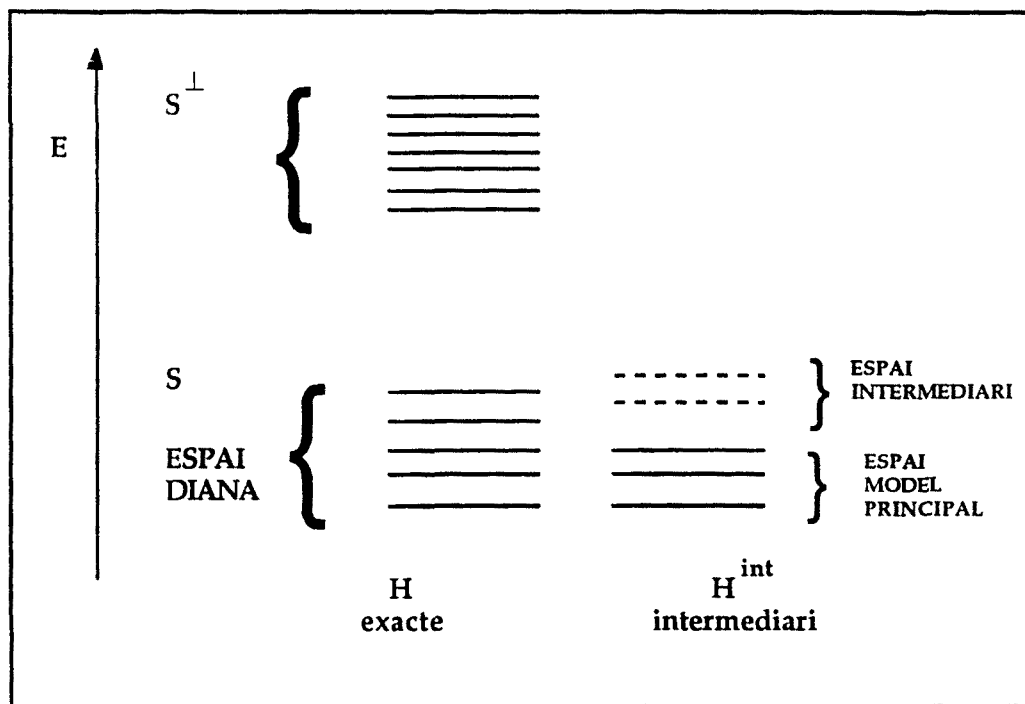


Figura 3.6. Representació esquemàtica dels sub-espais de l'espai model front els espais de l'hamiltonià exacte.

i l'hamiltonià intermediari, H^{int} , es defineix en l'espai model de dimensió $(N_m + N_i)$. El preu que s'ha de pagar per millorar l'hermiticitat i la convergència és una pèrdua d'informació en els valors propis de l'hamiltonià, ja que de les $(N_m + N_i)$ arrels de l'hamiltonià intermediari només N_m són solucions de l'hamiltonià exacte.

En aquesta teoria s'introdueix un nou operador d'ona, R , tal que

$$H^{\text{int}} = P_0 H R \quad (3.221)$$

i

$$R \Omega = \Omega \quad (3.222)$$

essent Ω l'operador d'ona de Bloch associat a l'espai model principal. Llavors, de la mateixa manera que s'ha fet en la teoria de Bloch, es pot elegir una equació en funció de R de la forma:

$$Q_o H R = Q_o \Omega H R \quad (3.223)$$

o bé

$$Q_o (E_o - H) R = Q_o \Omega (E_o - H) R \quad (3.224)$$

a on E_o és una energia no-pertorbada de l'ordre de magnitud de les energies exactes en l'espai model principal i R és feblement dependent d' E_o . La darrera equació es pot resoldre també utilitzant la Teoria de Pertorbacions. Si s'assumeix que l'hamiltonià no-pertorbat és degenerat en l'espai model principal

$$H_o = \sum_{m=1}^{N_m} E_o^o |m\rangle \langle m| + \sum_i^{N_i} E_i^o |i\rangle \langle i| + \sum_{\alpha} E_{\alpha}^o |\alpha\rangle \langle \alpha| \quad (3.225)$$

llavors l'equació 3.224 es pot reescriure com

$$Q_o R = g(1 - \Omega) V R \quad (3.226)$$

amb

$$g = \sum_{\alpha} \frac{|\alpha\rangle \langle \alpha|}{E_o - E_{\alpha}^o} \quad (3.227)$$

Si ara s'assumeix que R obeeix la normalització intermitja llavors es troba l'expansió pertorbativa:

$$R = P_o + Q_o R = \sum_{n=0}^{\infty} R^{(n)} \quad (3.228)$$

$$R^{(0)} = P_o \quad (3.229)$$

$$R^{(1)} = g V P_o \quad (3.230)$$

⋮

$$R^{(n)} = g \left(V R^{(n-1)} - \sum_{k=1}^{n-1} \Omega^{(k)} V R^{(n-k-1)} \right) \quad (3.231)$$

Finalment apuntarem que les expansions de l'hamiltonià intermediari i de l'hamiltonià efectiu de Bloch coincideixen fins a segon ordre.

3.4.2. PROCEDIMENT.

Dins doncs, de la teoria dels hamiltonians efectius, el procediment DOVB [185] (de l'anglès: "Dressed Orthogonal Valence Bond") comença per definir l'espai model com l'espai de valència expandit sobre la matriu CASCI, i definint totes les altres configuracions l'espai extern. Llavors el projector sobre l'espai model vindrà definit per:

$$P_o = \sum_{I \in CAS} |\phi_I\rangle \langle \phi_I| \quad (3.232)$$

L'hamiltonià d'ordre zero es pot definir com una suma d'energies monoelctròniques (Partició Møller-Plesset clàssica [266], MP)

$$H_o^{MP} = \sum_i \epsilon_i a_i^+ a_i \quad (3.233)$$

a on el subíndex i es refereix al conjunt ortogonal d'orbitals moleculars utilitzats en el problema (siguin localitzats o no), i essent les ϵ_i els elements diagonals de l'operador de Fock-Nesbet generalitzat

$$\epsilon_i = \langle i | F | i \rangle \quad (3.234)$$

$$F = h + \sum_{k \text{ actius}} \left(J_k - \frac{1}{2} K_k \right) n_k \quad (3.235)$$

amb n_k igual al nombre d'ocupació de l'orbital molecular actiu k en la funció CASSCF.

L'hamiltonià d'ordre zero també es pot escollir com la part diagonal de l'hamiltonià exacte (definició Epstein-Nesbet [51,267], EN)

$$H_o^{EN} |\phi_I\rangle = |\phi_I\rangle \langle \phi_I | H | \phi_I \rangle \quad (3.236)$$

En aquest punt cal puntualitzar que, dins l'aproximació OVB i en els casos homonuclears, la definició MP introdueix molt poques energies monoelectròniques diferents, i per tant molts determinants importants tenen la mateixa energia, són degenerats, sigui quina sigui la seva ionicitat,

$$\langle \phi_I | H_o^{MP} | \phi_I \rangle = \langle \phi_J | H_o^{MP} | \phi_J \rangle \quad (3.237)$$

mentre que els valors esperats de les energies són molt diferents en l'elecció EN,

$$\begin{aligned} \langle \phi_I | H | \phi_I \rangle &= \langle \phi_I | H_o^{EN} | \phi_I \rangle \neq \\ &\neq \langle \phi_J | H_o^{EN} | \phi_J \rangle = \langle \phi_J | H | \phi_J \rangle \end{aligned} \quad (3.238)$$

ja que les energies d'ordre zero en l'espai model seran altament no-degenerades, i, com a conseqüència l'operador de pertorbació Møller-Plesset tindrà elements diagonals molt grans, sobre tot per a les estructures d'alta ionicitat.

En la pràctica, l'abillament s'ha limitat al segon ordre de pertorbació i els elements matricials de l'hamiltonià efectiu es defineixen com:

$$\begin{aligned} \langle \phi_I | H^{ef} | \phi_J \rangle &= \langle \phi_I | H | \phi_J \rangle + \\ &+ \sum_{\alpha \in CAS} \frac{\langle \phi_I | H | \phi_\alpha \rangle \langle \phi_\alpha | H | \phi_I \rangle}{E_o - E_\alpha^o} \end{aligned} \quad (3.239)$$

a on les E_α^o són els valors propis de l'hamiltonià d'ordre zero en l'espai extern:

$$H^o | \phi_\alpha \rangle = E_\alpha^o | \phi_\alpha \rangle \quad (3.240)$$

L'hamiltonià efectiu, així doncs, es pot considerar des de tres maneres diferents:

- Es pot considerar com a un hamiltonià de Feschbach-Löwdin, resultat de la tècnica de partició,

$$P_o \tilde{H} P_o = P_o H P_o + P_o (E_o - Q_o H Q_o)^{-1} P_o \quad (3.241)$$

sempre que es redueixi ($E_0-Q_0HQ_0$) a llur part diagonal. (Proposta que ha estat freqüentment utilitzada per Davidson i col.laboradors [268]).

- Es pot considerar com a un hamiltonià efectiu de segon ordre en el sentit clàssic de Bloch o de des Cloizeaux, assumint que l'espai model complet està considerat com a degenerat a ordre zero

$$H_0 \phi_I = E_0 \phi_I \quad \forall \phi_I \in \text{CAS} \quad (3.242)$$

(Proposta que ha estat sovint utilitzada en els càlculs d'hamiltonians efectius de valència de Freed i col.laboradors [269] - i referències incloses).

- Es pot considerar com a un hamiltonià efectiu intermediari de segon ordre. En aquest cas l'espai model principal implicaria només les configuracions neutres o covalents, abarçant les configuracions idòniques l'espai model intermediari.

Entre les aproximacions, la segona només es pot emprar amb la definició Møller-Plesset de l'hamiltonià d'ordre zero, mentre que la tercera aproximació requereix l'ús d'una definició Epstein-Nesbet per a poder crear un "gap" energètic entre l'espai model principal i l'espai intermediari. A la pràctica, val a dir, s'ha utilitzat l'equació 3.239 amb les dues definicions de l'hamiltonià d'ordre zero (tot i que la definició Møller-Plesset ha estat en general la més utilitzada).

En la descripció OVB la funció d'ona és una combinació lineal de determinants; així doncs l'espai OVB, l'espai d'ordre zero, és multidimensional, i per tant es pot utilitzar la Teoria de Pertorbacions diagramàtica quasi-degenerada (QDPT) de Brandow [270], és a dir, l'hamiltonià es diagonalitza dins d'un espai de dimensió finita (l'espai model) i les interaccions amb l'espai complementari es calculen pertorbacionalment. Generalment la QDPT precisa que l'espai model sigui un espai complet, amb la qual cosa s'assegura la inexistència de diagrames no-lligats en l'expansió pertorbativa, i per tant, l'autoconsistència. La diferència fonamental del procediment DOVB amb la

QDPT es troba precisament en l'elecció del paràmetre E_0 . En la teoria de Brandow, E_0 es pren com el valor promig de les energies d'ordre zero de l'espai model, mentre que en el procediment DOVB E_0 és un paràmetre d'energia que s'escull com s'explica tot seguit.

En primer lloc, es calcula l'energia de l'estat fonamental utilitzant orbitals moleculars adaptats a la simetria, és a dir, no localitzats (per motius econòmics bàsicament). En molts dels sistemes estudiats l'energia de l'estat fonamental és la proporcionada pel *full-CI*. En els casos que aquesta metodologia no és possible, es parteix dels orbitals moleculars proporcionats pel CASSCF (per assegurar la inclusió total de la correlació no-dinàmica) i es segueix un algorisme seleccionat multireferencial, en concret, l'algorisme CIPSI [161], utilitzant la versió sofisticada de tres classes [166], incloent els determinants més importants en l'espai de referència (~400), i de l'espai de simples i dobles generat per aquests determinants una bona part (de 5000 a 30000 aproximadament) es tracten variacionalment. És a dir, es cerca variacionalment la millor energia per l'estat fonamental (E) que es pugui amb els mitjans disponibles.

Un cop es disposa de valor de l'energia de l'estat fonamental es construeix la matriu de l'hamiltonià efectiu d'ordre zero sobre l'espai de determinants OVB; en segon lloc s'utilitza l'equació 3.239, amb un valor del paràmetre E_0 fixat externament, per a construir la matriu CASCI abillada; finalment es diagonalitza la matriu. És important en aquest punt ressaltar que en la construcció de l'hamiltonià efectiu s'utilitza, doncs, una aproximació de la teoria de pertorbacions multireferencial del tipus "pertorba-després diagonalitza", com en la teoria QDPT, en contraposició a les aproximacions "diagonalitza-després pertorba", de les que l'algorisme CIPSI n'és un clar exponent (val a dir però que a ordre infinit de pertorbació en la diagonalització de l'espai complet, les dues aproximacions coincideixen [271]). Tot el procés, pertorbació més diagonalització, es repeteix amb diferents valors d' E_0 fins a trobar un valor d' E_0 tal que l'hamiltonià efectiu a segon ordre reproduueixi l'energia de l'estat fonamental (E) prèviament calculada,

$$\tilde{H}(E_0) | \tilde{\Psi}_0 \rangle = E | \tilde{\Psi}_0 \rangle \quad (3.243)$$

és a dir, que \tilde{H} proporcioni l'energia de l'estat fonamental correcta. Per tant

aquest hamiltonià efectiu, \tilde{H} , és en realitat un hamiltonià depenent del paràmetre E_0 .

Un cop obtingut el paràmetre E_0 es pot analitzar la variació dels coeficients dels determinants OVB i també la variació dels elements matricials de l'hamiltonià, és a dir, de les energies dels diferents determinants (elements diagonals) i de les interaccions entre ells (elements no-diagonals), estudiar la superioritat o no de la funció CASSCF com a estàndar en els càlculs de sistemes moleculars, i avaluar la interferència o desacoblament entre la correlació interna i externa.

Per altra banda, val la pena esmentar que s'ha aprofitat la metodologia per a realitzar un estudi [272], en una definició localitzada dels orbitals moleculars, sobre les molècules Li_2 i F_2 (per a les que es disposava del *full-CI*) a efectes d'intentar obtenir una correlació entre el valor d' E_0 i el *full-CI*. L'estudi es basava en utilitzar diferents espais de referència (S), i també diferents truncaments de l'espai de simples i dobles (M) amb la intenció de trobar una dependència senzilla del valor del paràmetre E_0 optimitzat en cada cas amb les energies efectives dels espais S o M, i la finalitat, a posteriori, d'utilitzar la relació per a obtenir per extrapolació del valor d' E_0 el valor de l'energia del *full-CI*. Malauradament, d'aquest procediment, massa ambicions potser, no en van sorgir resultats optimistes.

Finalment, retornant a l'aproximació DOVB, en el sentit d'ésser un mètode aproximat per a incloure la correlació dinàmica, val a dir que el punt de vista d'aquesta metodologia no és nou. Alguns grups han intentat tenir-lo en compte mitjançant correccions empíriques atòmiques; d'entre ells es poden destacar els càlculs sistemàtics de Lievin i col.laboradors [273,274] que afeigeixen a posteriori correccions sobre els estats espectroscòpics dels àtoms ponderades per llurs probabilitats de succeir en la funció d'ona de valència (aproximada). Per altra banda, utilitzant una descomposició OVB de la funció d'ona CASSCF, el grup de Ruedenberg [256] introdueix un decalatge en els elements diagonals de la matriu CASSCF-OVB. Un treball similar es pot trobar en la referència [231] i també cal considerar el "Modified Generalized Valence Bond" (MGVB) de Gooddame i Goddard [275]. En aquests treballs es centre l'atenció en les energies efectives de les formes iòniques, i s'apunta que un ajust empíric de l'assíptota

a la seva posició exacta (potencial d'ionització menys electroafinitat) sobre el límit de dissociació neutra dóna com a resultat una reducció de la diferència d'energia entre les situacions neutres e iòniques. Però com veurem en el capítol següent, l'abillament diagonal no és suficient, car els efectes de la correlació dinàmica són molt més subtils.

3.5. UNA ANÀLISI DIFERENCIADORA : PROPOSTA DDOVB.

Molt sovint, els càlculs CASSCF de valència resulten tant cars, que en general hom ha de reduir el nombre d'electrons i d'orbitals actius. En aquestes circumstàncies, quan s'ha reduït l'espai actiu, a l'efectuar l'abillament de la matriu H_{ij} , hom és conscient que es barregen els efectes, com a mínim, de la correlació dinàmica i de la correlació no-dinàmica no tinguda en compte en el CASSCF. Així doncs, és necessari disposar d'una tècnica, tant senzilla com es pugui, que ens permeti separar els efectes dels diferents tipus de correlació.

En la Figura 3.7 es dóna un esquema gràfic que indica els diferents subespais (i índexs que utilitzarem per a representar-los) que es poden considerar en un cas com el que ens ocupa. L'espai «valència 1» implica els orbitals de valència (o cor) ocupats que no s'han considerat com a espai actiu. L'espai «valència 2» és l'espai actiu CASSCF, i és doncs l'espai OVB. L'espai «virtuals SCF» és l'espai extern pròpiament dit.

Quan s'utilitza l'expressió DOVB per a la construcció de la matriu de l'hamiltonià efectiu,

$$\tilde{H}_{ij} = H_{ij} + \sum_{\substack{k \notin \\ \text{valència 2}}} \frac{\langle i | H | k \rangle \langle k | H | j \rangle}{E_0 - E_k^0} \quad (3.244)$$

a on k , que defineix l'espai extern, implica tant l'espai «valència 1» com tot l'espai virtual no de valència («virtuals SCF»), s'introdueix pertorbativament la correlació dinàmica de l'espai de valència més la correlació no-dinàmica que hem deixat fora del nostre espai model («valència 2»).

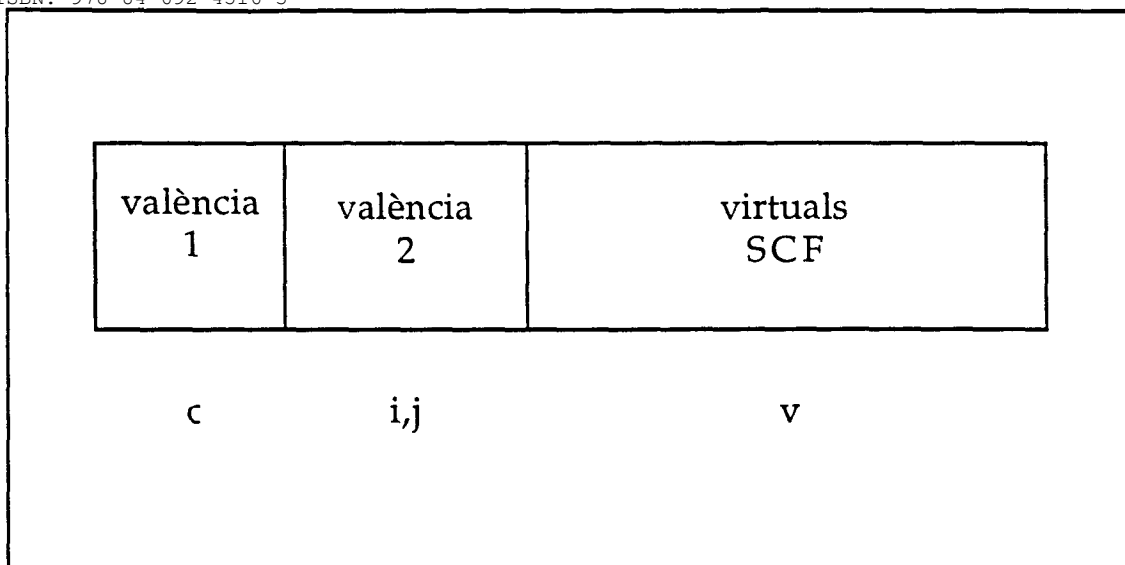


Figura 3.7. Esquema gràfic que mostra la partició del conjunt d'orbitals en les diferents parts actives o no, i els índexs associats a cada subespai.

Si mantenim el valor optimitzat del paràmetre E_0 el que dóna la millor estimació variacional de l'energia de l'estat fonamental, podrem separar el sumatori de l'equació 3.244 en dues parts:

$$\begin{aligned}
 \tilde{H}_{ij} = H_{ij} + \sum_{\substack{c \in \\ \text{valència 1}}} \frac{\langle i | H | c \rangle \langle c | H | j \rangle}{E_0 - E_c^0} + \\
 + \sum_{\substack{v \in \\ \text{virtuals SCF}}} \frac{\langle i | H | v \rangle \langle v | H | j \rangle}{E_0 - E_v^0}
 \end{aligned} \tag{3.245}$$

sense fer cap aproximació addicional. Llavors si en lloc de prendre les solucions de la diagonalització de la matriu \tilde{H}_{ij} proporcionada per l'expansió 3.245 prenem

$$\tilde{H}'_{ij} = H_{ij} + \sum_{\substack{c \in \\ \text{valència 1}}} \frac{\langle i | H | c \rangle \langle c | H | j \rangle}{E_0 - E_c^0} \tag{3.246}$$

és a dir, si inactivem en l'expansió DOVB els orbitals virtuals no de valència, mantenint el paràmetre E_0 amb el valor emprat a 3.244, obtenim l'expansió que

podem anomenar DDOVB (“Differential Dressed Orthogonal Valence Bond”). És a dir, l’abillament de la matriu CASCI en l’espai de «valència 2» per la correlació no-dinàmica que s’ha deixat fora del CAS. I així, del vestiment total de la matriu CASCI

$$\Delta_1 = \widetilde{H}_{ij} - H_{ij} \quad (3.247)$$

es podrà diferenciar l’efecte degut a la correlació pròpiament dinàmica

$$\Delta_2 = \widetilde{H}_{ij} - \widetilde{H}'_{ij} \quad (3.248)$$

de l’efecte ocasionat per la correlació no-dinàmica no inclosa en l’espai actiu

$$\Delta_3 = \widetilde{H}'_{ij} - H_{ij} \quad (3.249)$$

PART III

RESULTATS

CAPÍTOL 4

DETALLS TÈCNICS

Abans de passar a l'anàlisi dels sistemes estudiats, és convenient comentar alguns detalls tècnics de caire general. Tots els sistemes estudiats s'han calculat amb l'anomenada cadena HONDO [276-278] -CIPSI [279]. El diagrama 4.1 mostra la seqüència d'algorismes usuals.

En primer lloc, lògicament després del càlcul inicial SCF (PSHF), i aprofitant al màxim la simetria del sistema, es procedeix a la determinació dels OMs actius de valència, bé mitjançant la tècnica d'OHPs [176], bé amb el càlcul CASCI [280] de valència complert i posterior diagonalització (ROMO [281]) de la matriu densitat per a obtenir els orbitals naturals de valència, o bé mitjançant un CASSCF amb l'ús de l'algorisme de Carbó i col.laborados [282,283] (ja que aquest permet l'ús dels pseudopotencials no empírics de Durand i Barthelat [284]. D'emprar la metodologia CASSCF, aquest és en general el pas més costós de tota la seqüència.

En segon lloc, si es vol tenir en compte l'efecte de la correlació dinàmica, partint d'un dels anteriors conjunts d'orbitals moleculars (en general el CASSCF), es procedeix a calcular la millor estimació variacional possible de l'energia del sistema. Cas que la dimensió (en nombre d'electrons o de funcions de base) sigui prou reduïda, aquesta determinació s'ha realitzat mitjançant el *full-CI* (en algun dels casos s'ha utilitzat l'algorisme de Handy i col.laboradors [168]), en cas contrari s'ha utilitzat l'algorisme CIPSI [161-166], seleccionant un espai de generadors en torn dels 400 determinants i afegint-hi la contribució variacional del màxim nombre de mono i diexcitacions possible (MOYEN + DAVIDSON).

La tercera part implica el procediment dit, genèricament, OVB. En primer lloc cal començar per recalculer les integrals i la matriu de solapament sense simetria (o com a molt en simetria $C_{\infty v}$ en els sistemes diatòmics), doncs aquesta es perd quan es localitzen els orbitals adaptats a la simetria. És obvi que aquest sigui un dels punts crítics de l'anàlisi OVB, doncs la pèrdua de la simetria fa que augmentin necessàriament les necessitats d'emmagatzematge i el temps

de càlcul. En segon lloc s'efectua la projecció dels orbitals atòmics de l'àtom lliure sobre l'espai d'orbitals moleculars de valència. Aquest programa, que s'ha anomenat **APOAS**, proporciona tant la base localitzada de NAMOs com un conjunt d'orbitals moleculars de valència, en base mínima, d'orbitals atòmics ortogonals. Aquest darrer conjunt d'orbitals es descomposa amb el mètode de Karafiloglou i Malrieu [184], **AVB**, i així s'obté la funció HF-OVB. Aquest algorisme permet el càlcul dels percentatges per ionicitat associats a cada àtom o fragment (i en general també s'utilitza per a construir, automàticament, les dades inicials, en quant a configuracions, per al càlcul de la funció CASSCF). Per altra banda, el conjunt de NAMOs es tracta com un conjunt habitual d'orbitals moleculars en base extesa deslocalitzada, i per tant es poden emprar els algorismes usuals CI. Llavors, es pot emprar tant CIPSI, com CASCI, com CIDET[285] per a obtenir la funció d'ona OVB. Cas que es vulgui incloure la correlació dinàmica, s'ha d'utilitzar l'algorisme CIDET, que primer pertorba a segon ordre la matriu de l'hamiltonià d'ordre zero i després la diagonalitza. Aquest procés es repeteix fins que el valor propi més baix de la diagonalització coincideix amb la millor estimació variacional de l'energia del sistema, prèviament calculada. Al final s'obté la funció DOVB.

Si en algun cas s'han deixat electrons del cor o de la valència inactius en l'espai CAS, i es vol separar l'efecte d'aquest espai respecte a l'espai pròpiament extern, DDOVB, s'inactiven (GEL) els orbitals moleculars virtuals no de valència, i s'abilla la matriu H_{ij} amb el mateix paràmetre E_0 que en el cas DOVB.

En aquest punt s'ha considerat necessari disposar d'un algorisme que faciliti l'anàlisi quan el nombre de determinants és superior al del reduït cas bielectrònic. En primer lloc s'utilitza el programa **ALECO**, que com el seu nom indica Llegeix, Escriu, Classifica i Ordena els coeficients i els determinants OVB. Val a dir que l'algorisme emprat en la classificació és recursiu, la qual cosa accelera el càlcul i fa més compacte el codi. També s'ha estructurat de manera que si pugui accedir des de qualsevol algorisme CI compatible amb la cadena de Toulouse, de manera que també, òbviament, pugui analitzar funcions CI en base a orbitals moleculars deslocalitzats. Darrerament s'hi ha acoblat el programa **AFLUCT** per a calcular el valor mig i la fluctuació del nombre d'electrons per àtom, per fragment, per NAMO o del moment atòmic d'spin total, tant per a la funció total com per a cada classe d'ionicitat.

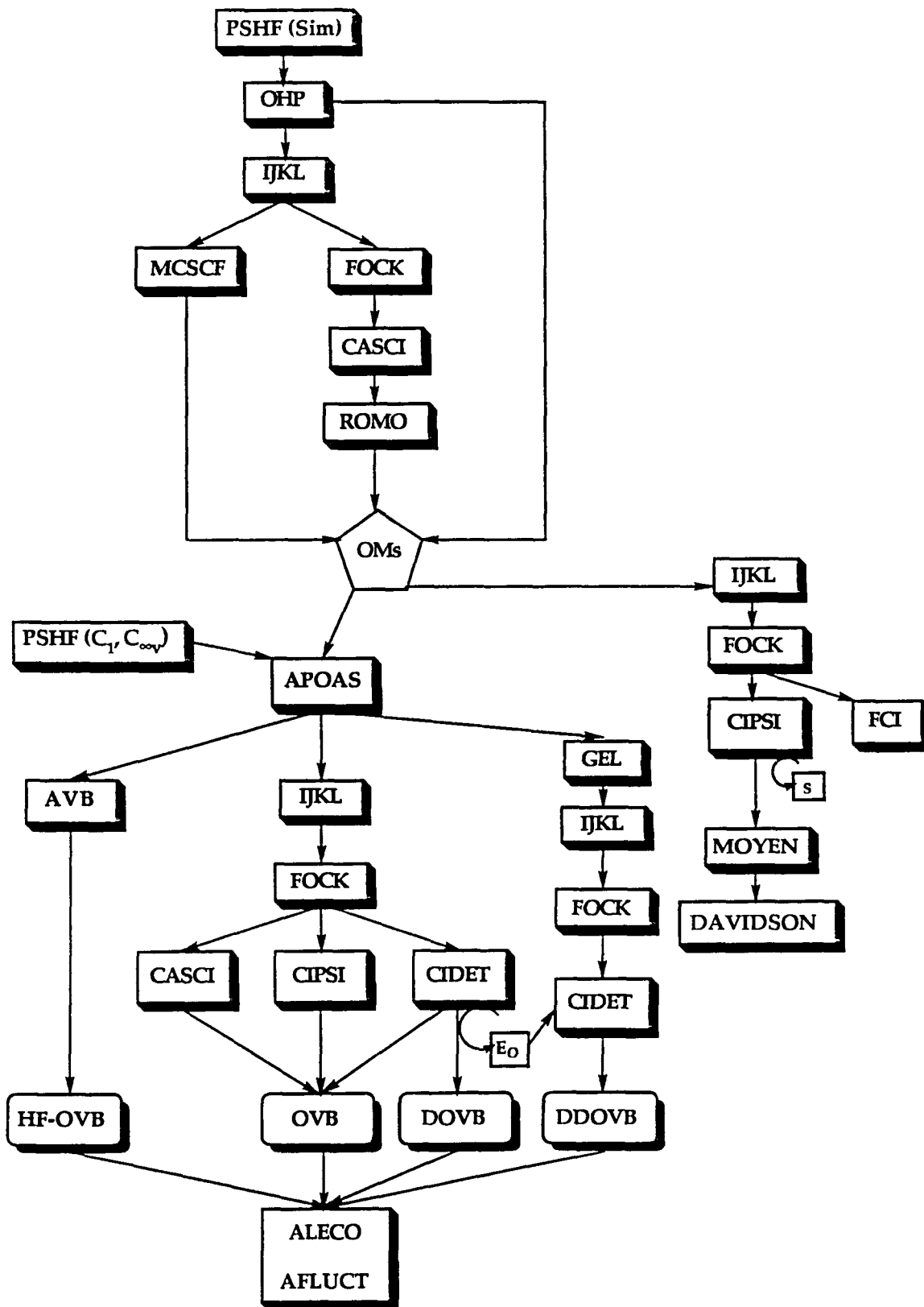


Diagrama 4.1. Esquema de la seqüència de programes utilitzat per a les lectures HF-OVB, OVB, DOVB i DDOVB. Els programes iniciats en A són fruit del present treball. Les línies corbes indiquen un pas de recerca o optimització del paràmetre que s'indica en el quadre.

Universitat Rovira i Virgili

Departament de Química

**ANÀLISI OVB DE LA
CORRELACIÓ ELECTRÒNICA.
APLICACIÓ A SISTEMES MODEL**

MEMÒRIA PRESENTADA PER ANNA CLOTET i ROMEU
PER OPTAR AL GRAU DE DOCTOR EN CIÈNCIES
QUÍMIQUES

Tarragona, Desembre 1992

CAPÍTOL 5

SISTEMES HOMONUCLEARS

5.1. ENLLAÇ SIMPLE.

5.1.1. LA MOLÈCULA D'HIDROGEN.

Com hem vist en el Capítol 1, els càlculs sobre la molècula d'hidrogen han tingut molta importància en el desenvolupament i en la comprensió de la Química Quàntica. Per un cantó ha estat possible, per a aquest sistema simple, calcular funcions d'ona molt exactes, i, per tant, verificar que la Mecànica Quàntica proporciona una base adequada per ser la teoria quantitativa de la Química. Per altra banda, els càlculs sobre la molècula d'hidrogen han estat el punt de partida de la majoria de metodologies; mètodes que després s'han aplicat a molècules molt més grans.

Així doncs, la molècula d'hidrogen també ha estat el sistema model a on hem enfocat els nostres primers objectius.

Deixant de banda els resultats respecte a bases molt petites (mínima i doble- ζ), que ja s'han presentat en el capítol anterior, presentarem els resultats per a la molècula d'hidrogen que s'ha estudiat amb dues bases exteses; la primera base és una base de qualitat 4s/3p/1d (base 1) i la segona és una base d'ANOs amb el mateix nombre de funcions de base (base 2). Els resultats en quant a energies de dissociació es presenten en la Taula 5.1. A nivell SCF l'energia de dissociació resulta ser al voltant d'un 80% de l'energia de dissociació FCI. La inclusió de la correlació no dinàmica acosta els resultats en un 10% al FCI. Val a dir que amb la base d'ANOs, el valor FCI de l'energia de dissociació és substancialment millor que l'obtingut amb la base 1 (tot i que l'esforç en quant a temps de càlcul és molt superior per les pròpies característiques de la base i l'algorisme emprat) respecte al resultat experimental.

Taula 5.1. Energies de dissociació (en eV) per a la molècula d'hidrogen. a) Resultat experimental de la referència [286].

Ψ	Base 1	Base 2
HF	3.57	3.63
CASSCI	4.05	----
CASSCF	4.08	4.14
FCI	4.45	4.65
Exper. ^a	4.74	

A efectes d'examinar el contingut físic de la correlació electrònica es va canviar l'espai actiu d'orbitals adaptats a la simetria a orbitals atòmics ortogonals mitjançant la tècnica de projecció més ortogonalització simètrica.

Donades les característiques especials de l'espai actiu, per a la molècula d'hidrogen (en qualsevol conjunt de base) la matriu de transformació és:

$$\begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{-1}{\sqrt{2}} \end{pmatrix} \quad (5.1)$$

del que es dedueix fàcilment que els coeficients dels determinants OVB per a la funció monodeterminantal resulten ser 0.5, sigui quina sigui la naturalesa (neutra o iònica) del determinant, i sigui quina sigui la separació entre els dos àtoms de la molècula.

Així doncs, tot i que la descripció SCF proporciona una gran part de l'energia d'enllaç, la funció d'ona és molt més sensible a l'aproximació del camp promig que el valor numèric de l'energia. L'aproximació monodeterminantal descriu incorrectament la situació d'àtoms separats i hom diu que la molècula dissocia malament.

La simple inclusió de la correlació interna proporciona una descripció

molt més acurada. Només amb la inclusió d'una altra configuració, la funció d'ona canvia espectacularment; des d'una visió VB, doncs, es canvia la relació de coeficients iònic/neutre de 1 en la descripció SCF a qualsevol distància a un valor de 0.9 a distàncies més curtes que les d'equilibri, de 0.8 a la distància d'equilibri i el quocient disminueix fins al valor assimptòtic de zero a distància infinita (veure Taula 5.2). És el ben conegut efecte de la correlació dreta/esquerra de l'enllaç simple, o com aquí preferim anomenar, la disminució del pes dels determinants iònics per l'efecte de la correlació no dinàmica (el coeficient de l'estructura iònica, per l'efecte de la correlació interna, sempre és el resultat de

Taula 5.2. Coeficients per als determinants neutre (N) i iònic (I) per a la funció CASSCF i CASSCF abillada (~) per al H₂.

d(Å)	C _N	\tilde{C}_N	C _I	\tilde{C}_I	C _I /C _N	\tilde{C}_I/\tilde{C}_N
A) Base 1						
0.48	0.534	0.531	0.463	0.466	0.867	0.878
0.5	0.535	0.532	0.462	0.465	0.863	0.874
0.6	0.542	0.538	0.454	0.458	0.839	0.851
0.7	0.549	0.545	0.446	0.450	0.812	0.826
0.7412	0.552	0.548	0.442	0.447	0.800	0.815
0.8	0.557	0.552	0.436	0.441	0.783	0.799
0.9	0.565	0.561	0.425	0.431	0.751	0.769
1.0	0.575	0.569	0.412	0.419	0.716	0.736
1.1	0.585	0.579	0.397	0.406	0.679	0.701
1.5	0.629	0.623	0.322	0.335	0.512	0.539
2.0	0.677	0.673	0.204	0.217	0.302	0.323
3.0	0.705	0.705	0.053	0.056	0.075	0.079
4.0	0.707	0.707	0.012	0.012	0.016	0.017
B) Base 2						
0.65	0.545	0.540	0.450	0.456	0.826	0.845
0.7	0.549	0.543	0.446	0.453	0.813	0.833
0.7412	0.552	0.546	0.442	0.449	0.801	0.823
0.8	0.556	0.550	0.436	0.444	0.784	0.807
0.9	0.565	0.558	0.425	0.434	0.752	0.778
1.5	0.629	0.620	0.323	0.339	0.513	0.547
2.0	0.677	0.672	0.204	0.220	0.302	0.327
2.5	0.699	0.697	0.108	0.116	0.154	0.167
3.0	0.705	0.705	0.053	0.056	0.074	0.080
3.5	0.707	0.707	0.025	0.026	0.035	0.037
4.0	0.707	0.707	0.012	0.012	0.016	0.017

multiplicar el coeficient únic HF per un valor en tot cas més petit que la unitat). Donat que els resultats energètics a nivell CASSCF per a les dues bases no són molt diferents, la descripció OVB tampoc ho és, tal com es veu en la Taules 5.2.A (base 1) i 5.2.B (base 2).

En aquest punt m'agradaria introduir un nous tipus de representació que visualitza de manera esquemàtica aquest efecte. A més a més la representació serà molt útil en l'estudi de sistemes heteronuclears.

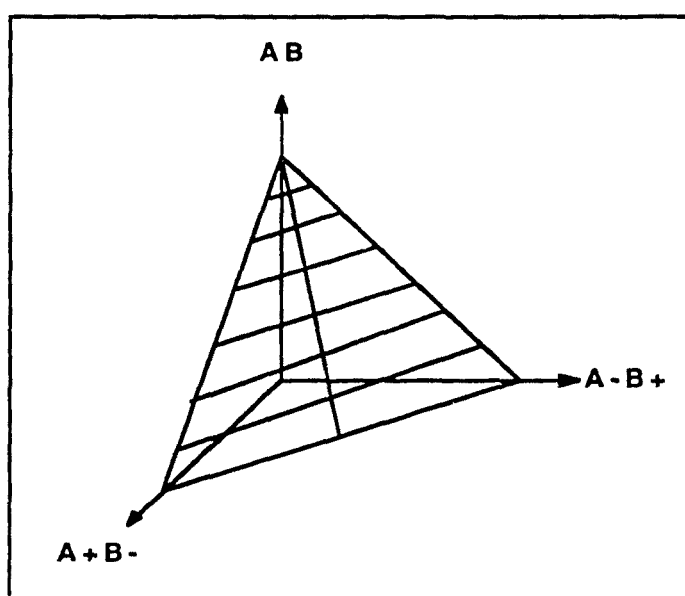


Figura 5.1. Representació triangular en tres dimensions.

Es realitza una representació tridimensional (Figura 5.1) a on en cada eix hi representem un tipus d'ionicitat; l'eix X correspon al pes de les estructures (A^+B^-), l'eix Y al pes de l'estructura (A^-B^+) i l'eix Z al pes de les estructures neutres ($A-B$). La representació es projecta sobre el pla (100) (Figura 5.2) ja que, al ser la suma de pesos igual a la unitat, qualsevol punt del pla (x,y) té definida d'entrada el valor en l'eix Z (val a dir que aquesta representació visualitza clarament que es tracta d'una base ortogonal, per la seva similitud amb l'espai R^3). De totes maneres, per claretat en la representació es visualitzen les línies d'isoneutralitat en la figura. Els vèrtex d'aquest triangle són representació de

situacions extremes. Així, l'origen de coordenades correspon a la funció de Heitler-London, és a dir, al cas totalment covalent (cercle negre); els altres vèrtex corresponen a les situacions totalment iòniques en un sentit o bé en l'altre.

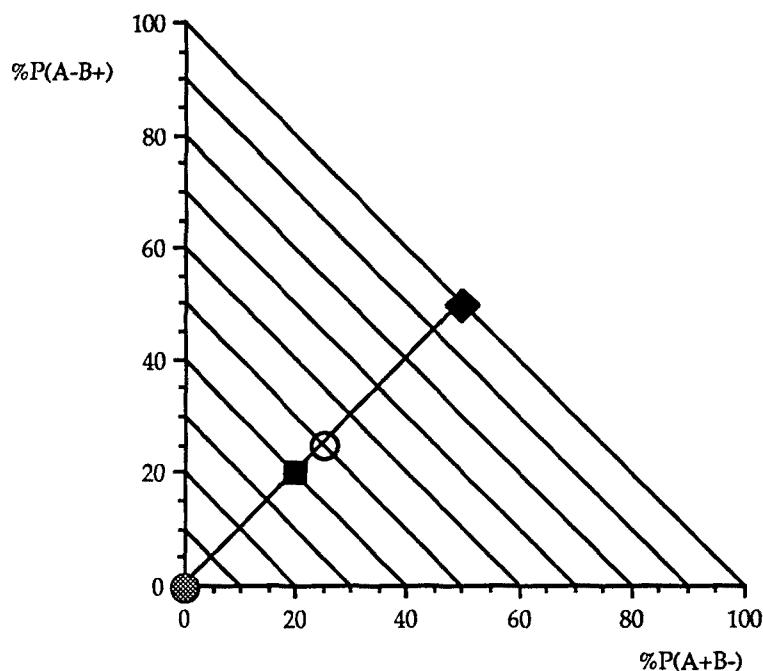


Figura 5.2. Representació triangular en dues dimensions.

El punt de tall (romb negre) entre la bisectriu del triangle i la línia de neutralitat nul·la corresponen a la funció exclusivament iònica.

Un punt de molta importància en aquesta representació correspon al punt marcat amb un cercle blanc en la Figura 5.2. No és més que el punt corresponent a la descripció HF per a la molècula d'hidrogen per a qualsevol distància, mentre que en la descripció correlacionada la posició del sistema en funció de la distància fluctua sobre la bisectriu fins a assolir l'origen de coordenades, el punt corresponent a la dissociació en els àtoms neutres (cercle negre). El quadrat fosc correspon a la descripció OVB (en aquesta base a la distància d'equilibri).

També cal remarcar que l'esquema dóna una bona idea de la polaritat del

sistema.

La bisectriu del triangle correspon a la línia de moment dipolar nul, ja que tots els punts sobre la recta tenen el mateix pes per a les dues estructures iòniques. Per tant, tots els sistemes diatòmics homonuclears es situaràn sobre aquesta recta. També cal afegir que, òbviament, quant més proper estigui el punt de l'origen de coordenades menys caràcter iònic tindrà l'enllaç covalent.

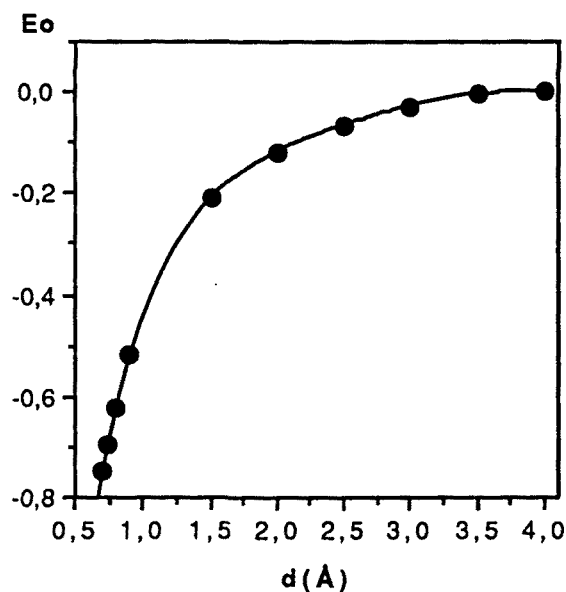


Figura 5.3. Variació del paràmetre E_0 amb la distància per a la molècula d'hidrogen i la base 2.

Tornant a la descripció VB de la molècula d'hidrogen, quan s'inclouen la resta de configuracions en l'expansió CI, l'energia de dissociació augmenta (veure Taula 5.1). La variació relativa de l'energia de dissociació amb la correlació dinàmica no és molt gran comparat amb l'efecte que produeix en d'altres sistemes; de l'abillament de la matriu CASCI, en resulten uns coeficients molt poc modificats. Si més no s'observa que hi ha un lleuger augment de les formes iòniques, més important per a la base d'ANOs que per a la base 1, cosa que està d'acord amb que per a la base 2 els efectes de la correlació dinàmica són un xic més importants (veure Taula 5.2; els coeficients amb tilda corresponen a la descripció DOVB).

Per una banda, la combinació dels dos primers determinants és de simetria Σ_g^+ , mentre que la dels dos segons pertany a la classe Σ_u^+ . Per altra banda, podem establir una relació entre aquestes combinacions i els quatre possibles determinants que apareixen d'emprar una base en termes locals. Així tenim que la combinació diferència:

$$\begin{aligned}
\Psi(1\Sigma_g^+) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \{ |\sigma_g \bar{\sigma}_g| - |\sigma_u \bar{\sigma}_u| \} = \\
&= \frac{1}{2\sqrt{2}} \{ |(a+b)\overline{(a+b)}| - |(a-b)\overline{(a-b)}| \} = \\
&= \frac{1}{2\sqrt{2}} \{ |a\bar{a}| + |a\bar{b}| + |b\bar{a}| + |b\bar{b}| - |a\bar{a}| + |a\bar{b}| + |b\bar{a}| - |b\bar{b}| \} = \\
&= \frac{1}{\sqrt{2}} \{ |a\bar{b}| + |b\bar{a}| \} \equiv N_1 + N_2
\end{aligned} \tag{5.3}$$

està lligada a un estat neutre, mentre que la combinació suma està lligada a un estat iònic:

$$\begin{aligned}
\Psi(1\Sigma_u^+) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \{ |\sigma_g \bar{\sigma}_g| + |\sigma_u \bar{\sigma}_u| \} = \\
&= \frac{1}{2\sqrt{2}} \{ |(a+b)\overline{(a+b)}| + |(a-b)\overline{(a-b)}| \} = \\
&= \frac{1}{2\sqrt{2}} \{ |a\bar{a}| + |a\bar{b}| + |b\bar{a}| + |b\bar{b}| + |a\bar{a}| - |a\bar{b}| - |b\bar{a}| + |b\bar{b}| \} = \\
&= \frac{1}{\sqrt{2}} \{ |a\bar{a}| + |b\bar{b}| \} \equiv I_1 + I_2
\end{aligned} \tag{5.4}$$

La interacció dels determinants de simetria u també està lligada a la combinació dels determinants neutres i iònics; per a la combinació triplet:

$$\begin{aligned}
\Psi(3\Sigma_u^+) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \{ |\sigma_u \bar{\sigma}_g| - |\sigma_g \bar{\sigma}_u| \} = \\
&= \frac{1}{2\sqrt{2}} \{ |(a-b)\overline{(a+b)}| - |(a+b)\overline{(a-b)}| \} = \\
&= \frac{1}{2\sqrt{2}} \{ |a\bar{a}| + |a\bar{b}| - |b\bar{a}| - |b\bar{b}| - |a\bar{a}| + |a\bar{b}| - |b\bar{a}| + |b\bar{b}| \} = \\
&= \frac{1}{\sqrt{2}} \{ |a\bar{b}| - |b\bar{a}| \} \equiv N_1 - N_2
\end{aligned} \tag{5.5}$$

obtenim un estat neutre, mentre que la combinació singulet prové d'un estat iònic:

$$\begin{aligned}
 \Psi(1\Sigma_u^+) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \{ |\sigma_u \bar{\sigma}_g| + |\sigma_g \bar{\sigma}_u| \} = \\
 &= \frac{1}{2\sqrt{2}} \{ |(a-b)(a+b)| + |(a+b)(a-b)| \} = \\
 &= \frac{1}{2\sqrt{2}} \{ |a\bar{a}| + |a\bar{b}| - |b\bar{a}| - |b\bar{b}| + |a\bar{a}| - |a\bar{b}| + |b\bar{a}| - |b\bar{b}| \} = \\
 &= \frac{1}{\sqrt{2}} \{ |a\bar{a}| - |b\bar{b}| \} \equiv I_1 - I_2
 \end{aligned} \tag{5.6}$$

Si volem determinar l'estat fonamental, de simetria $1\Sigma_g^+$, mitjançant una descripció amb orbitals moleculars adaptats a la simetria podem escollir treballar amb una matriu 2X2 incloent els dos determinants de simetria g:

$H_s(2 \times 2)$:

$$\begin{array}{cc}
 & \begin{array}{c} |\sigma_g \bar{\sigma}_g| \quad |\sigma_u \bar{\sigma}_u| \\ \left(\begin{array}{cc} E_1 & t \\ t & E_2 \end{array} \right) \end{array} \\
 \begin{array}{c} |\sigma_g \bar{\sigma}_g| \\ |\sigma_u \bar{\sigma}_u| \end{array} &
 \end{array} \tag{5.7}$$

la diagonalització de la matriu ens proporcionarà l'energia de l'estat fonamental, i també la del primer excitat de la mateixa simetria:

$$E(1\Sigma_g^+) = \frac{E_1 + E_2}{2} - \frac{\sqrt{(E_1 - E_2)^2 + 4t^2}}{2} \tag{5.8}$$

$$E(1\Sigma_g^{+*}) = \frac{E_1 + E_2}{2} + \frac{\sqrt{(E_1 - E_2)^2 + 4t^2}}{2} \tag{5.9}$$

així com els vectors propis associats:

$$\begin{aligned}
 \Psi(1\Sigma_g^+) &= c_1 |\sigma_g \bar{\sigma}_g| - c_2 |\sigma_u \bar{\sigma}_u| \equiv \\
 &\equiv (c_1 + c_2) \{ |a\bar{b}| + |b\bar{a}| \} + (c_1 - c_2) \{ |a\bar{a}| + |b\bar{b}| \}
 \end{aligned} \tag{5.10}$$

$$\begin{aligned}
 \Psi(1\Sigma_g^{+*}) &= c_2 |\sigma_g \bar{\sigma}_g| + c_1 |\sigma_u \bar{\sigma}_u| \equiv \\
 &\equiv (c_1 - c_2) \{ |a\bar{b}| + |b\bar{a}| \} + (c_1 + c_2) \{ |a\bar{a}| + |b\bar{b}| \}
 \end{aligned} \tag{5.11}$$

Per una banda, la combinació dels dos primers determinants és de simetria Σ_g^+ , mentre que la dels dos segons pertany a la classe Σ_u^+ . Per altra banda, podem establir una relació entre aquestes combinacions i els quatre possibles determinants que apareixen d'emprar una base en termes locals. Així tenim que la combinació diferència:

$$\begin{aligned}
 \Psi(1\Sigma_g^+) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \{ |\sigma_g \bar{\sigma}_g| - |\sigma_u \bar{\sigma}_u| \} = \\
 &= \frac{1}{2\sqrt{2}} \{ |(a+b)\overline{(a+b)}| - |(a-b)\overline{(a-b)}| \} = \\
 &= \frac{1}{2\sqrt{2}} \{ |a\bar{a}| + |a\bar{b}| + |b\bar{a}| + |b\bar{b}| - |a\bar{a}| + |a\bar{b}| + |b\bar{a}| - |b\bar{b}| \} = \\
 &= \frac{1}{\sqrt{2}} \{ |a\bar{b}| + |b\bar{a}| \} \equiv N_1 + N_2
 \end{aligned} \tag{5.3}$$

està lligada a un estat neutre, mentre que la combinació suma està lligada a un estat iònic:

$$\begin{aligned}
 \Psi(1\Sigma_u^+) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \{ |\sigma_g \bar{\sigma}_g| + |\sigma_u \bar{\sigma}_u| \} = \\
 &= \frac{1}{2\sqrt{2}} \{ |(a+b)\overline{(a+b)}| + |(a-b)\overline{(a-b)}| \} = \\
 &= \frac{1}{2\sqrt{2}} \{ |a\bar{a}| + |a\bar{b}| + |b\bar{a}| + |b\bar{b}| + |a\bar{a}| - |a\bar{b}| - |b\bar{a}| + |b\bar{b}| \} = \\
 &= \frac{1}{\sqrt{2}} \{ |a\bar{a}| + |b\bar{b}| \} \equiv I_1 + I_2
 \end{aligned} \tag{5.4}$$

La interacció dels determinants de simetria u també està lligada a la combinació dels determinants neutres i iònics; per a la combinació triplet:

$$\begin{aligned}
 \Psi(3\Sigma_u^+) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \{ |\sigma_u \bar{\sigma}_g| - |\sigma_g \bar{\sigma}_u| \} = \\
 &= \frac{1}{2\sqrt{2}} \{ |(a-b)\overline{(a+b)}| - |(a+b)\overline{(a-b)}| \} = \\
 &= \frac{1}{2\sqrt{2}} \{ |a\bar{a}| + |a\bar{b}| - |b\bar{a}| - |b\bar{b}| - |a\bar{a}| + |a\bar{b}| - |b\bar{a}| + |b\bar{b}| \} = \\
 &= \frac{1}{\sqrt{2}} \{ |a\bar{b}| - |b\bar{a}| \} \equiv N_1 - N_2
 \end{aligned} \tag{5.5}$$

obtenim un estat neutre, mentre que la combinació singulet prové d'un estat iònic:

$$\begin{aligned}
 \Psi(1\Sigma_u^+) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \{ |\sigma_u \bar{\sigma}_g| + |\sigma_g \bar{\sigma}_u| \} = \\
 &= \frac{1}{2\sqrt{2}} \{ |(a-b)\overline{(a+b)}| + |(a+b)\overline{(a-b)}| \} = \\
 &= \frac{1}{2\sqrt{2}} \{ |a\bar{a}| + |a\bar{b}| - |b\bar{a}| - |b\bar{b}| + |a\bar{a}| - |a\bar{b}| + |b\bar{a}| - |b\bar{b}| \} = \\
 &= \frac{1}{\sqrt{2}} \{ |a\bar{a}| - |b\bar{b}| \} \equiv I_1 - I_2
 \end{aligned} \tag{5.6}$$

Si volem determinar l'estat fonamental, de simetria $1\Sigma_g^+$, mitjançant una descripció amb orbitals moleculars adaptats a la simetria podem escollir treballar amb una matriu 2X2 incloent els dos determinants de simetria g:

$H_g(2 \times 2)$:

$$\begin{array}{cc}
 & \begin{array}{c} |\sigma_g \bar{\sigma}_g| \quad |\sigma_u \bar{\sigma}_u| \\ \left(\begin{array}{cc} E_1 & t \\ t & E_2 \end{array} \right) \end{array} \\
 \begin{array}{c} |\sigma_g \bar{\sigma}_g| \\ |\sigma_u \bar{\sigma}_u| \end{array} &
 \end{array} \tag{5.7}$$

la diagonalització de la matriu ens proporcionarà l'energia de l'estat fonamental, i també la del primer excitat de la mateixa simetria:

$$E(1\Sigma_g^+) = \frac{E_1 + E_2}{2} - \frac{\sqrt{(E_1 - E_2)^2 + 4t^2}}{2} \tag{5.8}$$

$$E(1\Sigma_g^+) = \frac{E_1 + E_2}{2} + \frac{\sqrt{(E_1 - E_2)^2 + 4t^2}}{2} \tag{5.9}$$

així com els vectors propis associats:

$$\begin{aligned}
 \Psi(1\Sigma_g^+) &= c_1 |\sigma_g \bar{\sigma}_g| - c_2 |\sigma_u \bar{\sigma}_u| \equiv \\
 &\equiv (c_1 + c_2) \{ |a\bar{b}| + |b\bar{a}| \} + (c_1 - c_2) \{ |a\bar{a}| + |b\bar{b}| \}
 \end{aligned} \tag{5.10}$$

$$\begin{aligned}
 \Psi(1\Sigma_g^+) &= c_2 |\sigma_g \bar{\sigma}_g| + c_1 |\sigma_u \bar{\sigma}_u| \equiv \\
 &\equiv (c_1 - c_2) \{ |a\bar{b}| + |b\bar{a}| \} + (c_1 + c_2) \{ |a\bar{a}| + |b\bar{b}| \}
 \end{aligned} \tag{5.11}$$

D'altra banda, si optem per treballar amb una representació matricial de l'operador en base als quatre determinants de la Figura 5.5,

$H_g(4 \times 4)$:

$$\begin{array}{c}
 |\sigma_g \bar{\sigma}_g| \\
 |\sigma_u \bar{\sigma}_u| \\
 |\sigma_u \bar{\sigma}_g| \\
 |\sigma_g \bar{\sigma}_u|
 \end{array}
 \begin{pmatrix}
 |\sigma_g \bar{\sigma}_g| & |\sigma_u \bar{\sigma}_u| & |\sigma_u \bar{\sigma}_g| & |\sigma_g \bar{\sigma}_u| \\
 E_1 & t & 0 & 0 \\
 t & E_2 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & E_3 & t \\
 0 & 0 & t & E_3
 \end{pmatrix}
 \quad (5.12)$$

la diagonalització de la matriu no afectarà a l'energia ni als vectors propis associats a la simetria g , car no hi ha acoblament entre els determinants de simetria diferents; per als estats de simetria u obtindrem:

$$E(3\Sigma_u^+) = E_3 - t \quad (5.13)$$

$$E(1\Sigma_u^+) = E_3 + t \quad (5.14)$$

i els vectors propis seràn els proporcionats per 5.5 i 5.6.

La principal diferència entre una representació matricial (2X2) o (4X4) està en que l'espai model està construït per dos o quatre estats respectivament.

La inclusió d'una altra monoexcitació, per exemple l'associada a la configuració $(\sigma_g^* \sigma_u^*)$, no afectarà tampoc a la solució de més baixa energia, ja que pel Teorema de Brillouin generalitzat les monoexcitacions tenen contribució nul.la sobre la funció CAS,

$$\langle \sigma_u^* \bar{\sigma}_g | \hat{H} | \Psi_{CAS} \rangle = 0 \quad (5.15)$$

però aquests determinants interaccionaran fortament amb les monoexcitacions de la funció CASSCF, de manera que el nostre espai

$H_2(6 \times 6)$:

$$\begin{array}{c}
 |\sigma_g \bar{\sigma}_g| \\
 |\sigma_u \bar{\sigma}_u| \\
 |\sigma_u \bar{\sigma}_g| \\
 |\sigma_g \bar{\sigma}_u| \\
 |\sigma_u^* \bar{\sigma}_g| \\
 |\sigma_g \bar{\sigma}_u^*|
 \end{array}
 \begin{pmatrix}
 |\sigma_g \bar{\sigma}_g| & |\sigma_u \bar{\sigma}_u| & |\sigma_u \bar{\sigma}_g| & |\sigma_g \bar{\sigma}_u| & |\sigma_u^* \bar{\sigma}_g| & |\sigma_g \bar{\sigma}_u^*| \\
 E_1 & t & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 t & E_2 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & E_3 & t & t_a & t_b \\
 0 & 0 & t & E_3 & t_b & t_a \\
 0 & 0 & t_a & t_b & E_4 & t_M \\
 0 & 0 & t_b & t_a & t_M & E_4
 \end{pmatrix} \quad (5.16)$$

inclourà ara dos estats triplets i dos singulets de simetria \underline{u} , a part dels estats g no modificats, és a dir:

	$\Psi(1\Sigma_g^+)$	$\Psi(1\Sigma_g^{*+})$	$\Psi(3\Sigma_u^+)$	$\Psi(1\Sigma_u^+)$	$\Psi(3\Sigma_u^+)$	$\Psi(1\Sigma_u^{*+})$
$ \sigma_g \bar{\sigma}_g $	c_1	c_2	0	0	0	0
$ \sigma_u \bar{\sigma}_u $	$-c_2$	c_1	0	0	0	0
$ \sigma_u \bar{\sigma}_g $	0	0	c_3	c_5	$-c_4$	$-c_6$
$ \sigma_g \bar{\sigma}_u $	0	0	$-c_3$	c_5	c_4	$-c_6$
$ \sigma_u^* \bar{\sigma}_g $	0	0	c_4	c_6	c_3	c_5
$ \sigma_g \bar{\sigma}_u^* $	0	0	$-c_4$	c_6	$-c_3$	c_5

(5.17)

Per tant, el paper de les monoexcitacions cap a l'espai extern, té com a efecte més important disminuir l'energia dels estats de simetria u .

Però hom també pot escollir la representació en base localitzada. En aquest cas, com hem vist al llarg d'aquesta memòria, existeixen quatre possibilitats, dues situacions neutres i dues idòniques:

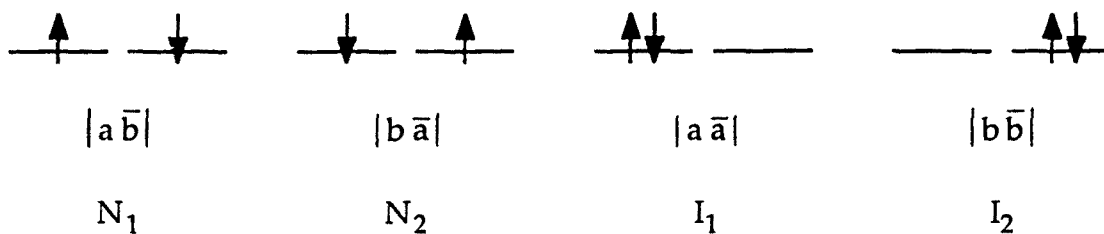


Figura 5.6. Possibles determinats VB en la base mínima per a l' H_2 .

La descripció de l'estat fonamental, en un espai isomorf a la base mínima, sempre implica l'acoblament entre els quatre determinants (excepte en el cas on els àtoms es troben a distància infinita, en el que la solució ve determinada per la suma dels determinants neutres). Així, la matriu de l'hamiltonià VB-CI es pot llegir en una base local

$H_L(4 \times 4)$:

$$\begin{array}{l}
 |a\bar{b}\rangle \\
 |b\bar{a}\rangle \\
 |a\bar{a}\rangle \\
 |b\bar{b}\rangle
 \end{array}
 \begin{pmatrix}
 |a\bar{b}\rangle & |b\bar{a}\rangle & |a\bar{a}\rangle & |b\bar{b}\rangle \\
 E_N & K & F & F \\
 K & E_N & F & F \\
 F & F & E_I & K \\
 F & F & K & E_I
 \end{pmatrix}
 \quad (5.18)$$

o bé expressar-la en funció de les combinacions suma i diferència dels determinats neutres i iònics:

$H_{CL}(4 \times 4)$:

$$\begin{array}{l}
 N_1+N_2 \\
 I_1+I_2 \\
 N_1-N_2 \\
 I_1-I_2
 \end{array}
 \begin{pmatrix}
 N_1+N_2 & I_1+I_2 & N_1-N_2 & I_1-I_2 \\
 E_N+K & 2F & 0 & 0 \\
 2F & E_I+K & 0 & 0 \\
 0 & 0 & E_N-K & 0 \\
 0 & 0 & 0 & E_I-K
 \end{pmatrix}
 \quad (5.19)$$

La diagonalització d'aquesta matriu proporciona (d'acord amb les relacions 5.3-5.6 i 5.10 i 5.11), un estat purament neutre (${}^3\Sigma_u^+$), un purament iònic (${}^1\Sigma_u^+$), i dos estats de simetria (${}^1\Sigma_g^+$) que impliquen un acoblament neutre-iònic, i òbviament l'energia associada a cadaun d'ells serà la mateixa que l'obtinguda quan hom pren la representació $H_S(4 \times 4)$ de 5.12.

La inclusió de les monoexcitacions, a causa del Teorema de Brillouin generalitzat, presenta una contribució nul·la sobre l'estat fonamental. Com a exemple representatiu, podem veure com la monoexcitació vers un orbital virtual de l'àtom a no interacciona amb la funció associada a l'estat fonamental:

$$\begin{aligned} \langle \hat{a}^* \hat{a} | \hat{H} | \Psi_{CAS} \rangle &= \langle (\sigma_g^* - \sigma_u^*) (\sigma_g - \sigma_u) | \hat{H} | \Psi_{CAS} \rangle = \\ &= \langle \sigma_g^* \bar{\sigma}_g | \hat{H} | \Psi_{CAS} \rangle + \langle \sigma_u^* \bar{\sigma}_u | \hat{H} | \Psi_{CAS} \rangle = 0 \end{aligned} \quad (5.20)$$

LLavors, si mantenim el nostre espai actiu com l'espai OVb, $H_L(4 \times 4)$, tot i que les monoexcitacions no afectaran a l'energia de l'estat fonamental, ni als coeficients dels determinants neutres i iònics per aquest estat, si afectaran als paràmetres associats a l'energia dels altres estats, ja que com hem vist sempre hi han monoexcitacions que modifiquen l'energia dels estats de simetria u o dels de simetria g excitats. Cal afegir que en el procediment DOVB es pertorba la base de determinants i no la base de configuracions, i per tant, cada acoblament efectiu entre els determinants de l'espai model dependrà de les integrals en el numerador del segon (i tercer) terme de la dreta en l'equació 5.2, que no tenen perquè ser zero a priori. Llavors es pot explicar que l'efecte de les monoexcitacions varia l'energia efectiva del determinant neutre (o iònic), cosa que implica que l'abillament de l'energia del determinant neutre no varii en funció de r^{-6} en tot l'espectre de distàncies d'enllaç. Hem comprovat que aquesta dependència de r^{-6} sols s'observa a partir de 2Å. Llavors a distàncies curtes sembla que la disminució exagerada es degui precisament a les monoexcitacions, tot i que, remarquem de nou, no afectarà aquesta disminució de la seva energia efectiva, a l'energia de l'estat fonamental, ni a llur vector propi associat.

Per al cas de la molècula d'hidrogen, els elements no-diagonals són de dos tipus: els associats a integrals de bescanvi i els associats a transferències de càrrega. Respecte a les integrals de bescanvi efectives, cal resaltar que a ordre zero de pertorbació les integrals que acoblen els dos determinants neutres o els dos iònics,

$$K_N = \langle | a\bar{b} | | \hat{H} | | b\bar{a} | \rangle = (ab | ba) = K_{ab} \quad (5.21)$$

$$K_I = \langle | a\bar{a} | | \hat{H} | | b\bar{b} | \rangle = (ab | ab) = K_{ab} \quad (5.22)$$

tenen estrictament el mateix valor, mentre que l'efecte de la correlació dinàmica sobre el nostre espai es tradueix en una diferenciació en el valor d'aquesta integral d'acoblament. Per al cas de l'hidrogen, la integral K_N disminueix a qualsevol distància respecte al valor a ordre zero, mentre que la integral que

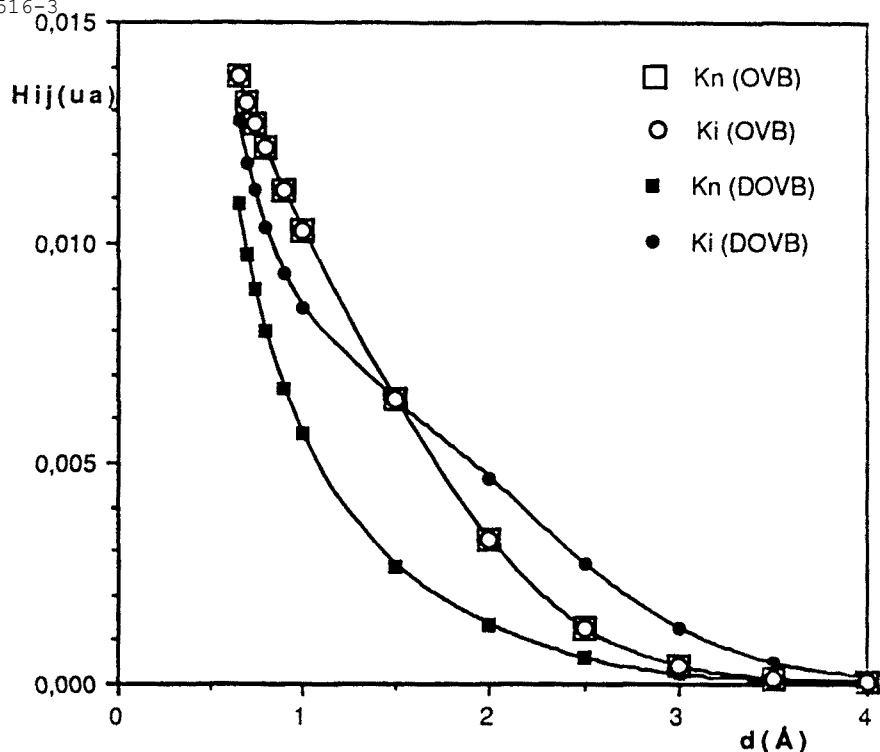


Figura 5.7. Integrals de bescanvi per a l'H₂ (base 2), abans (OVB) i després (DOVB) de l'abillament.

acoba els determinants iònics disminueix a distàncies curtes i augmenta de valor a distàncies majors de dos vegades la distància d'equilibri, respecte al valor abans de l'abillament, com es pot veure a la Figura 5.7.

En quant a la integral F entre els determinants neutre i iònic, que és la responsable de la deslocalització electrònica,

$$F = \langle |a\bar{b}| | \hat{H} | |a\bar{a}| \rangle = \langle a | \hat{h} | b \rangle + (aa | ba) = h_{ab} + J_{ab}^a \quad (5.23)$$

hom observa que disminueix exponencialment amb la distància internuclear (veure Figura 5.7). L'efecte de la correlació dinàmica provoca una disminució d'un 20% aproximadament, deguda principalment a efectes de correlació angular de l'àtom carregat negativament.

Un paràmetre sovint associat [287] a la importància o no de la correlació en els sistemes, és el quocient entre la integral de transferència de càrrega, F, i la

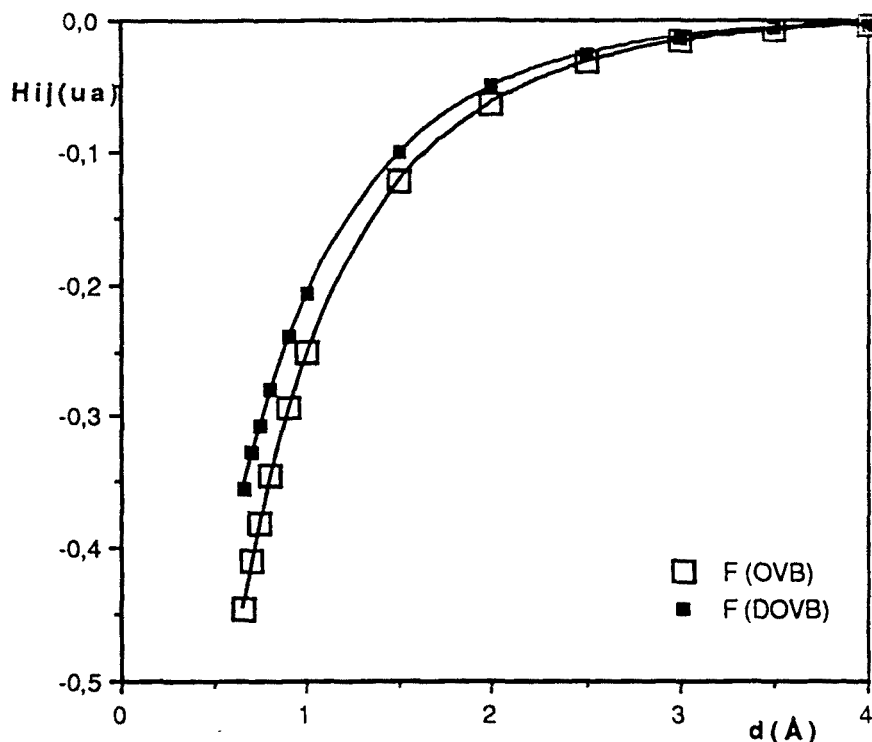


Figura 5.8. Integrals de transferència per a l'H₂ (base 2), abans (OVV) i després (DOVB) de l'abillament.

separació energètica entre els determinants neutres i iònics, paràmetre U emprat en la Teoria dels Hamiltonians de Hubbard [288].

En el model de Hubbard, es redueix el nombre d'orbitals a un sol orbital localitzat per centre, ocupat per cap, un o dos electrons (de diferent spin). L'hamiltonià per al model de Hubbard conté dos tipus de termes:

- Un terme diagonal que implica una energia positiva U , tantes vegades com el nombre de nivell iònic doblement ocupats, més una energia ϵ (sense significat físic), tants cops com número d'electrons.
- Un terme no diagonal que implica elements de matriu F diferents de zero entre parells d'estats que difereixen només per la transferència d'un electró (sense canvi d'spin) d'un centre cap a un veí.

El terme **a**, en absència del segon, afavorirà moments magnètics locals, ja que es suprimeix la possibilitat d'un segon electró (amb spin oposat) en els llocs simplement ocupats. El terme **b**, en absència del primer, porta a un espectre de bandes convencional i a nivells monoelectrònics de Bloch en els que cada electró es distribueix per tot el cristall sencer. Quan els dos termes són presents, es pot treure informació interessant en molts casos. Per exemple, quan el nombre d'electrons és igual al nombre total de centres (el cas que ens ocupa), llavors en el límit de repulsió intracentres negligible ($F \gg U$), es té una banda metàl·lica semi-plena. En el límit contrari, quan $U \gg F$, llavors es poden emprar hamiltonians de spin de Heisenberg (amb una integral de bescanvi $|J| = 4t^2/U$) per a descriure les excitacions de baixa energia.

Dins el model de Hubbard, es parla de forta correlació quan

$$|F/U| \rightarrow 0 \quad (5.24)$$

i de correlació feble quan aquest quocient tendeix a infinit. Quan U és estrictament zero retrobem el mètode de Hückel.

Acabem de veure com la diferència d'energia efectiva entre les situacions neutra i iònica disminueix quan s'incorpora la correlació dinàmica. Per tant podem dir que :

$$0 = U_{\text{Hückel}} < U_{\text{dinàmica}} < U_{\text{no dinàmica}} \quad (5.25)$$

Per tant, per a un valor donat de la integral de transferència de càrrega, és lògic que el valor del paràmetre $|F/U|$ augmenti quan s'introdueix la correlació dinàmica. És a dir, l'augment del quocient $|F/U|$ indica que una interacció de configuracions en una base mínima té en compte la correlació no dinàmica, però negligeix la correlació dinàmica pel que hauria de donar una relació d'aquests paràmetres massa petita.

En la Taula 5.3 es dona l'evolució d'aquest quocient en relació a la distància d'enllaç per a la base 2, per al cas OVB i el DOVB. Lògicament, a distàncies grans el quocient té un valor proper a zero, car l'efecte de la correlació hi és present, doncs la funció correlacionada trenca la degeneració entre les

situacions neutra i iònica. Per altra banda, els valors més grans corresponen a les distàncies més curtes, allà on la funció monodeterminantal és precisament menys dolenta. És important comprovar que l'efecte de la correlació dinàmica es tradueix en un augment del quocient $|F/U|$, indicant que una interacció de configuracions en una base mínima té en compte certa part de la correlació, però negligeix la correlació dinàmica i per tant, com deiem, proporciona una relació d'aquest paràmetre massa petita.

Taula 5.3. Quocient $|F/U|$ abans (a) i després (b) de l'abillament per al H_2 (base 2); b/a factor per el que augmenta com a efecte de la correlació dinàmica.

d(Å)	a	b	b/a
0.65	1.339	1.489	1.112
0.70	1,197	1,372	1,146
0,7412	1,119	1,283	1,147
0.80	1,017	1,167	1,148
0.90	0,867	0,966	1,149
1.00	0,741	0,852	1,149
1.50	0,348	0,396	1,141
2.00	0,166	0,185	1,117
2.50	0,079	0,086	1,093
3.00	0,037	0,040	1,074
3.50	0,018	0,019	1,064
4.00	0,008	0,009	1,054

Finalment i d'acord amb les expressions reflexades a 5.19, hem calculat l'energia associada als quatre estats en la representació mínima, tant per al cas OVB com per al cas abillat (Taula 5.4). Si bé l'energia de l'estat fonamental és prou acurada [144], la descripció dels estats excitats no ho és. La raó radica en que el nostre procediment DOVB està parametritzat per a reproduir només l'energia de l'estat fonamental en la base de treball. Des d'una representació adaptada a la simetria, diríem que l'estat fonamental constitueix l'espai model principal, mentre que la resta d'estats excitats constitueixen l'espai model intermediari (veure Figura 3.6) i per tant no són d'extranyar aquests resultats.

Dels resultats, cal destacar que, mentre que l'abillament dels estats neutres ($^1\Sigma_g^+$ i $^3\Sigma_u^+$) tendeix a zero quan la distància internuclear augmenta, l'abillament dels estats iònics ($^1\Sigma_u^+$ i $^1\Sigma_g^+$) tendeix a un valor no nul, i, a més a més és molt més gran a qualsevol distància. Resultats que mostren novament com l'efecte més important de la correlació passa per la correcció de l'energia i de l'acoblament efectiu dels determinants iònics.

Taula 5.4. Energia dels diferents estats de l'espai actiu, abans (OVB) i després (DOVB) de l'abillament pertorbatiu, per a l' H_2 (base 2).

d(Å)	OVB				DOVB			
	$^1\Sigma_g^+$	$^1\Sigma_g^{+*}$	$^3\Sigma_u^+$	$^1\Sigma_u^+$	$^1\Sigma_g^+$	$^1\Sigma_g^{+*}$	$^3\Sigma_u^+$	$^1\Sigma_u^+$
0,65	-1,144	-0,434	-0,091	0,674	-1,166	-0,587	-0,350	0,276
0,7412	-1,150	-0,511	-0,169	0,522	-1,172	-0,645	-0,408	0,162
0,74	-1,152	-0,566	-0,225	0,412	-1,173	-0,685	-0,448	0,080
0,80	-1,151	-0,633	-0,294	0,273	-1,171	-0,735	-0,498	-0,025
0,90	-1,143	-0,723	-0,385	0,079	-1,161	-0,801	-0,563	-0,172
1,50	-1,058	-0,946	-0,595	-0,458	-1,067	-0,963	-0,714	-0,591
2,00	-1,018	-0,986	-0,604	-0,560	-1,021	-0,991	-0,718	-0,675
2,50	-1,004	-0,997	-0,578	-0,565	-1,005	-0,998	-0,697	-0,683
3,00	-1,001	-0,999	-0,549	-0,546	-1,001	-1,000	-0,673	-0,668
3,50	-1,000	-1,000	-0,525	-0,524	-1,000	-1,000	-0,660	-0,658
4,00	-1,000	-1,000	-0,507	-0,506	-1,000	-1,000	-0,642	-0,642

En connexió, hem assajat un abillament diagonal empíric de la matriu OVB. Normalment, l'energia de l'estructura iònica és veu decalada per una quantitat pràcticament igual a l'estabilització de l'ió negatiu per la correlació angular. Si escrivim la matriu CI en funció de Φ_N , Φ_I i Φ_K (essent aquesta darrera una configuració externa no de valència, que introdueix la correlació angular de la configuració iònica) :

$$\begin{pmatrix} \phi_N & \phi_I & \phi_K \\ 0 & 2F & \varepsilon \\ 2F & \Delta E & h \\ \varepsilon & h & \Delta E' \end{pmatrix} \quad (5.26)$$

a on s'ha pres el zero d'energia com $\langle \phi_N | H | \phi_N \rangle$; negligint l'acoblament, ε , entre la configuració de valència neutra i ϕ_K , obtenim la següent matriu efectiva 2X2:

$$\begin{pmatrix} \phi_N & \phi_I \\ 0 & 2F \\ 2F & \Delta E + \frac{h^2}{\Delta E - \Delta E'} \end{pmatrix} \quad (5.27)$$

Ara, si per ϕ_K considerem la combinació dels determinants iònics de caràcter dominant p sobre cadascun dels àtoms:

$$\phi_K = \frac{1}{\sqrt{6}} (x_a \bar{x}_a + y_a \bar{y}_a + z_a \bar{z}_a + x_b \bar{x}_b + y_b \bar{y}_b + z_b \bar{z}_b) \quad (5.28)$$

i anomenen K_p a la integral de bescanvi sp monocèntrica, llavors és possible establir:

$$\frac{h^2}{\Delta E - \Delta E'} \approx \frac{3K_{sp}^2}{\Delta E - \Delta E'} = \frac{3K_{sp}^2}{\Delta E (s^2 \rightarrow p^2)} = \Delta(EA) \quad (5.29)$$

amb la qual cosa s'estableix una relació entre el canvi sofert en l'energia de les estructures iòniques, abans i després de l'abillament, i l'error comés en el càlcul de l'electroafinitat en la base (en situacions amb més electrons, el decalatge estarà lligat a la diferència entre el potencial d'ionització i l'electroafinitat, però en el nostre cas les energies associades a H^+ i H són exactes). Aquestes idees, de ser certes, suportarien els treballs anteriors d'addició a posteriori dels efectes de la correlació dinàmica de Lievin [273,274] i Ruedenberg [256] i els treballs, en aquest sentit de modificació de les integrals bielectròniques, de Goddard [275]. En general, s'assumeix que l'error en l'assíptota iònica es manté pràcticament a qualsevol distància i l'abillament diagonal implica el mateix decalatge a totes les distàncies internuclears.

Prenen el bloc corresponent als estats de simetria g en la representació matricial 5.19 i aplicant l'abillament asimptòtic Δ de les formes iòniques, podem escriure:

$\tilde{H}_{CL}(2 \times 2)$:

$$\begin{matrix} N_1+N_2 \\ I_1+I_2 \end{matrix} \begin{pmatrix} N_1+N_2 & I_1+I_2 \\ E_N+K & 2F \\ 2F & (E_I+K)-\Delta \end{pmatrix} \quad (5.30)$$

L'energia associada als estats $^1\Sigma_g^+$ i $^1\Sigma_g^{+*}$ vindrà donada per les equacions 5.8 i 5.9, respectivament, amb $E_1 = E_N + K$, $E_2 = E_I + K - \Delta$ i $t = 2F$.

Hem realitzat dos abillaments diagonals asimptòtics, un amb $\Delta = EA$ (a a la Taula 5.5) i l'altre amb $\Delta = \Delta(EA)$ (error en l'estimació de l'electroafinitat; b en la Taula 5.5). Per a la base 2 els resultats es mostren a la Taula 5.5, juntament amb els valors corresponents als dos estats en la descripció *Full-CI*. Per a aquesta base, l'afinitat electrònica té un valor de 0.1964 u.a. i l'error en la seva determinació, respecte al valor experimental de 0.74 eV, va ser de 0.223 ua. De la taula es poden extreure les següents conclusions: l'energia d'estabilització per la correlació dinàmica és inconsistent i sobreestimada quan es realitza un abillament diagonal que impliqui només el canvi de les estructures iòniques; tot i que els resultats respecte a l'estat excitat es milloren respecte a la descripció d'ordre zero, els resultats tampoc són acceptables car l'energia d'aquest estat es subestimada a distàncies interatómiques curtes i sobreestimada a distàncies d'enllaç grans, respecte als resultats *full-CI* en aquesta base. Aquest resultat fa suposar que la descripció d'aquests estats no és possible sense la reducció de les integrals de transferència de càrrega, F. Per a confirmar-ho, hem testejat a la distància d'equilibri (allà on precisament l'error en l'energia del determinant neutre és de magnitud molt similar (0.224 ua) a l'error en l'electroafinitat) que un abillament simultani de l'energia del determinant iònic ($\Delta = EA$) i de la integral de bescanvi ($F' = F - \Delta/2$), proporciona una energia millor per a l'estat excitat que amb el decalarge únic (0.13173 ua), però malauradament l'energia de l'estat fonamental s'infrestima en una quantitat inacceptable, ja que l'energia esdevé molt superior a l'energia HF. Sembla doncs que l'omissió de les correccions degudes a la dispersió, que afecten als components VB neutres,

provoquen greus problemes d'inconsistència en els resultats. Comparant els resultats amb els de la Taula 5.4 es pot concloure que, tot i que els resultats DOVB per als estats excitats no són gens bons, com a mínim els bons resultats respecte a l'estat fonamental estan assegurats amb la metodologia DOVB, i en tot cas, les energies corresponents als estats excitats són millors que els obtinguts amb el simple abillament diagonal.

La millora dels resultats respecte als estats excitats hauria de passar per una correcció efectiva d'ordre superior, o bé per una altra definició de l'espai model. (Els resultats respecte a la base 1 no canvien els presents resultats i les conclusions derivades).

Taula 5.5. Energia associada (ua) als estats $1\Sigma_g^+$ i $1\Sigma_g^{+*}$ en funció de la distància internuclear, d (Å), per a la base 2 (FCI=full-CI; a) abillament diagonal assimptòtic $\Delta=EA$; b) abillament diagonal assimptòtic $\Delta=\Delta(EA)$, error en l'electroafinitat).

$d(\text{Å})$	FCI		a		b	
	$1\Sigma_g^+$	$1\Sigma_g^{+*}$	$1\Sigma_g^+$	$1\Sigma_g^{+*}$	$1\Sigma_g^+$	$1\Sigma_g^{+*}$
0,65	-1,16593	---	-1,22318	0,56696	-1,23556	0,55274
0,70	-1,17157	-0,05515	-1,23389	0,40962	-1,24612	0,39525
0,7412	-1,17286	-0,10746	-1,23487	0,29791	-1,24703	0,28347
0,80	-1,17091	-0,17650	-1,23238	0,15758	-1,24444	0,14304
0,90	-1,16092	-0,27064	-1,22120	-0,03847	-1,23305	-0,05322
1,00	-1,14628	-0,34542	-1,20500	-0,19236	-1,21661	-0,20735
1,50	-1,06706	-0,62144	-1,11151	-0,60033	-1,12144	-0,61732
2,00	-1,02140	-0,70499	-1,04395	-0,72995	-1,04978	-0,75072
2,50	-1,00538	-0,70983	-1,01234	-0,75365	-1,01441	-0,77818
3,00	-1,00121	-0,69650	-1,00280	-0,74023	-1,00329	-0,76633
3,50	-1,00025	-0,67990	-1,00056	-0,72043	-1,00066	-0,74693
4,00	-1,00003	-0,66437	-1,00007	-0,70281	-1,00009	-0,72939

5.1.2 LA MOLÈCULA DE LITI.

Si bé la molècula d'hidrogen ha estat la molècula test per excel·lència, la de liti també ha estat ben examinada al llarg de la història, sobre tot des de que ha estat possible l'ús de funcions correlacionades. Els resultats que es presenten corresponen a una base extesa $7s4p1d$ [289]. A nivell SCF l'energia de dissociació, D_e , és només de 0.15 eV, a nivell CASSCF de valència, de dues configuracions implicant només orbitals $2s$, assoleix el valor de 0.43 eV, mentre que els resultats experimentals indiquen un pou ben profund de 1.05eV. Amb la descripció *Full-CI* en aquesta base, l'energia de dissociació que s'obté, 1.05eV, està doncs en perfecte acord amb les dades experimentals. Això implica que la correlació externa és responsable d'un 60% de l'energia d'enllaç d'aquesta molècula, que comparat amb el 13% per al cas de la molècula d'hidrogen, anteriorment discutida, fan que aquest sistema esdevingui un bon model per a la calibració de l'anàlisi OVB i DOVB. De ser aquest mètodes efectius, cal esperar que els resultats per a la molècula de liti siguin similars als obtinguts per la molècula d'hidrogen però molt més contrastats.

Com en el cas de l'hidrogen, l'espai efectiu el constitueixen els dos determinants neutres i els dos iònics. Els NAMOs s'han obtingut per la transformació 5.1.

La Figura 5.9 dona l'evolució dels coeficients dels determinants neutres i iònics, per a la descripció monodeterminantal $|\sigma_g^2|$, per a la funció CASSCF i per a la DOVB.

Com en el cas anterior, el principal efecte de la correlació no-dinàmica es tradueix en la diferenciació dels coeficients neutres i iònics. La relació de coeficients I/N passa de ser 1 en la descripció HF a tenir un valor de 2/3 aproximadament en la geometria d'equilibri (5.05 ua); la inclusió de la correlació dinàmica en el marc DOVB restaura la relació a un valor de 0.8 (a mig camí entre la descripció HF i la OVB).

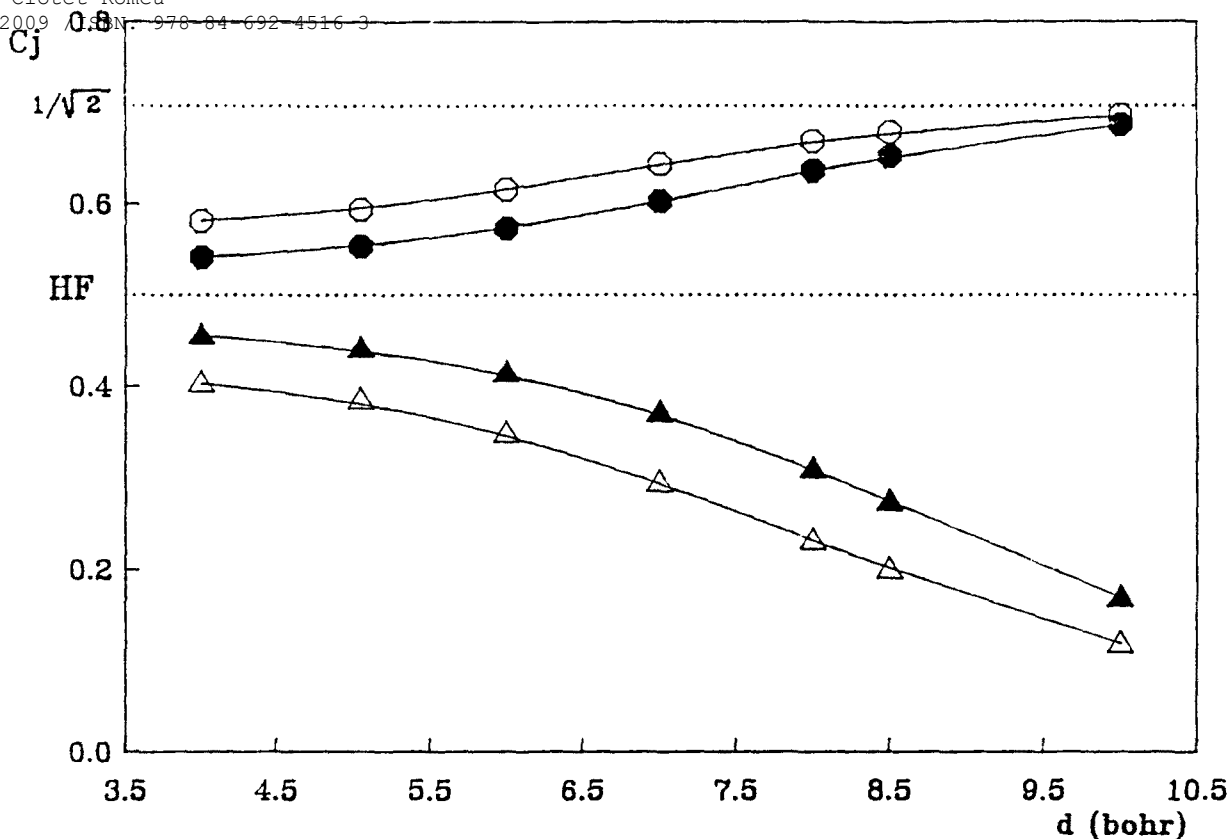


Figura 5.9. Evolució dels coeficients dels determinants neutres (cercles) i iònics (triangles), relatius a les funcions CASSCF (blancs) i CASSCF abillada (negres).

La representació triangular (Figura 5.10), presentada en el capítol anterior, mostra clarament que en la descripció CASSCF (quadrat negre) la funció té un caràcter al voltant d'un 10% més neutre que la molècula d'hidrogen a la distància d'enllaç (comparar amb el quadrat negre de la Figura 5.2); la inclusió de la correlació dinàmica (cercle negre) retorna el punt representatiu cap a la descripció HF (cercle blanc).

Mentre que l'efecte de la correlació dinàmica sobre els pesos efectius de les situacions neutres i iòniques era inapreciable per a la molècula d'hidrogen en les escales donades en les Figures 5.9 i 5.10 per al Li_2 , es veu en aquestes figures una clara separació dels efectes d'un i altre tipus de correlació. Això avala els procediments OVB i DOVB en quant a reflexar els percentatges dels diferents tipus de correlació sobre l'energia de dissociació.

El fet que l'abillament augmenti el contingut iònic de la funció d'ona és una conseqüència directa de la sobreestimació de la diferència d'energia neutra-iònica

en la matriu CASSCF. Llavors hom diu [185] que els OMs CASSCF defineixen un espai de valència promig, una mena de compromís entre les diferents situacions VB que no és òptim ni per a les situacions iòniques ni per a les neutres. Davant els resultats d'un dels darrers treballs de Hiberty i col.laboradors [290], en un marc VB no ortogonal, en el que s'optimitzen diferents conjunts d'orbitals per a les diferents situacions neutres i iòniques per a la molècula de fluor, trobem un nou suport a aquesta idea. Si els efectes de la correlació dinàmica actuen, dispersió apart, essencialment sobre els components iònics, la inclusió d'excitacions cap a capes més difuses provoca contraccions i expansions instantànies de l'orbital atòmic, (com hem vist en els primers apartats del tercer capítol) llavors hom diu que per efecte de la correlació dinàmica es dona la "respiració" de l'orbital atòmic per tal d'adaptar-se a les diferents situacions i atenuar els contrastes introduïts pel mètode CASSCF¹.

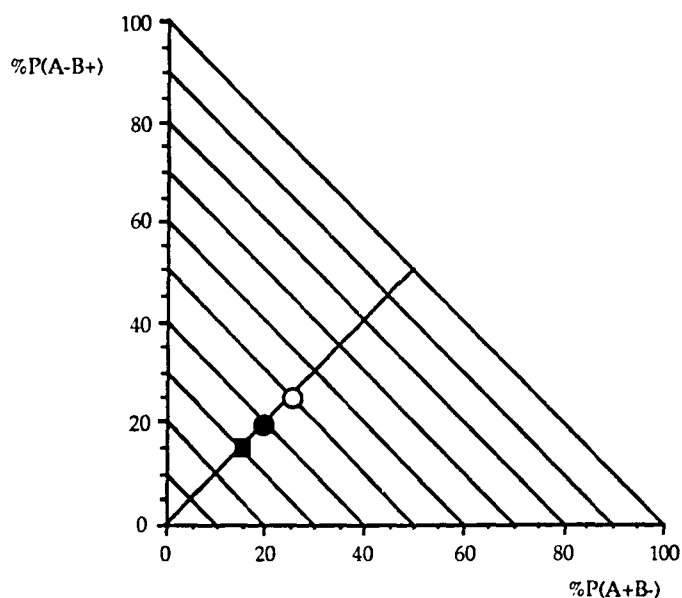


Figura 5.10. Representació triangular per al Li_2 (Cercle blanc: HF; Quadrat negre : OVB; Cercle negre: DOVB).

¹ En general, però el terme «respiració» s'utilitzarà per a designar l'efecte produït per les monoexcitacions cap a orbitals del mateix valor de l , mentre que es dirà polarització d'un iò per efecte de l'altre a les monoexcitacions cap a funcions de l diferent, deixant els termes usuals de correlació radial i angular per a les diexcitacions.

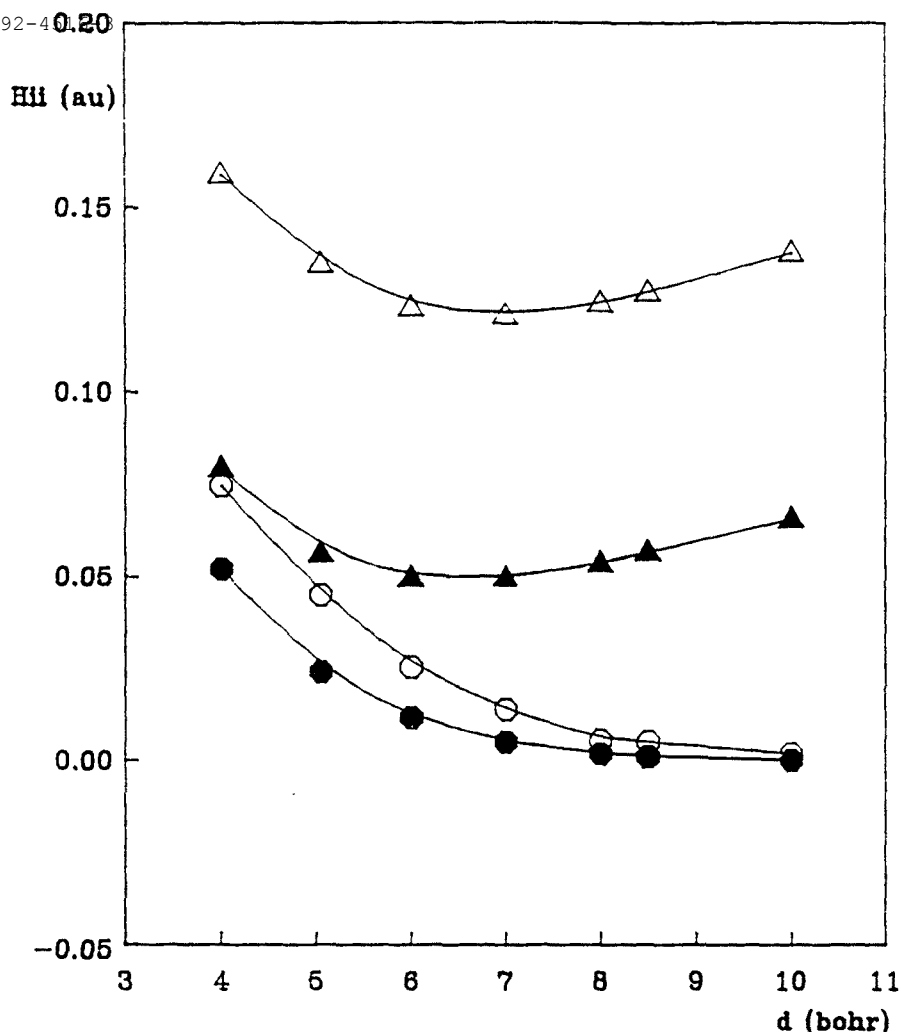


Figura 5.11. Elements de matriu diagonals, H_{ii} , per al Li_2 , en funció de la distància interatòmica (cercles: det. neutre; triangles: iònic; blanc: CASSCF; negre: CASSCF abillada).

La Figura 5.11 dona l'evolució de les energies diagonals relatives als determinants OVB neutres i iònics abans i després del vestiment. Els comentaris que s'en deriven són similars als discutits en l'apartat anterior concernents a la molècula d'hidrogen.

Novament la disminució de l'energia dels determinants iònics és el fet més remarcable. També val a dir que entre 8.5 a 10 bohr la correcció segueix una dependència de r^{-6} . Si el gap d'energia entre les situacions neutres i iòniques es divideix per 1.4 a la distància d'equilibri per a la molècula d'hidrogen, els resultats aquí són més espectaculars, doncs el gap energètic és divideix per 2.8 a r_{eq} mostrant novament que els efectes de la correlació dinàmica són més importants per al cas del Li_2 (val a dir que aquesta diferència no es pot associar a la correlació

dels electrons del cor de cada àtom de liti, doncs han estat inactivats en l'expansió DOVB).

La Figura 5.12 mostra l'evolució dels elements no-diagonals en funció de la separació internuclear. Com en el cas de l' H_2 , la integral de bescanvi efectiva que acobla els determinants neutres $|ab|$ i $|ba|$ es redueix a distàncies interatòmiques curtes, mentre la integral de bescanvi efectiva entre els determinants iònics, que tenia el mateix pes que l'anterior a ordre zero de pertorbació, augmenta el seu valor com a conseqüència de la correlació dinàmica sobre l'espai de valència.

La integral F_{ab} que acobla un determinant iònic i un de neutre decreix exponencialment amb la distància i té un valor més gran que les anteriors integrals d'acoblament entre determinants de la mateixa ionicitat. El seu paper és molt important, car en una descripció OVB és la responsable del caràcter enllaçant

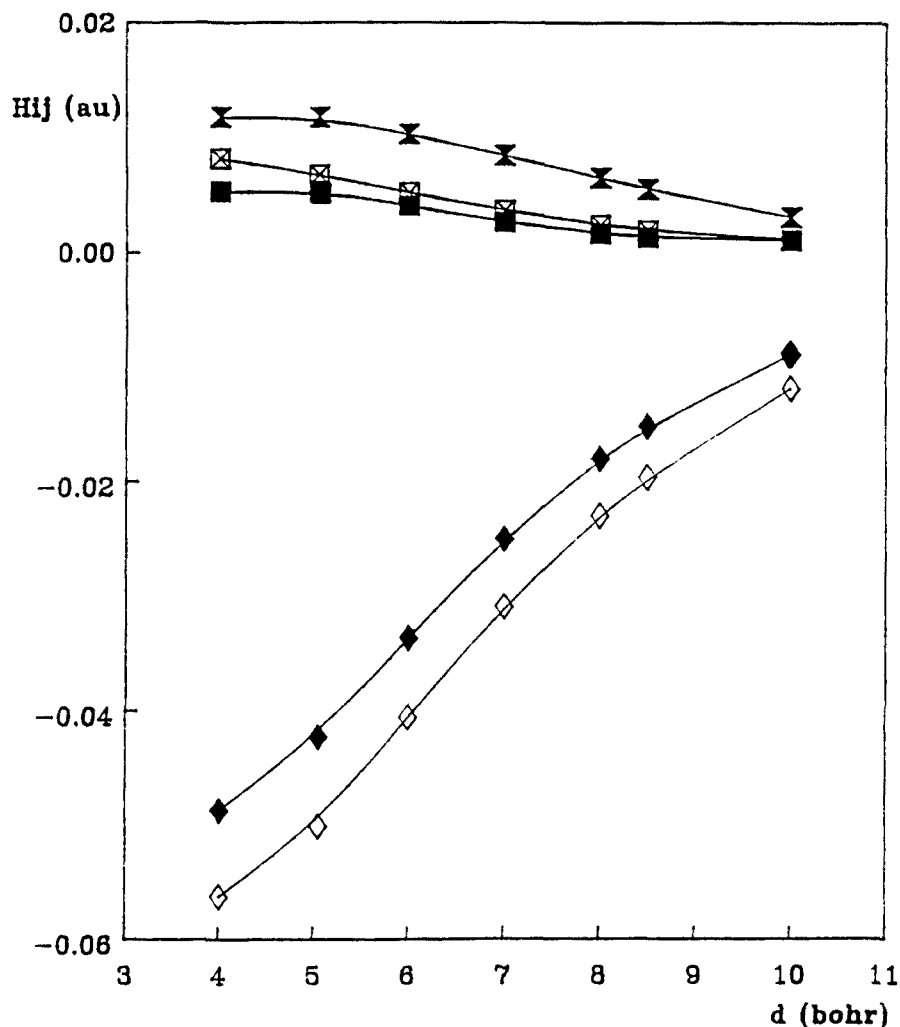


Figura 5.12. Evolució dels elements matricials no-diagonals. Interacció entre els determinants neutres (quadrat), entre els iònics (doble triangle), i entre un neutre i un iònic (romb) relatius a les funcions CASSCF (blancs) i CASSCF abillada (negres).

de l'estat fonamental. Observis en la Figura 5.11 com l'estat estrictament neutre és de naturalesa no-enllaçant (crítica usual dels esquemes VB ortogonal). L'abillament disminueix aquest acoblament efectiu en un 16% entre 5 i 7 ua, essent la principal responsable la correlació angular de les formes iòniques.

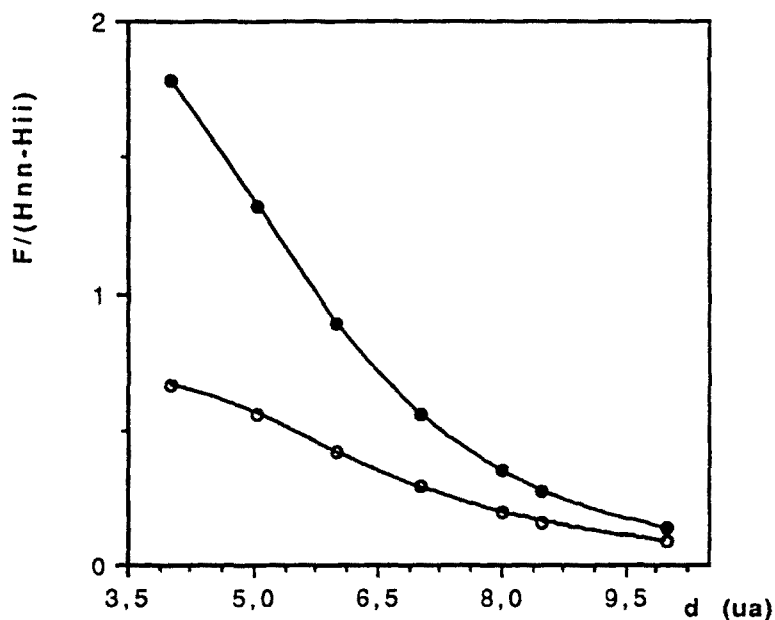


Figura 5.13. Evolució del paràmetre F/U en funció de la distància internuclear. (Símbols blancs OVB, negres DOVB).

La Figura 5.13 dona l'evolució del quocient $F/\Delta E_{N-I}$ en funció de la separació internuclear. Novament observem que l'efecte de la correlació dinàmica implica un fort augment d'aquest paràmetre respecte al valor CASSCF, sobre tot a distàncies interatòmiques curtes: a 1 bohr l'efecte de la correlació dinàmica multiplica per quasi 2.7 el valor CASSCF, a la distància d'equilibri es multiplica per 2.4, i encara a 7 bohr el valor és al voltant del doble. Aquest factor és molt superior al factor de 1.15 que hem comentat per al cas de l'hidrogen. Enfatitzem de nou en aquest punt que la metodologia DOVB és capaç de distingir de forma quantitativa l'efecte de la correlació dinàmica sobre l'espai model de valència.

Els resultats presentats fins ara, tant per H_2 com per Li_2 , són la conseqüència

d'un abillament pertorbatiu dins la partició Moller-Plesset de l'hamiltonià. Per al cas de Li_2 hem analitzat també els resultats derivats de la partició Epstein-Nesbet. Els resultats són equivalents en quant a la variació de coeficients, energia i acoblament efectius. La diferència més remarcable, òbviament, és centre en el valor del paràmetre E_0 (la variació d' E_0 amb la distància es dona en la Figura 5.14).

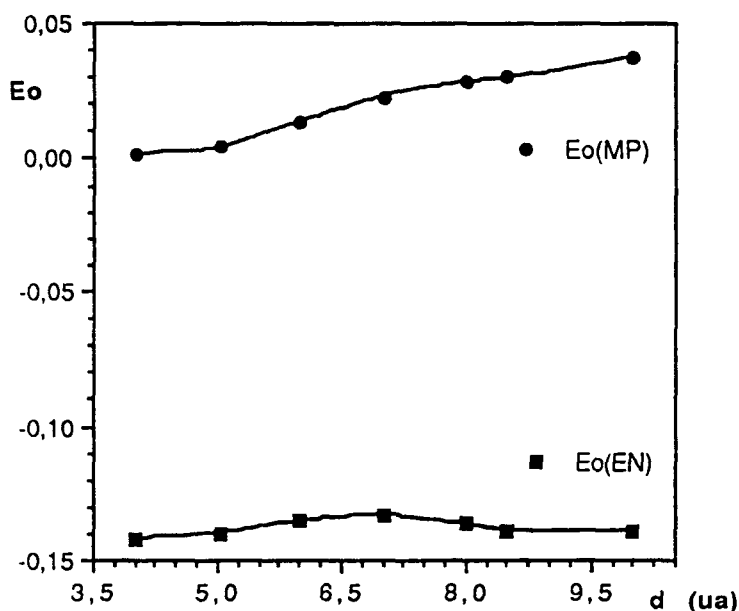
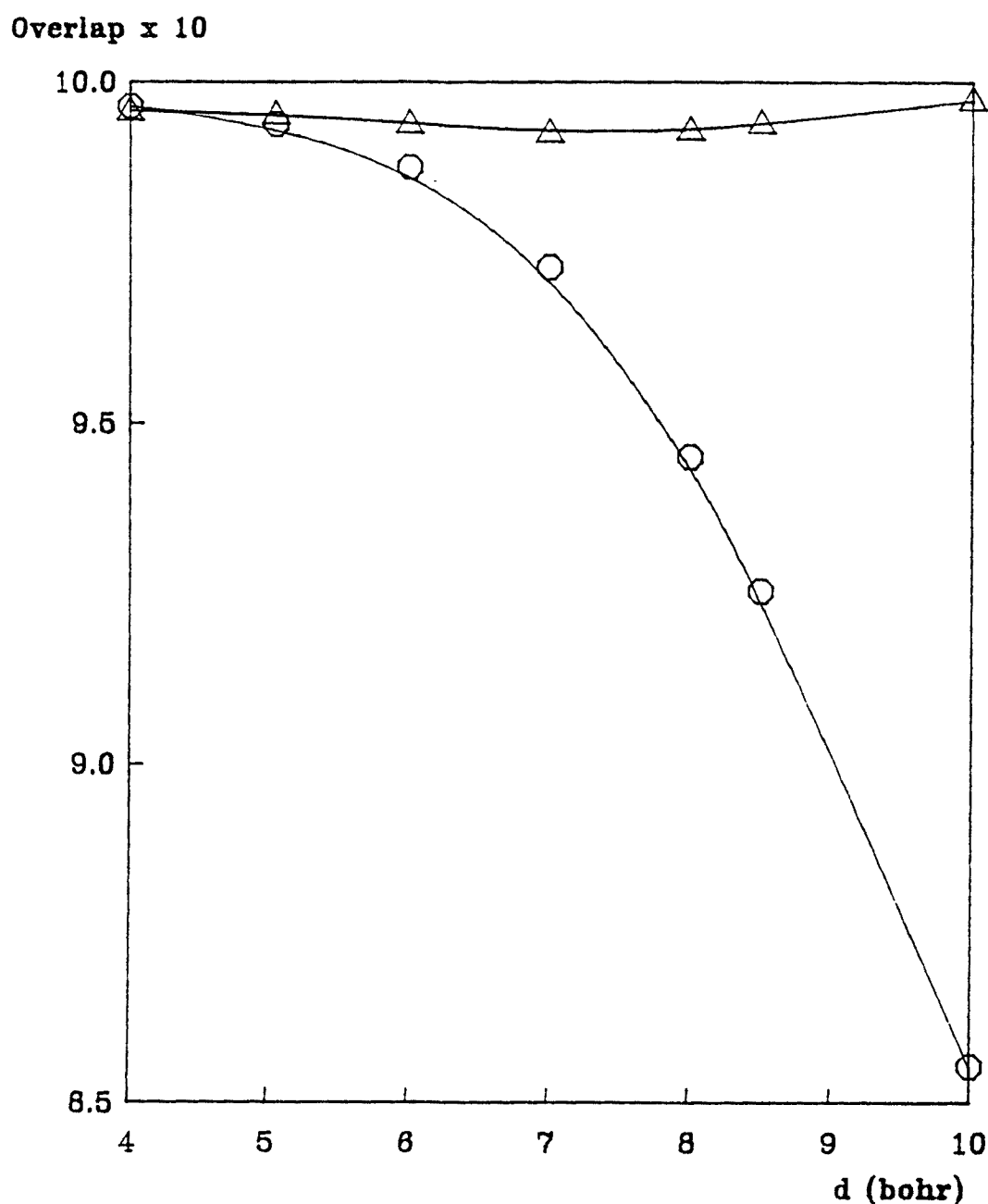


Figura 5.14. Variació del paràmetre E_0 amb la distància per al Li_2 , per a la partició Moller-Plesset (MP) i la partició Epstein-Nesbet.

En conclusió, podriem dir que la funció d'ona CASSCF exagera l'amplitud dels efectes ordenadors de la correlació no-dinàmica. Si l'aproximació HF dona una definició amb igual pes als components OVB neutre i iònics, que es desfà quan tenim en compte els efectes de la correlació interna, és clar que després de la inclusió de la correlació dinàmica (que augmenta el contingut iònic de la funció d'ona), la part de valència de la funció d'ona serà més propera a l'aproximació HF del que ho estava la funció CASSCF. Per al Li_2 , en concret, trobem una situació extrema. Podem calcular fàcilment el solapament entre l'estat fonamental provinent de la diagonalització de la matriu CASCI abillada amb el vector propi d'energia abans de l'abillament, $\langle \psi_{\text{CASSCF}} | \psi \rangle$, i amb la part monodeterminantal

d'aquest últim $\langle \sigma_g^2 | \psi \rangle$. L'evolució del solapament front la distància es dona en la Figura 5.15. A 4 bohr la part de valència de la funció d'ona correlacionada dinàmicament té un solapament més gran (0.9963) que amb la funció monodeterminantal σ_g^2 (0.9956), indicant, que en aquest punt és millor la funció SCF que la CASSCF !!

Figura 5.14. Evolució del solapament de la funció CASSCF abillada amb el determinant σ_g^2 (cercles) i amb la funció CASSCF (triangles), per al Li_2 .



5.2. ENLLAÇ MÚLTIPLE.

5.2.1. LA MOLÈCULA DE NITROGEN.

Com a model d'un sistema homonuclear amb enllaços múltiples, hem triat la molècula de nitrogen, ja que es disposava de la lectura VB no-ortogonal en base mínima [184]. Els càlculs, en aquest cas, s'han realitzat en una base doble- ζ més polarització (exponent: 0.95) amb l'ús dels pseudopotencials de Durand i Barthelat [284].

Els resultats [185], en quant a constants espectroscòpiques, es presenten en la Taula 5.6. De la primera fila de la taula, s'observa com l'aproximació SCF dóna una pobra descripció de la dissociació de la molècula en els àtoms, com era d'esperar. La funció CASSCF proporciona una bona representació del sistema; en aquest cas la funció incloïa sis orbitals ($\sigma, \sigma^*, \pi_x, \pi_y, \pi_x^*, \pi_y^*$) i sis electrons de valència actius (CASSCF 6x6). A diferència, la funció CASCI incloïa també els orbitals 2s en l'espai actiu. La darrera fila de la taula correspon al millor càlcul CIPSI que es va dur a terme; els càlculs van utilitzar orbitals moleculars virtuals no de valència quasi-naturals [292], i la versió CIPSI de tres classes amb la correcció de Davidson.

Taula 5.6. Constants espectroscòpiques del N_2 a diferents nivells de correlació.

	$d_e(a_0)$	$\omega_e(\text{cm}^{-1})$	$D_e(\text{eV})$
SCF	2.045	2.697	4.62
CASSCF	2.118	2.332	8.43
CASCI	2.122	2.340	8.35
CIPSI	2,125	2,343	8,85
Expt.	2,075	2,358	9,90

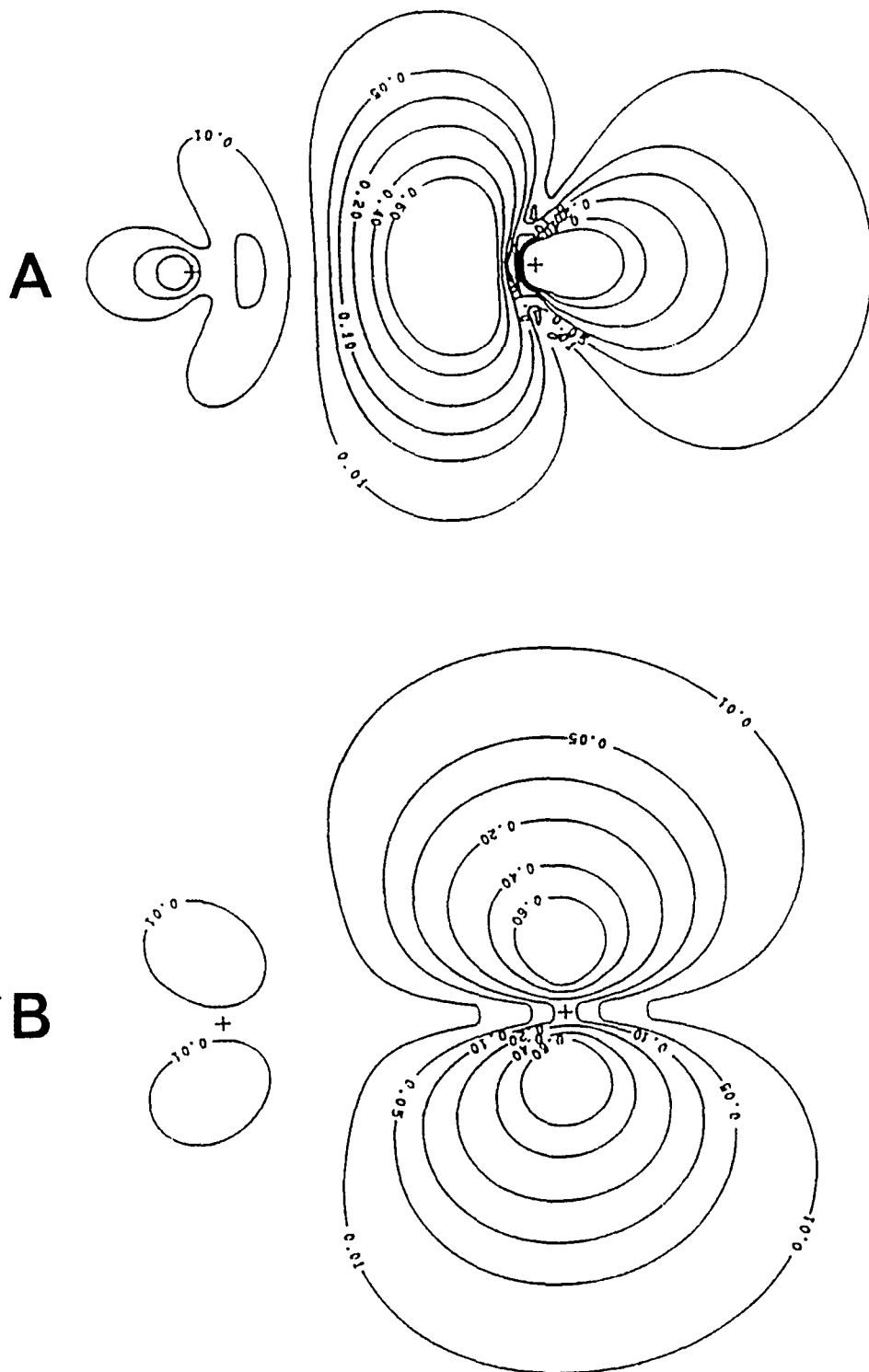
Els resultats CIPSI van servir per a optimitzar el valor del paràmete E_0 en el procediment DOVB, que va resultar ser -0.75 per a la partició MP i -3.50 per a la partició EN.

Com en aquest cas l'espai de valència escollit es composava d'orbitals moleculars pertanyents a diferents representacions del grup de simetria es van efectuar les transformacions 3.125 a 3.130 a efectes d'obtenir la nova base d'orbitals moleculars localitzats, els NAMOs, per a l'espai actiu. Sens dubte aquests NAMOs tenen cues d'ortogonalització sobre l'altre àtom de nitrogen, però ja hem vist com l'anàlisi amb orbitals estrictament atòmics també presenta problemes, comparables a l'arbitrarietat de les càrregues de Mulliken. En la Figura 5.15 es presenten els contorns de densitat dels NAMOs per a les simetries σ (a) i π (b). Aquests contorns mostren satisfactòriament el caràcter atòmic de la nova base. A partir d'aquí, oblidarem les cues i acceptarem, per motius de simplicitat, el caràcter atòmic dels orbitals moleculars transformats.

Els coeficients dels determinants VB per a la funció HF, la CASSCF (6x6) i la funció CASSCF abillada es mostren en la Taula 5.7 Aquests resultats confirmen les tendències observades a partir de la descomposició VB no-ortogonal en base mínima de Karafiloglou i Malrieu [184]. Concentrem-nos primer en els determinants OVB que impliquen dos electrons, un d'spin alfa i un d'spin beta, per cada enllaç (els etiquetats amb els numeros 1-5, 9-14 i 18-20 en la taula 5.7). Per a tots aquests determinants el coeficient VB en la funció d'ona monodeterminantal ($\sigma^2\pi_x^2\pi_y^2$) és 0.125, estrictament igual per a tots ells. Novament ens trobem en un cas en el que la funció HF és inflexible, tractant tots aquests determinants de la mateixa manera sense discriminar situacions que òbviament no poden tenir el mateix pes en una funció d'ona precisa.

Examinen a partir de la Taula 5.7 quin és l'efecte que implica la correlació no-dinàmica sobre els coeficients dels determinants que no tenen pes nul en la descripció monodeterminantal. El primer, sense cap mena de dubte, que hom observa és la diversitat de valors dels coeficients: es trenca l'anomenada, molt encertadament, "Democràcia" Hartree-Fock. En segon lloc, s'adverteix com la correlació electrònica interna augmenta els coeficients de totes les situacions neutres, multiplicant-les per un factor que va de 1.45 a 1.06; les estructures iòniques canvien per un factor que va de 1.24 i 0.67; els dos tipus d'estructures

Figura 5.15. Mapa dels contorns de densitat per als NAMOs dels N_2 en la simetria σ (a) i en la π (b). Les posicions dels nuclis hi són marcats amb una creu.



Taula 5.7. Coeficients dels determinants OVb a diferents nivells de correlació per al N_2 a r_{eq}
 C^{HF} : funció monodeterminantal HF; C : funció CASSCF; $C^2(MP)$: funció CASSCF abillada
 (partició Møller-Plesset); $C^2(EN)$: funció CASSCF abillada (partició Epstein-Nesbet).

det. OVb	Etiqueta	Nº det.	Repartiment	Regla de	C^{HF}	C	$C^2(MP)$	$C^2(EN)$	
A	B	equivalents	d'un e- per OA	Hund					
Neutres									
xyz	$\bar{x}\bar{y}\bar{z}$	1	2	si	si	0.125	0.1833	0.1778	0.1808
$xy\bar{z}$	$\bar{x}\bar{y}z$	2	2	si	no	0.125	0.1649	0.1635	0.1658
$\bar{x}yz$	$x\bar{y}\bar{z}$	3	4	si	no	0.125	0.1580	0.1545	0.1558
x^2y	$\bar{y}\bar{z}^2$	4	8	no	no	0.125	0.1344	0.1360	0.1352
x^2z	$y^2\bar{z}$	5	4	no	no	0.125	0.1325	0.1319	0.1312
$xy\bar{z}$	$x\bar{y}\bar{z}$	6	8	si	no	0	-0.0092	-0.0071	-0.0070
$x\bar{y}z$	$x\bar{y}\bar{z}$	7	4	si	no	0	-0.0161	-0.0162	-0.0164
x^2z	$x^2\bar{z}$	8	4	no	no	0	-0.0095	-0.0063	-0.0075
Monoïdòniques									
xyz^2	$\bar{x}\bar{y}$	9	4	si	si	0.125	0.1546	0.1558	0.1573
$x\bar{y}z^2$	$\bar{x}y$	10	4	si	no	0.125	0.1405	0.1410	0.1413
x^2yz	$\bar{y}\bar{z}$	11	8	si	si	0.125	0.1248	0.1241	0.1242
$x^2y\bar{z}$	$\bar{y}z$	12	8	si	no	0.125	0.1185	0.1189	0.1187
x^2z^2	y^2	13	4	no	no	0.125	0.1180	0.1208	0.1189
x^2y^2	z^2	14	2	no	no	0.125	0.0842	0.0860	0.0838
$x\bar{y}z^2$	$x\bar{y}$	15	4	si	no	0	-0.0141	-0.0148	-0.0149
$x\bar{y}^2z$	$x\bar{z}$	16	8	si	no	0	-0.0063	-0.0052	-0.0051
x^2z^2	x^2	17	4	no	no	0	-0.0085	-0.0054	-0.0068
Diiòniques									
xy^2z^2	\bar{x}	18	8	no	no	0.125	0.0874	0.0899	0.0882
x^2y^2z	\bar{z}	19	4	no	no	0.125	0.0617	0.0602	0.0598
Triiòniques									
$x^2y^2z^2$		20	2	no	no	0.125	0.0362	0.0336	0.0300

diòòniques es multipliquen per factors 0.7 i 0.5, i l'estructura triiònica, amb tres parells d'electrons sobre un àtom i cap electró actiu sobre l'altre disminueix substancialment multiplicant-se per un factor de 0.29. La correlació electrònica introdueix una jerarquia governada per la ionicitat.

Taula 5.8. Pesos (%) per ionicitat a diferents nivells de correlació per a la molècula de N_2 a d_{eq} . Els pesos DOVB corresponen a la partició MP.

		W_{HF}	W_{OVB}	W_{DOVB}
N	N	31.25	43.83	43.13
N^-	N^+	46.88	48.28	47.99
N^{-2}	N^{+2}	18.75	7.63	7.92
N^{-3}	N^{+3}	3.12	0.26	0.23

A efectes d'examinar les tendències globals que implica la correlació no-dinàmica en quant a la ionicitat, en la Taula 5.8 es reagrupen els pesos dels determinants en funció de la ionicitat dels àtoms en la molècula (val a dir que, per motius de simetria, s'han sumat els pesos de les estructures $N_a^{-n} N_b^{+n}$ i $N_a^{+n} N_b^{-n}$). D'aquesta taula es pot extreure que la correlació electrònica, com a efecte més important, augmenta la concentració de la funció d'ona sobre les ionicitats més baixes: Augmenta el pes del conjunt de determinants neutres (multiplicant-les per 1.4), pràcticament manté invariant el pes de les estructures mono-iòniques (en conjunt les augmenta lleugerament per un factor de 1.03), i disminueix colossalment el pes de les estructures d'ionicitat més elevada (factor de 0.41 per a les diòòniques i de 0.083 per a les que presenten ionicitat màxima).

Per a la molècula en qüestió també podem adoptar la representació triangular que hem emprat per a H_2 i Li_2 . En aquest cas, no obstant, per A^-B^+ hom ha d'entendre la meitat de la suma de tots els pesos de les estructures no

neutres, car el sistema és homonuclear però existeixen diferents graus d'ionicitat. Del gràfic, i comparant amb els resultats d' H_2 i Li_2 , el que primer s'observa és que l'enllaç triple de la molècula de nitrogen es visualitza com més iònic, tant a nivell HF com CASSCF, que l'enllaç simple d' H_2 o Li_2 . D'altra banda, l'efecte de la correlació no-dinàmica és en el mateix sentit que en els enllaços simples, acostant el resultat cap a valors menys iònics.

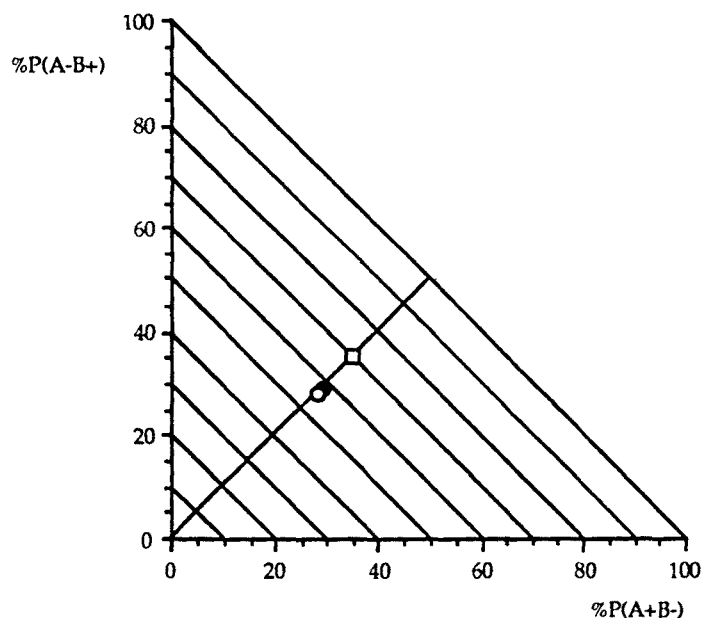


Figura 5.16. Representació triangular en dues dimensions per al N_2 (quadrat: HF; cercle blanc: OVB; cercle negre: DOVB).

Una altra bona mesura d'aquest fenomen es pot donar, acceptant el caràcter atòmic dels NAMOs, analitzant la fluctuació (eq. 3.162) del nombre d'electrons sobre un dels àtoms (eq. 3.158) respecte al seu valor mig, que en aquest cas, òbviament, és tres sigui quina sigui la sofisticació de la funció d'ona. Com es pot veure en la Taula 5.9.a la fluctuació de la població atòmica disminueix en un factor proper a 1/2 quan es passa de la funció HF a la CASSCF. Hom diu que la correlació no-dinàmica redueix la fluctuació del nombre d'electrons per àtom.

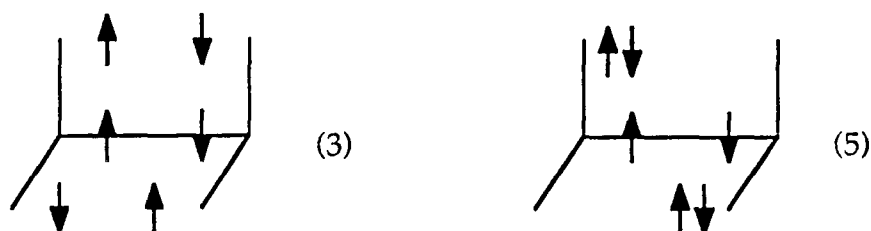
Dins del mateix grau d'ionicitat no tots els coeficients dels determinants

Taula 5.9. Per a la molècula de N_2 a d_{eq} :

- a) Fluctuació del nombre d'electrons actius per àtom, $\langle n_A \rangle = 3.0$.
- b) Fluctuació del nombre d'electrons actius per NAMO, $\langle n_i \rangle = 1.0$.
- c) Fluctuació del moment d'spin atòmic total, $\langle S_{z(A)} \rangle = 0.0$.

	HF	OVB	DOVB(MP)
a) Δn_A	1.5	0.812	0.824
b) $\Delta n_{z(A)}$	0.5	0.4537	0.4657
$\Delta n_{x,y(A)}$	0.5	0.3797	0.3849
c) $\Delta S_{z(A)}$	0.375	0.479	0.472

són modificats de la mateixa manera, com ja s'ha apuntat abans. D'entre els determinants neutres, existeixen tres tipus de determinants (etiquetats del 1 al 3 en la Taula 5.7) que contenen només un electró per NAMO, mentre que altres (els etiquetats 4 i 5) impliquen orbitals doblement ocupats i orbitals buits. Per exemple, els determinants:



són tots dos neutres, però en el determinant (5) els electrons són més a la vora un dels altres que en l'etiquetat (3). Com es desprèn dels anàlisis anteriors, els dos determinants tenen el mateix coeficient en l'expansió OVB de la funció monodeterminantal, però després de la inclusió de la correlació de valència, el determinant que conté els electrons més disseminats té un coeficient més gran (0.1580) que l'altre (0.1325). Els electrons prefereixen estar escampats entre els orbitals atòmics de valència més que concentrar-se per parelles en alguns d'ells. Això reflexa la repulsió de Coulomb, que és més gran entre dos electrons en el mateix orbital atòmic p que entre dos electrons en diferents orbitals atòmics p

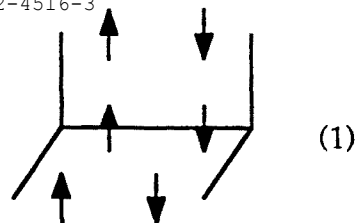
del mateix àtom:

$$J_{x_a x_a} = J_{x_a y_a} + 2 K_{x_a y_a} \quad (5.31)$$

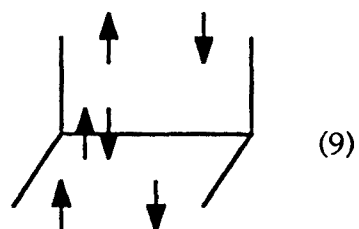
La mateixa tendència a distribuir els electrons té lloc per a les estructures iòniques, com es pot veure si es comparen els valors dels coeficients etiquetats 9, 10, 11 i 12 respecte als anomenats 13 i 14 (més petits).

Novament aquest fenòmen es pot mesurar quantitativament utilitzant la definició (eq. 3.159) de nombre d'electrons en un orbital atòmic sobre un àtom, i examinant el seu valor mig i llur fluctuació. El valor mig del nombre d'electrons per cadascun dels orbitals atòmics és sens dubte 1 tant per a la funció no correlacionada com per a les correlacionades, doncs la molècula és simètrica i els orbitals del mateix àtom pertanyen a diferents representacions de simetria. Els valors calculats apareixen en la Taula 5.9.b tant per als orbitals σ (z) com per als π (x, y). Es pot veure que la correlació redueix significativament la fluctuació del nombre d'electrons actius per orbital molecular quasi atòmic, i que aquesta reducció és més dramàtica per als orbitals π (es multiplica per un factor de 0.76) que per als σ (només per 0.90). Aquests resultats eren esperables ja que la deslocalització és més forta en el sistema σ -direccional. Hom diu que el sistema π és més correlacionat que el σ . De tot això en deduïm que la fluctuació del nombre d'electrons per NAMO és una bona mesura de la intensitat local de la correlació electrònica, mesura que ens permet afirmar que la correlació electrònica interna redueix la fluctuació del nombre d'electrons actius per orbital atòmic.

És ben i vell conegut que els àtoms prefereixen estats fonamentals de màxima multiplicitat d'spin. És la coneguda Regla de Hund. Per al cas de l'àtom de nitrogen s'en dedueix un estat fonamental 4S . LLavors, les situacions OVB en les que els electrons localitzats sobre un dels àtoms tenen spins paral·lels presenten un major contingut de l'estat fonamental atòmic, d'aquí que presentin coeficients més grans que aquelles situacions en les que el repartiment dels spins sobre l'àtom està més lliurat a l'atzar. És important adonar-se que el coeficient OVB més gran (0.1833) correspon a la situació neutra:



en la que cadascun dels àtoms té un estat fonamental de màxima multiplicitat, a saber $A(S_z=3/2).B(S_z=-3/2)$. Aquest fet també es pot examinar dins les diferents possibilitats d'estructures OVB monoïdòniques. El coeficient OVB més gran (0.1546) correspon al determinant:



que té el màxim nombre d'espins paral·lels, en el que l'estat fonamental dels ions tenen els moments d'spin més alts, $N^-(^2P(S_z=1)) . N^+(^2P(S_z=-1))$.

Un cop més podem cercar la quantitat d'aquesta tendència analitzant les fluctuacions. Així, si es pren la definició 3.160 per a l'operador moment d'spin atòmic, és a dir, la suma dels valors d'spin S_z individuals dels electrons ocupant els orbitals atòmics de l'àtom A, és possible definir el seu valor mig. Aquest valor per a un sistema de capes tancades, com el present, serà sens dubte zero. El quadrat de la desviació mitjana es mostra en la Taula 5.9.c. Allà es veu l'impacte que produeixen en aquest valor les regles atòmiques de Hund en l'ordenació dels spins locals de la molècula, com a una conseqüència més de l'efecte de la correlació interna a la capa de valència. La fluctuació del moment d'spin per àtom augmenta en un gens menyspreable 28%.

Per altra andada, la correlació no-dinàmica incorpora nous determinants en l'expansió OVB. Són aquells determinants neutres o monoïdònics que en la Taula 5.7 apareixen amb un coeficient zero en la funció HF (els etiquetats 6-8 i 15-17). Aquestes situacions no apareixen en la funció monodeterminantal car violen l'aparellament d'un electró α i un β per enllaç. Concretament, són

situacions que introdueixen parells α - α en un enllaç i β - β en un altre (6, 7, 15 i 16), o que accepten quatre electrons en un enllaç (8 i 17). De totes maneres aquests nous determinants romanen amb un coeficient de petita amplitud en la funció d'ona CASSCF. El coeficient més gran d'una estructura VB d'aquesta mena és onze cops més petit que el coeficient del determinant neutre amb coeficient més gran i cinc vegades més petit que el determinat monoionic més petit; fins i tot, el coeficient del determinant triònic és més del doble més gran que aquest determinant. En conjunt tots aquests determinants no superen el 0.35% de la funció, i per això hom creu que podrien ser exclosos de l'espai de valència sense que això comportés cap pèrdua significativa.

Com abans ja hem apuntat, les tendències generals en quant als efectes que provoca la correlació no-dinàmica són les mateixes que amb una lectura VB-no-ortogonal de les funcions d'ona HF i *full-CI* en base mínima. Els efectes en la vella lectura eren més contrastats. Per exemple, el coeficient associat al determinant OVB més gran (etiqueta 1 a la Taula 5.7) es multiplica per un factor de 1.47 al passar de la funció HF a la CASSCF, mentre que en la descomposició VB no-ortogonal en base mínima el coeficient passava de 0.024 a 0.053, és a dir, multiplicant-se per un factor, 2.6, molt més gran. Ja que en l'aproximació VB ortogonal, un component neutre no és estrictament neutre car té contaminacions sobre els determinants VB no-ortogonals iònics (i a l'inrevés) a causa de les cues d'ortogonalització, és lògic que s'observi aquesta atenuació dels contrastes, però també està clar que les diferències persisteixen i aquestes s'han d'entendre com el reflex de la tendència dels àtoms constituents de la molècula a tornar a situacions d'energia més baixa, sigui neutra o iònica, dins de la restricció d'aparellament d'electrons α - β en cada enllaç. D'altra banda, val a dir que l'anàlisi efectuat aquí, en quant a fluctuacions, no és possible en la descomposició VB no-ortogonal, sense un ineludible i enorme cost en quant a càlcul i emmagatzematge de tots i cadascun dels solapaments entre els diferents determinants VB, i, de totes maneres, ja hem vist en el tercer capítol que l'anàlisi és comparable a una anàlisi de població de Mulliken.

Un cop clarificats els efectes principals de la correlació interna, anem a veure quines diferenciacions suposa la inclusió perturbativa de la correlació dinàmica sobre l'espai de valència expandit pels determinants OVB.

Taula 5.10. Energies dels determinants OVB a diferents nivells de correlació per al N_2 a r_{eq} . H_{II} : funció CASSCF; \tilde{H}_{II}^{MP} : funció CASSCF abillada (partició Møller-Plesset); \tilde{H}_{II}^{EN} : funció CASSCF abillada (partició Epstein-Nesbet).

det. OVB A	Etiqueta B	Nº det. equivalents	H_{II}	\tilde{H}_{II}^{MP}	$H_{II} - \tilde{H}_{II}^{MP}$	\tilde{H}_{II}^{EN}	$H_{II} - \tilde{H}_{II}^{EN}$	
Neutres								
xyz	$\bar{x}\bar{y}\bar{z}$	1	2	-6.2031	-6.5182	-0.3151	-6.5372	-0.3342
$xy\bar{z}$	$\bar{x}\bar{y}z$	2	2	-5.9321	-6.3502	-0.4185	-6.3382	-0.4060
$\bar{x}yz$	$x\bar{y}\bar{z}$	3	4	-5.9872	-6.3562	-0.3690	-6.3499	-0.3628
x^2y	$\bar{y}\bar{z}^2$	4	8	-5.7959	-6.2468	-0.4509	-6.2101	-0.4142
x^2z	$y^2\bar{z}$	5	4	-5.8431	-6.2267	-0.3836	-6.2042	-0.3612
$xy\bar{z}$	$x\bar{y}\bar{z}$	6	8	-5.9731	-6.3493	-0.3762	-6.3447	-0.3716
$x\bar{y}z$	$x\bar{y}\bar{z}$	7	4	-6.0009	-6.3619	-0.3610	-6.3604	-0.3595
x^2z	$x^2\bar{z}$	8	4	-5.8126	-6.1966	-0.3840	-6.1669	-0.3573
Monoïdiques								
$xy\bar{z}^2$	$\bar{x}\bar{y}$	9	4	-5.6816	-6.1802	-0.4987	-6.1588	-0.4772
$x\bar{y}z^2$	$\bar{x}y$	10	4	-5.6011	-6.1022	-0.5011	-6.0646	-0.4635
x^2yz	$\bar{y}\bar{z}$	11	8	-5.7246	-6.1669	-0.4423	-6.1432	-0.4186
$x^2y\bar{z}$	$\bar{y}z$	12	8	-5.5891	-6.0829	-0.4938	-6.0333	-0.4441
x^2z^2	y^2	13	4	-5.4570	-5.9988	-0.5418	-5.9214	-0.4644
x^2y^2	z^2	14	2	-5.3938	-5.9802	-0.5864	-5.8633	-0.4695
$x\bar{y}z^2$	$x\bar{y}$	15	4	-5.6149	-6.1102	-0.4953	-6.0788	-0.4639
$x\bar{y}z^2$	$x\bar{z}$	16	8	-5.6026	-6.0801	-0.4775	-6.0366	-0.4340
x^2z^2	x^2	17	4	-5.4265	-5.9664	-0.5399	-5.8850	-0.4584
Diïdiques								
xy^2z^2	\bar{x}	18	8	-4.7458	-5.5212	-0.7754	-5.3259	-0.5801
x^2y^2z	\bar{z}	19	4	-4.7297	-5.4825	-0.7528	-5.2844	-0.5549
Triïdiques								
$x^2y^2z^2$		20	2	-3.2935	-4.5290	-1.2354	-3.9620	-0.6685

Examinem en primer lloc el canvi de les energies efectives i les interaccions efectives, valors que el lector pot trobar en la Taula 5.10.

Absolutament tots els elements diagonals de la matriu CASCI disminueixen el seu valor, en una quantitat dins el rang de -0.31 a -1.23 hartrees. El conjunt d'aquestes quantitats és més gran que l'energia de correlació dinàmica final. Aquest fet pot semblar una paradoxa, però cal recordar que els elements matricials no-diagonals també disminueixen en valor absolut per l'abillament, com veurem després.

També es pot constatar que la diferència d'energia entre les diferents estructures OVB es redueix sota el vestiment de l'energia de correlació dinàmica. Això s'observa clarament si s'examina la Figura 5.17; en aquest gràfic es representa en abcises la diferència d'energia entre cada un dels determinants i l'energia del determinant OVB neutre de coeficient més gran, el (1), és a dir, $\langle \phi_1 | H | \phi_1 \rangle - \langle \phi_1 | H | \phi_1 \rangle$, abans (i després) de la inclusió de la correlació dinàmica, front el corresponent coeficient OVB (i DOVB). L'abillament redueix l'espaiament total, en quant a energies efectives, de 2.91 a 1.98 ua per a la partició Møller-Plesset (Figura 5.17), la qual cosa significa que la posició de l'estructura VB triònica es situa com a molt uns 25eV més avall. En el tractament EN, la reducció és, en general, més petita (Figura 5.18); en aquest darrer cas la reducció per a l'estructura triònica esdevé només de 9.1eV.

En les dues particions pertorbatives, l'estructura VB menys modificada, dins del grup que són presents en la funció d'ona monodeterminantal, és la d'energia més baixa, que correspon al producte dels estats fonamentals dels àtoms $^4S(S_z=3/2).^4S(S_z=-3/2)$. El vestiment MP és -0.315 ua (-0.334 un en EN), mentre que l'energia de correlació dels àtoms és només -0.176 ua. La diferència es deguda a dos factors. En primer lloc les monoexcitacions sobre aquest determinant VB neutre implicaran una concentració de l'espai de valència, provocant una deformació radial instantània, una contracció de l'orbital atòmic. El segon factor responsable ve aportat per les diexcitacions a partir de dos electrons que eren situats un sobre cada àtom, portant un efecte de correlació interatòmica, que és essencialment una correcció de dispersió.

Figura 5.17. Coeficients dels determinants de valència principals del N_2 a la distància d'equilibri per a la funció CASSCF abans (símbols blancs) i després (símbols negres) de l'abillament MP de la matriu CAS. En abscises apareixen la diferència d'energies $\langle \phi_i | H | \phi_j \rangle - \langle \phi_i | H | \phi_i \rangle$ (abans d'abillar) o $\langle \tilde{H} | \phi_j \rangle - \langle \tilde{H} | \phi_i \rangle$ (després d'abillar), essent ϕ_1 el determinant neutre definit en la Taula 5.7. Les fletxes indiquen l'efecte de l'abillament. Cercles: determinants neutres; triangles: monoionics; quadrats: diionics; triangles dobles: triionics; etiquetes: veure Taula 5.7.

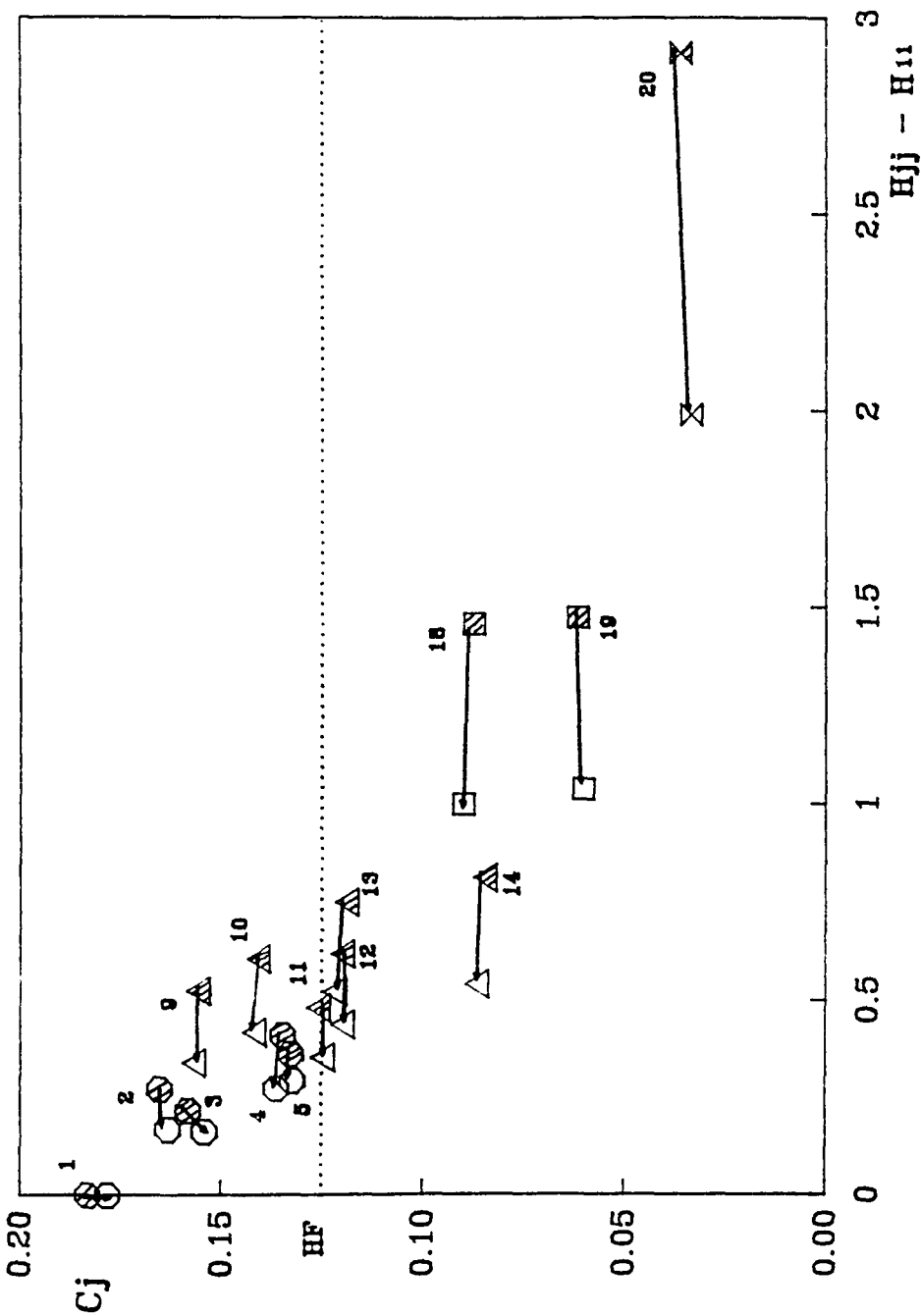
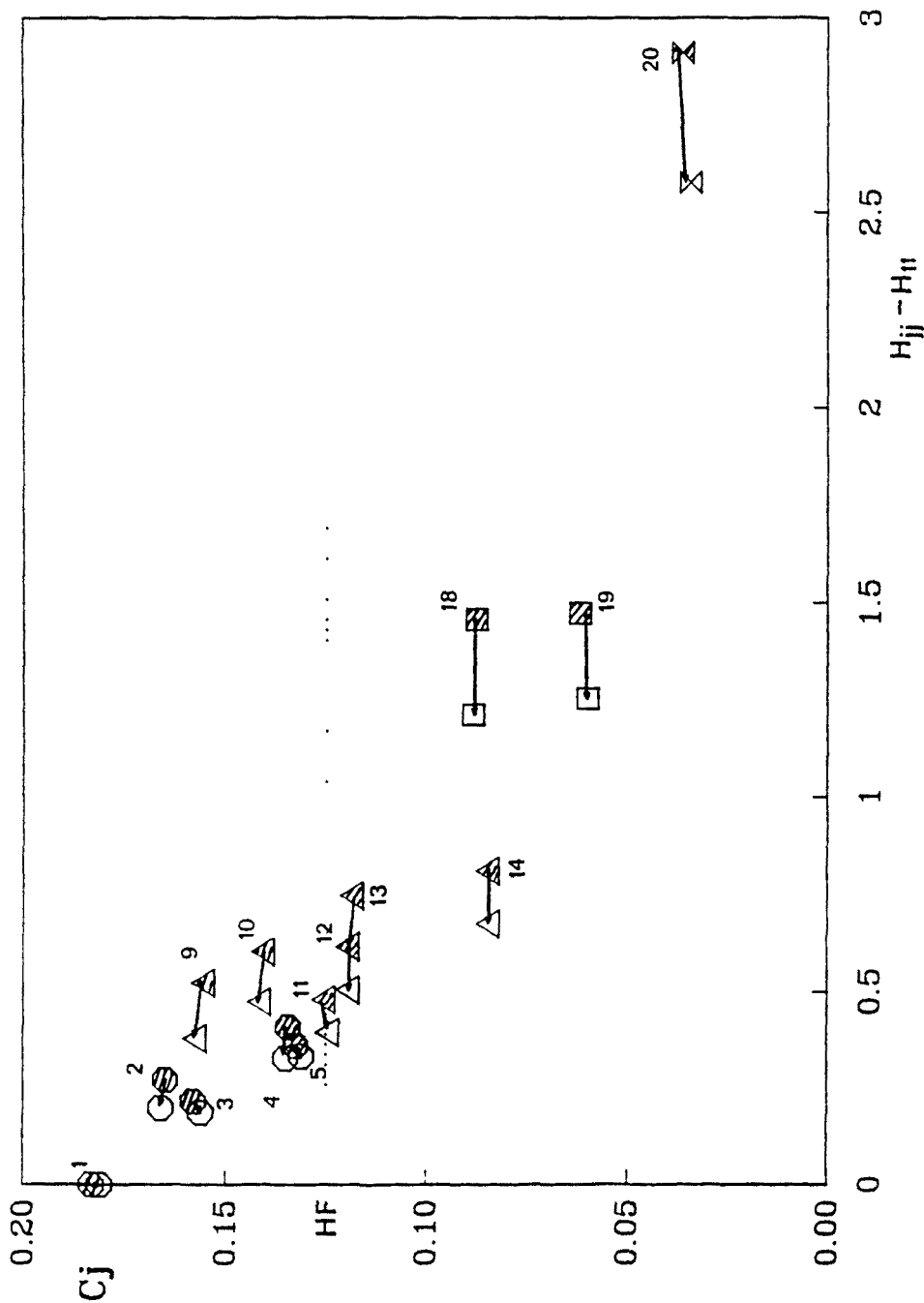


Figura 5.17. Coeficients dels determinants de valència principals del N_2 a la distància d'equilibri per a la funció CASSCF abans (símbols blancs) i després (símbols negres) de l'abillament MP de la matriu CAS. En abcises apareixen la diferència d'energies $\langle \phi_j | H | \phi_j \rangle - \langle \phi_1 | H | \phi_1 \rangle$ (abans d'abillar) o $\langle \phi_j | \tilde{H} | \phi_j \rangle - \langle \phi_1 | \tilde{H} | \phi_1 \rangle$ (després d'abillar), essent ϕ_1 el determinant neutre definit en la Taula 5.7. Les fletxes indiquen l'efecte de l'abillament. Cercles: determinants neutres; triangles: monoionics; quadrats: diionics; triangles dobles: triionics; etiquetes: veure Taula 5.7.



Si s'examina l'abillament sobre la resta de determinants neutres s'observa que aquest és significativament més gran. Això és fàcil de comprendre ja que, a diferència de l'anterior estructura, en els altres casos bé els àtoms suporten electrons antiparalels, que són més correlacionats, o bé impliquen orbitals moleculars quasi atòmics doblement ocupats, que són encara més correlacionats.

Tant sobre la Taula 5.10 com sobre les Figures 5.17 i 5.18 s'observa que les estructures iòniques són molt més correlacionades que les neutres. Resultat evident ja que tots els determinants iònics impliquen com a mínim una parella d'electrons amb spins oposats en el mateix orbital atòmic. D'altra banda, donat que N^- no està enllaçat és difícil comparar l'abillament del determinant OVB $N^- (^3P; S_z=1). N^+ (^3P; S_z=-1)$ amb l'energia de correlació dels estats fonamentals dels ions. Els principals efectes de la correlació dinàmica per als determinants iònics provenen de les monoexcitacions que tendiran a expandir l'orbital atòmic de l'àtom carregat negativament, com a resultat de la deformació radial instantània, i que provocaran la distorsió del núvol electrònic de l'ió negatiu cap a l'àtom carregat positivament, com a resultat de la repolarització electrostàtica instantània, i també de les diexcitacions que introduiran un efecte de correlació atòmic (radial i angular), adaptat però al camp molecular. Aquests efectes de deformació i polarització instantànies, tot i ser presents també en les estructures neutres en alguna extensió, seran més importants sobre els determinants iònics, i això explica que l'abillament sigui tant més important quant més gran sigui l'energia del determinant a ordre zero, i per tant aclareix l'observada reducció d'escala com a efecte de la correlació dinàmica.

La importància de l'abillament sobre els elements matricials no-diagonals es mostra a la Taula 5.11.

Les integrals associades a transferències monoelectròniques entre els dos àtoms són les més importants. D'entre elles, cal distingir en primer lloc les transferències $z_a \rightarrow z_b$ (integral de transferència σ) de les transferències $x_a \rightarrow x_b$ (integral de transferència π), que són uns tres cops més petites que les anteriors, resultat òbviament d'acord amb que el coeficient associat als determinants iònics que provenen d'una transferència σ d'un determinant d'un grau més baix

Taula 5.11. Elements matricials no-diagonals per al N_2 a r_{eq} abans (en negreta) i després de l'abillament (MP).

Integrals de transferència de càrrega							
	Neutre/ Monoiònic		Monoiònic/ Diiònic		Diiònic/ Triiònic		
F_σ	-0.255	-0.227	-0.255	-0.222	-0.255	-0.154	
F_π	-0.814	-0.723	-0.814	-0.705	-0.814	-0.674	

Integrals de bescanvi monocèntric							
		Neutre		Monoiònic N^-		Monoiònic N^+	
$K_{\sigma\pi}$	$(x\bar{z} \rightarrow z\bar{x})$	0.0727	0.0489	0.0727	0.0442	0.0727	0.0537
	$(z\bar{z} \rightarrow x\bar{x})$		0.0366		0.0303		0.0430
	$(x\bar{x} \rightarrow z\bar{z})$		0.0421		0.0373		0.0478
$K_{\pi\pi}$	$(x\bar{y} \rightarrow y\bar{x})$	0.0416	0.0396	0.0416	0.0352	0.0416	0.0439
	$(x\bar{x} \rightarrow y\bar{y})$		0.0341		0.0100		0.0345

d'ionicitat siguin més grans que els que provenen d'una tipus π (comparar els coeficients OVB etiquetats 9 i 11, que "provenen" de transferències σ i π , respectivament, del determinant etiquetat 1; comparar tanmateix els resultats d'ambdues transferències sobre el determinant 11, és a dir, 18 i 19). D'altra banda és important ressaltar que aquests acoblaments entre determinants OVB, quan hom només inclou la correlació interna, es mantenen en la mateixa amplitud sigui quina sigui la ionicitat del determinant de partida.

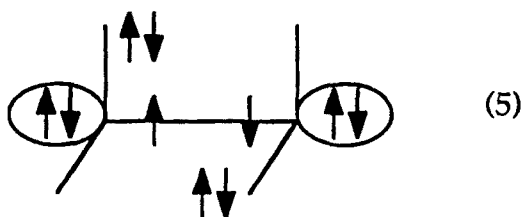
L'efecte de la correlació dinàmica sobre les integrals de transferència de càrrega es tradueix, en primer lloc, en una reducció d'un 11% en el valor, tant per a les transferències en la direcció σ com en la π , i, en segon lloc, en una discriminació de les transferències quan actuen sobre un centre neutre,

monoitànic o diitànic. Per exemple, la reducci3 en la integral de transferència de càrrega π és d'un 11% quan actua sobre un determinant neutre, d'un 13% quan actua sobre un monoitànic, i d'un 17% quan ho fa sobre l'estructura doblement carregada, la qual cosa s'haurà de traduir en una diferenciaci3 m3s important en els coeficients OVB despr3s de l'abillament per als determinats acoblats per una transferència sobre un centre ja it3nic que sobre un centre neutre. Per a comprobar-ho es pot examinar en la Figura 5.17 o en la Taula 5.7 els coeficients dels determinats etiquetats 1, 9 i 12, i es podrà veure que la diferència entre els determinants 9 i 12 (mono i diitànic) és m3s gran despr3s de l'abillament que la diferència entre els determinats 1 i 9 (neutre i monoitànic).

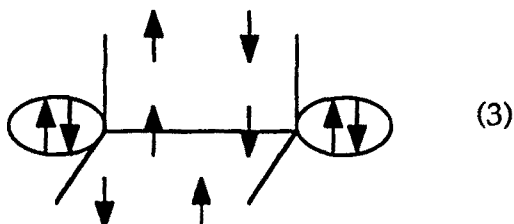
Per altra banda, les integrals de bescanvi entre els dos àtoms són de menor amplitud; essent les integrals de bescanvi bicèntriques tipus σ les de major amplitud, $K(z_a(\alpha) z_b(\beta) \rightarrow z_a(\beta) z_b(\alpha) = 0.0152$, seguides de les tipus π , $K(x_a(\alpha) x_b(\beta) \rightarrow x_a(\beta) x_b(\alpha) = 0.0082$, i restant les demés amb un valor m3s petit. L'efecte de la correlaci3 dinàmica implica també una disminuci3 d'aquestes interaccions efectives, si bé, a diferència del cas de transferència de càrrega monocèntrica, no s'observen variacions en funci3 de la ionicitat relativa dels determinats acoblats.

Les integrals de bescanvi monocèntriques són m3s importants que les bicèntriques. L'abillament pertorbatiu d'aquestes integrals per la correlaci3 fora de l'espai actiu és important. Per una banda implica una diferenciaci3 dels bescanvis monocèntrics en funci3 de la ionicitat del determinant. Per exemple l'acoblament efectiu entre distribucions $x(\alpha)y(\beta)$ i $y(\alpha)x(\beta)$ sobre el mateix àtom es redueix en un cinc per cent quan l'àtom és neutre, en un quinze per cent quan l'àtom és monoitànic negatiu, i per contra augmenta en un cinc per cent quan l'àtom és carregat positivament. Aquestes variacions estan d'acord amb la idea de la "respiraci3" dels orbitals; la correlaci3 dinàmica adapta el joc únic d'orbitals, de manera que instantàniament els orbitals atòmics sobre el centre negatiu esdevenen m3s difusos mentre que sobre els centre positiu es tornen m3s contractats. Per altra banda, el valor de l'acoblament entre les distribucions $x(\alpha)x(\beta)$ i $y(\alpha)y(\beta)$, que era exactament igual a l'anterior (K_{xy}) abans de guarnir la matriu CASCI per la correlaci3 dinàmica, és diferent d'aquella un cop s'ha incorporat la correlaci3 externa, i la reducci3 sobre el valor de la integral de

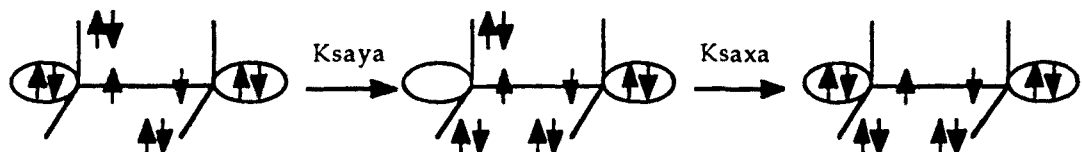
bescanvi $x(\alpha)x(\beta) \rightarrow y(\alpha)y(\beta)$ és molt més important. Aquest efecte discriminador es pot explicar si hom té en compte que la distribució $x(\alpha)x(\beta)$ només apareix en els estats atòmics excitats (que tenen orbitals atòmics més difusos) mentre que la distribució $x(\alpha)y(\beta)$ també apareix en l'estat fonamental, i per tant serà menys afectada per la relaxació instantània dels orbitals. Hem testejat que la principal correcció prové de les excitacions del parell lliure a l'espai de valència sobre un mateix àtom ($2s^2 \rightarrow 2p^2$) que són possibles sobre els determinants del tipus:



i impossibles sobre els determinants que impliquen distribucions xyz sobre els àtoms, com:



Un procés com:



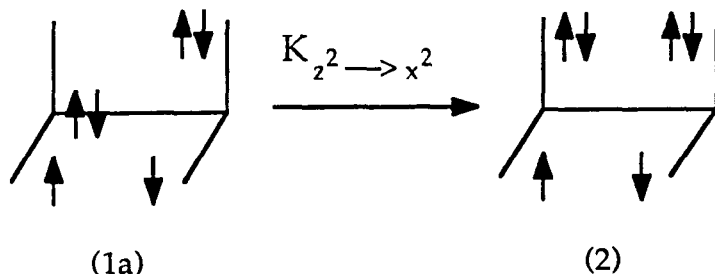
contribueix amb una correcció negativa a segon ordre a l'acoblament K_{xy} :

$$K_{xy}^{ef} = K_{xy} + \frac{K_{sy} K_{sx}}{2(\epsilon_s - \epsilon_p)} \quad (5.32)$$

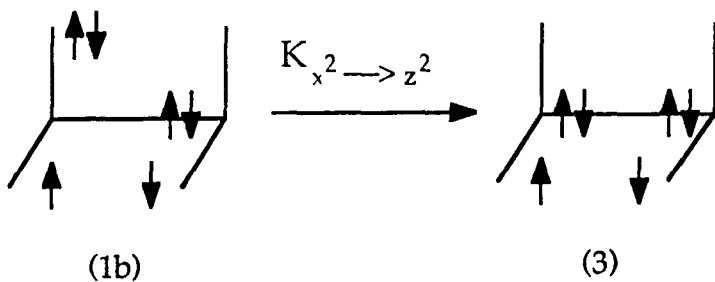
la qual cosa explica la gran disminució de la interacció corresponent i el que:

$$\langle \dots x \bar{y} \dots | H^{ef} | \dots y \bar{x} \dots \rangle > \langle \dots x \bar{x} \dots | H^{ef} | \dots y \bar{y} \dots \rangle \quad (5.33)$$

De la mateixa manera també es pot explicar que les interaccions de bescanvi $x^2 \rightarrow z^2$ o $z^2 \rightarrow x^2$ siguin més modificades per la correlació externa a l'espai de valència que l'acoblament $x(\alpha)z(\beta) \rightarrow z(\alpha)x(\beta)$. Aquest argument implicaria la mateixa disminució per als acoblaments $x^2 \rightarrow z^2$ i $z^2 \rightarrow x^2$. L'explicació a la modificació més gran per al bescanvi monocèntric $K[z(\alpha)z(\beta) \rightarrow x(\alpha)x(\beta)]$ cal mirar-lo des d'un altre punt de vista. Examinem un exemple. Per al bescanvi $z(\alpha)z(\beta) \rightarrow x(\alpha)x(\beta)$ tenim:



i per al $x(\alpha)x(\beta) \rightarrow z(\alpha)z(\beta)$:



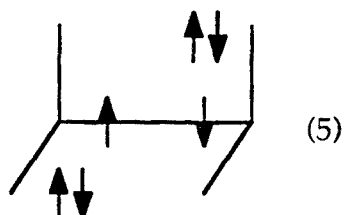
llavors l'element matricial vindrà modificat per:

$$\langle I | \tilde{H} | J \rangle = \langle I | H | J \rangle + \sum_{K \notin \text{CAS}} \frac{\langle I | H | K \rangle \langle K | H | J \rangle}{E_0 - E_k^0} \quad (5.34)$$

i aquí és on hem de trobar la diferència; com l'element $\langle I | H | K \rangle$ és exactament igual en els dos bescanvis, la diferència cal cercar-la en el determinant final del procés. L'abillament més gran correspondrà al bescanvi que implica un determinant J (2 o 3) més correlacionat. Com la situació (2) presenta quatre electrons π i la (3) quatre electrons σ , és lògic que sigui el determinant (2), pel que ja hem dit, el més fortament abillat; per tant es pot explicar també que els dos acoblaments efectius siguin diferents i que

$$\tilde{K}_{z^2 \rightarrow x^2} < \tilde{K}_{x^2 \rightarrow z^2} \quad (5.35)$$

A la Taula 5.12 es mostren alguns resultats en quant al cocient F/U per a l'acoblament entre diverses situacions OVB. Dels resultats destacar que el cocient $|F/U|$ és més gran per a les transferències σ que per a les π , i també que l'efecte de la correlació externa es tradueix en un augment d'aquest paràmetre en general. Això estaria d'acord fins aquí amb el senzill hamiltonià de Hubbard [288]. Segons les interaccions introduïdes per aquest hamiltonià, els components iònics haurien de disminuir per un factor λ , els doblement iònics per un factor λ^2 , etc. . Però segons el model de Hubbard un determinant neutre del tipus:



també resultaria disminuït per un factor λ^2 (com en el cas dels determinants diiònics), ja que existeixen el mateix nombre de parells d'electrons ocupant el mateix orbital atòmic. Res més lluny de la realitat! Tant en absència com en presència de la correlació dinàmica, el quocient $|F/U|$ és molt més petit per a les situacions doblement iòniques de partida que per a les situacions en les que el determinant neutre es pot considerar com el resultat d'una doble transferència de càrrega amb sentits oposats sobre un determinant "estrictament" neutre. En realitat, aquest quocient (b/a per a $N(2TC) \rightarrow M$ en la Taula 5.12) és més gran que en tots els altres casos al mateix nivell de correlació. Aquests resultats suporten

Taula 5.12. Alguns exemples del quocient F/U per al N_2 a r_{eq} abans i després de l'abillament (MP).

		$\frac{F}{U} = a$	$\frac{\tilde{F}}{\tilde{U}} = b$	$\frac{b}{a}$
F_σ				
$N \rightarrow M$		$\frac{0.814}{0.522} = 1.56$	$\frac{0.723}{0.338} = 2.14$	1.37
$M \rightarrow D$		$\frac{0.814}{0.979} = 0.83$	$\frac{0.705}{0.646} = 1.09$	1.31
$D \rightarrow T$		$\frac{0.814}{1.436} = 0.56$	$\frac{0.674}{0.954} = 0.71$	1.25
$N(2TC) \rightarrow M$		$\frac{0.814}{0.386} = 2.11$	$\frac{0.723}{0.228} = 3.17$	1.50
F_π				
$N \rightarrow M$		$\frac{0.255}{0.478} = 0.53$	$\frac{0.227}{0.351} = 0.65$	1.21
$M \rightarrow D$		$\frac{0.255}{0.995} = 0.26$	$\frac{0.222}{0.684} = 0.32$	1.27
$D \rightarrow T$		$\frac{0.255}{1.452} = 0.18$	$\frac{0.154}{0.992} = 0.16$	0.88
$N(2TC) \rightarrow M$		$\frac{0.255}{0.339} = 0.66$	$\frac{0.227}{0.248} = 0.92$	1.38

l'afirmació [184] que diu que l'hamiltonià de Hubbard és suficient per a tractar els efectes més importants en sistemes que només impliquen un electró per centre, mentre que és bastant il·lusori per a sistemes que involucren àtoms múltiples enllaçats. Per tant els resultats del model de Hubbard per a la molècula de nitrogen (i per a casos similars) no haurien de ser, a l'esguard d'aquests resultats, correctes.

Finalment ens centrarem en el resultat de la diagonalització de la matriu abillada. Els resultats s'han donat en la Taula 5.7, i mereixen els següents comentaris: En primer lloc, s'observa que la jerarquia dels determinants OVB es manté. També cal anotar que la jerarquització és menys pronunciada que quan només s'inclou la correlació de l'espai de valència. Novament, com en els sistemes anterior més simples, l'efecte de la correlació dinàmica redueix els contrastes imposats per la correlació no-dinàmica, i un cop més mostra la tendència a retornar la funció cap a la grotesca descripció HF, si bé l'efecte en quant a amplitud és moderat.

Les mateixes conclusions s'extreuen si s'examina la variació de la fluctuació del nombre d'electrons actius per àtom, ja que aquesta augmenta una mica quan s'inclou la correlació no-de-valència. Un comportament anàleg observem en la fluctuació del nombre d'electrons actius per NAMO: la fluctuació augmenta amb moderació tant per als orbitals atòmics de caràcter σ com per als de caràcter π . Contràriament, la fluctuació del moment d'spin atòmic total es redueix un xic, retornant a la descripció HF però mantenint-se, com en els casos anteriors, més propera als valors CASSCF (veure Taula 5.9).

CAPÍTOL 6

SISTEMES HETERONUCLEARS

6.1. ENLLAÇ SIMPLE.

6.1.1. LA MOLÈCULA LiH.

L'hidrur de liti en general ha estat, potser exceptuant la molècula HeH^+ , el sistema més senzill heteronuclear que primer s'ha estudiat, degut al seu reduït nombre d'electrons de valència i a la seva òbvia connexió amb els sempre capdavanters estudis sobre H_2 i Li_2 [129,130]. Entre els treballs pioners, cal destacar els de Karo i Olson[293,294], l'anàlisi VB de Matsen i Browne [295] i l'anàlisi de la funció SCF de Rosenfeld [296] o el de Ransil i Sinai [297].

En el nostre estudi hem optat per realitzar els càlculs sobre una base 7s4p1d per al liti (la mateixa que per la molècula diatòmica) i una 4s3p1d per al hidrogen (la base 1). Tot i que per a l'àtom de liti els orbitals 2p són molt propers als 2s hem considerat un espai de valència descrit només per els orbitals s dels dos àtoms, i, per tant, amb dos electrons actius de valència, inactivant en tot el procés els electrons 1s de l'àtom de liti.

Taula 6.1. Energies de correlació (ua) per al LiH.

d(ua)	$E_{\text{no-dinàmica}}$	$E_{\text{dinàmica}}$	E_{total}
2.25	0.01584	0.01772	0.03356
3.00	0.01636	0.01664	0.03300
3.75	0.02001	0.01472	0.03473
4.50	0.02541	0.01238	0.03779
6.00	0.04060	0.00685	0.04745
7.50	0.06153	0.00202	0.06355
9.00	0.08187	0.00043	0.08230

Taula 6.2. Coeficients HF(C^{HF}), OVB (C) i DOVB (\tilde{C}) per la molècula LiH.

d(ua)	$C_{Li^+H^+}^{HF}$	C_{LiH}^{HF}	$C_{Li^+H^-}^{HF}$	$C_{Li^+H^+}$	C_{LiH}	$C_{Li^+H^-}$	$\tilde{C}_{Li^+H^+}$	\tilde{C}_{LiH}	$\tilde{C}_{Li^+H^-}$
3.00	0.3415	0.4742	0.6584	0.1716	0.5064	0.6765	0.1817	0.4953	0.6902
3.75	0.2779	0.4479	0.7221	0.1822	0.5369	0.6248	0.1917	0.5208	0.6486
4.50	0.2664	0.4421	0.7336	0.1682	0.5667	0.5740	0.1754	0.5441	0.6141
6.00	0.2320	0.4221	0.7680	0.1182	0.6376	0.4157	0.1179	0.5990	0.5183
7.50	0.2077	0.4057	0.7923	0.0707	0.6903	0.2049	0.0715	0.6742	0.2930
9.00	0.1980	0.3985	0.8020	0.0376	0.7041	0.0837	0.0383	0.7014	0.1207

El sistema s'ha estudiat a diferents distàncies internuclears, així com a diferents nivells de correlació. La Taula 6.1 mostra l'evolució amb la distància de l'energia de correlació no-dinàmica i dinàmica. L'energia de dissociació (D_0) de la molècula va resultar ser de 1.46 eV a nivell HF, 1.90 eV quan es va incloure la correlació dels electrons dits de valència, i arribà a un valor de 2.36 eV amb la inclusió de la correlació dinàmica (*full-CI* dels electrons actius), en bon acord amb el valor experimental de 2.51 eV [298]. Aquests resultats feien pensar, des d'un primer moment, que els efectes de la correlació tant interna com externa serien substancials també en quant a variació dels coeficients OVB dels determinants inclosos en l'espai model.

Com en els casos isoelectrònics precedents, l'espai model és constituït per quatre determinants OVB, dos neutres (òbviament equivalents) i dos iònics, determinants aquests últims que per simples arguments d'electronegativitat ($EN(H) = 2.20$; $EN(Li) = 0.98$ [299]) és d'esperar que no tinguin el mateix pes en la funció d'ona. Els orbitals atòmics ortogonals es van construir a partir dels orbitals moleculars provinents del CASCF de valència mitjançant la tècnica de projecció dels orbitals atòmics SCF de l'àtom lliure sobre l'espai de valència i posterior ortogonalització per $S^{-1/2}$ (Per a la lectura de la funció HF s'ha partit dels OHPs).

La Taula 6.2 dona els coeficients HF, OVB i DOVB (partició MP) per a les distàncies, en bohrs, estudiades. Examinant els coeficients HF en l'espai model podem destacar dos fets importants. El primer: La funció monodeterminantal dissocia incorrectament; a tres cops r_{eq} (3ua) el coeficient associat Li^+H^- (I_H) és

erròniament gran, els coeficients associats a Li-H (N_1 i N_2) són molt més petits que el valor asimptòtic correcte ($1/\sqrt{2}$), i l'associat a Li^-H^+ (I_{Li}) tot i tendir al valor correcte és també massa gran. El segon: Per a la resta de separacions internuclears, el determinant associat a l'hidrur té sempre un coeficient més gran que el determinant neutre, i aquest més gran que el relatiu a I_{Li} , resultats a priori consistents amb la diferència d'electronegativitats dels àtoms implicats en la molècula.

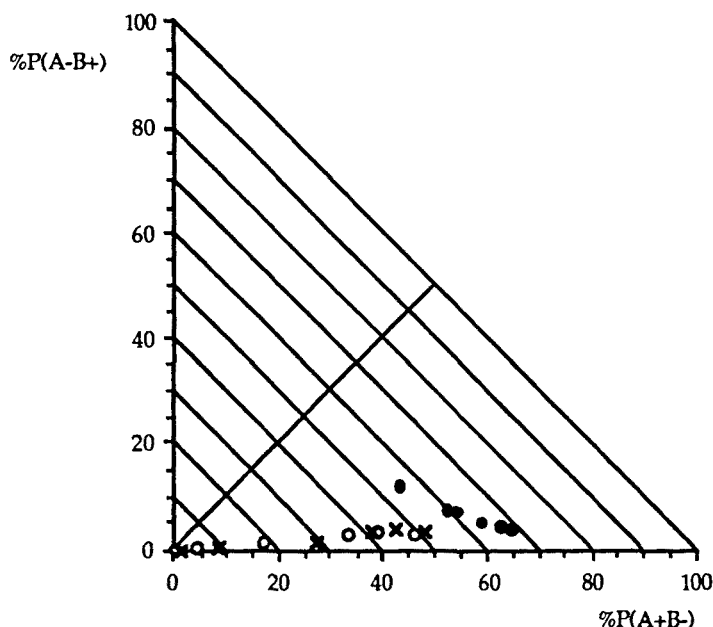
La funció CASSCF (2x2), dos electrons actius per dos orbitals moleculars actius (σ_{2s-1s} i σ^*_{2s-1s}), canvia radicalment la primera de les conclusions anteriors. Així doncs, en augmentar la distància de separació entre els nuclis disminueix paulatinament el coeficient del determinant neutre vers al valor asimptòtic de $1/\sqrt{2}$, mentre que el determinant que conté els dos electrons sobre l'àtom de liti augmenta una mica a distàncies properes a la d'equilibri i després disminueix, com l'altra estructura iònica, cap al valor correcte, zero.

A distàncies properes a la d'equilibri la jerarquia imposada per la funció monodeterminantal es manté, si bé els coeficients HF dels determinants VB N , I_{H} i I_{Li} són multiplicats per un factor de 1.07, 1.03 i 0.50 respectivament a r_{eq} (1.20, 0.87 i 0.66 a 3.75 ua) com a resultat de la correlació de valència. Valors que novament indiquen que l'efecte principal és la disminució del contingut iònic de la funció SCF, que exagera especialment el pes de l'estructura iònica de signe oposat a la tendència marcada per la diferència d'electronegativitats a distàncies curtes i el de l'estructura I_{H} a llargues distàncies.

La inclusió de la correlació dinàmica redueix el coeficient de l'estructura neutra i augmenta el pes de l'estructura I_{H} en un 2% aproximadament, mentre que aquest abillament de la matriu CASCI implica un increment d'un 6% en el coeficient del determinant Li^-H^+ . Un altre cop ens trobem front uns resultats que indiquen que la correlació dinàmica tendeix a retornar el vector propi més baix de la diagonalització de la matriu CASCI vestida cap a la solució monodeterminantal.

Com en els sistemes diatòmics homonuclears anteriors, podem expressar gràficament els resultats mitjançant el diagrama triangular de pesos (Figura 6.1).

Figura 6.1. Representació triangular per al LiH. Els cercles negres corresponen a la descripció HF, els blancs a la funció CASSCF, i les creus a la funció CASSCF abillada. En les descripcions correlacionades cada punt correspon a una distància, que augmenta de dreta a esquerra, en la descripció HF la distància augmenta d'esquerra a dreta (A=Li; B=H).



En el diagrama cal constatar que A^+B^- en l'abcisa es refereix a Li^+H^- . Tot i que fins ara no era habitual, s'ha inclòs el paràmetre distància internuclear en el gràfic: el primer punt negre (HF) per l'esquerra i el primer cercle o creu per la dreta (OVb i DOVB) són els corresponents a la geometria d'equilibri; per a la funció HF la distància augmenta d'esquerra a dreta, mentre que per als tractaments correlacionats la distància augmenta de dreta a esquerra. En observar el diagrama automàticament un se n'adona del caràcter polar de l'enllaç Li-H i del sentit del mateix. Un pot observar com és d'incorrecta la funció d'ona HF per als àtoms separats: en augmentar la distància l'evolució de la ionicitat del sistema és en sentit contrari al correcte.

Com ja hem vist en el capítol precedent, una bona mesura quantitativa de l'efecte de la correlació es pot donar mitjançant els resultats derivats de l'aplicació de l'operador nombre d'electrons per àtom. Aquests resultats es donen en la Taula 6.3. Per una banda cal ressaltar que els valors mitjants del

nombre d'electrons sobre l'àtom de liti no són la unitat com en els casos isoelectrònics homonuclears precedents. A la vista d'aquests resultats es confirma el caràcter iònic de l'enllaç Li-H. Examinant la població de l'orbital atòmic 2s de l'àtom de liti, s'observa com la correlació dreta-esquerra fa que aquest valor augmenti amb la distància d'enllaç (cap al valor asimptòtic 1) mentre que per a la funció HF el valor mig disminuïa amb la distància. Com a exemple podem dir que a $2r_{eq}$ el valor mig del nombre d'electrons per a l'àtom de liti quasi es duplica. L'efecte de la correlació dinàmica és disminuir aquest valor mig a qualsevol separació internuclear. Un examen de la fluctuació del nombre d'electrons sobre l'àtom de liti, revela a primer cop d'ull el bon comportament asimptòtic de les funcions correlacionades i el mal comportament dels esquemes HF, a on la fluctuació és extremadament exagerada, sobre tot a llargues distàncies. Per a totes les distàncies internuclears considerades, la correlació interna redueix la fluctuació del nombre d'electrons per àtom, mentre que per contra la correlació dinàmica modifica els resultats acostant-los cap als resultats HF, és a dir augmentant els valors de la fluctuació, tot i que es mantenen molt més propers als obtinguts en la descripció OVB, .

Taula 6.3. Valor mig, $\langle n_{Li} \rangle$, i fluctuació, Δn_{Li} , del nombre d'electrons actius per a l'àtom de liti.

d(ua)	HF		OVB		DOVB	
	$\langle n_{Li} \rangle$	Δn_{Li}	$\langle n_{Li} \rangle$	Δn_{Li}	$\langle n_{Li} \rangle$	Δn_{Li}
3.00	0.683	0.450	0.572	0.304	0.557	0.313
3.75	0.556	0.401	0.643	0.296	0.616	0.310
4.5	0.533	0.391	0.699	0.267	0.654	0.288
6.0	0.464	0.356	0.841	0.162	0.745	0.218
7.5	0.415	0.329	0.963	0.046	0.919	0.084
9.0	0.396	0.318	0.994	0.008	0.987	0.016

L'estructura de la matriu H_{ij} és subtilment diferent a la dels sistemes bielectrònics homonuclears, ja que per al LiH les dues estructures iòniques són ben diferents, per el que tindran energies diferents i acoblaments desiguals amb

les estructures neutres. En aquest cas tenim:

$$\begin{array}{c}
 N_1 \quad N_2 \quad I_H \quad I_{Li} \\
 N_1 \left(\begin{array}{cccc}
 E_N & K_N & F_H & F_{Li} \\
 K_N & E_N & F_H & F_{Li} \\
 F_H & F_H & E_H & K_I \\
 F_{Li} & F_{Li} & K_I & E_{Li}
 \end{array} \right)
 \end{array} \quad (6.1)$$

La recombinació dels determinants ens proporcionarà:

$$\begin{array}{c}
 N_1+N_2 \quad I_H + I_{Li} \quad I_H - I_{Li} \quad N_1 - N_2 \\
 N_1+N_2 \left(\begin{array}{cccc}
 E_N+K_N & F_H+F_{Li} & F_H-F_{Li} & 0 \\
 F_H+F_{Li} & 1/2(E_H+E_{Li})+K_I & 1/2(E_H-E_{Li}) & 0 \\
 F_H-F_{Li} & 1/2(E_H-E_{Li}) & 1/2(E_H+E_{Li})-K_I & 0 \\
 0 & 0 & 0 & E_N-K_N
 \end{array} \right)
 \end{array} \quad (6.2)$$

Com en el cas d'H₂ i Li₂ la combinació diferència d'estructures neutres correspon a l'estat triplet, ³Σ⁺, les altres combinacions proporcionaran tres estats singulets, ¹Σ⁺, el més baix dels quals correspondrà a l'estat fonamental.

La Figura 6.2 mostra l'evolució dels elements diagonals amb la distància interatòmica abans i després de l'abillament. La Figura 6.3 dóna la variació de les energies efectives com a conseqüència de la correlació dinàmica. La situació únicament neutra és no enllaçant i aquest resultat no depèn del nivell de correlació. L'efecte de l'abillament sobre els determinants neutres és similar als cas dels sistemes homonuclears. Les energies OVB dels determinants iònics són ara ben diferenciades. L'estructura I_{Li} resta energèticament, en tot l'espectre de distàncies interatòmiques, per sobre de la resta de situacions OVB. L'efecte de la correlació es tradueix en una disminució de l'energia efectiva d'aquest determinant, amb un comportament front la distància internuclear similar als casos homonuclears, amb la diferència que aquí la disminució d'aquesta situació és més petita a distàncies properes a la d'equilibri que l'abillament de l'estructura neutra, mentre que a partir de 2 r_{eq} és més gran. L'estructura iònica I_H en l'assíptota de dissociació roman 5.8 eV per sobre de l'energia associada al determinant neutre; la correlació dinàmica redueix aquesta diferència en un

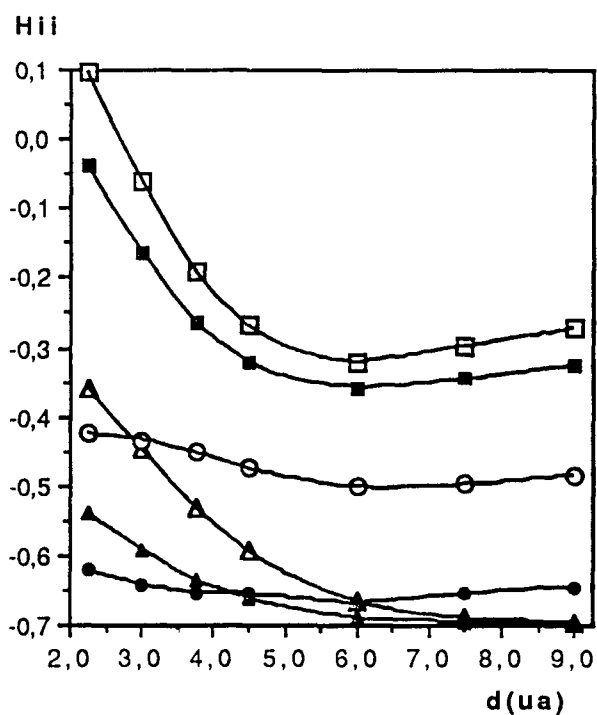


Figura 6.2. Elements diagonals OVB (símbols blancs) i DOVB (símbols negres) per al LiH. (Triangle = Neutre; Cercle = Li⁺H⁻; Quadrat = Li⁻H⁺).

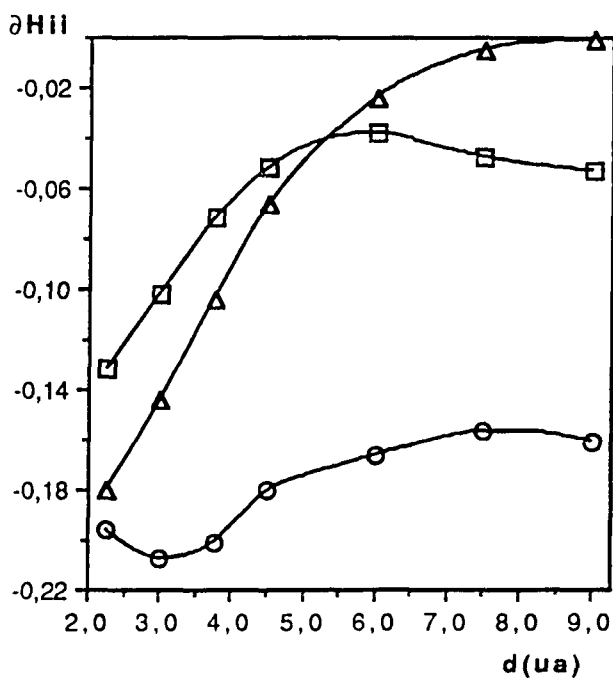


Figura 6.3. Diferència d'energies efectives abans i després de l'abillament per al LiH (Triangle = Neutre; Cercle = Li⁺H⁻; Quadrat = Li⁻H⁺).

75%, deixant-l'ho només a 1.4eV. Com es veu en la Figura 6.3 l'abillament d'aquesta situació OVB és la més important.

Sobre la Figura 6.2 hem de ressaltar un fet interessant. A ordre zero, per a la funció CASSCF, l'anàlisi OVB presenta un creuament en les energies efectives de les situacions neutra i I_H , essent aquesta distància crítica d'aproximadament 2.9 bohr. Per sota d'aquest valor crític hom pot dir que l'estat fonamental serà essencialment iònic i per sobre essencialment neutre [291], resultats que es reflexen en el pesos d'aquestes situacions OVB als voltants d'aquest valor crític ($P_N(2.25ua)=45%$, $P_N(3.75ua)=58%$ front $P_{IH}(2.25ua)=53%$ i $P_{IH}(3.75ua)=39%$). Quant s'inclou la correlació externa la situació és similar, doncs també es produeix un creuament en les energies efectives de N i I_H . Existeix però una diferència important: el valor crític (4.25ua) es situa per sobre de la distància interatòmica d'equilibri, la qual cosa ens permet dir que l'enllaç Li-H es pot definir com a iònic, però, això sí, amb un gran contingut neutre. A la vista d'aquests resultats podem afirmar que un dels efectes de la correlació dinàmica és desplaçar cap a valors majors el valor de la distància crítica.

La correlació dinàmica també introdueix canvis importants en els elements no-diagonals de la matriu de l'hamiltonià 4x4, si bé les variacions absolutes són menys importants que per als elements diagonals.

Les integrals de bescanvi entre els determinants neutres i entre els determinants iònics són estrictament iguals (veure equacions 5.21 i 5.22) a ordre zero. La correlació externa implica novament una disminució, sobre tot a distàncies curtes, d'ambdues integrals de bescanvi (veure Figura 6.4).

Els canvis introduïts per la correlació externa sobre les integrals de transferència electrònica són, com és habitual, més importants. Tant la transferència d'un electró cap a l'àtom de liti com cap a l'àtom d'hidrogen són afavorides per la correlació electrònica externa. El contingut iònic en la funció CASSCF està molt menyspreat, cosa que implica una forta disminució d'aquestes interaccions efectives. Cal apuntar que la integral de transferència cap al liti, F_{Li} i $F(Li)$, es redueix en un 23% a la distància d'equilibri, essent la integral F_H , o $F(H)$, reduïda en un 57%; resultats que estan d'acord amb l'augment del contingut iònic de la funció, i són el producte de tenir cura de la dita respiració

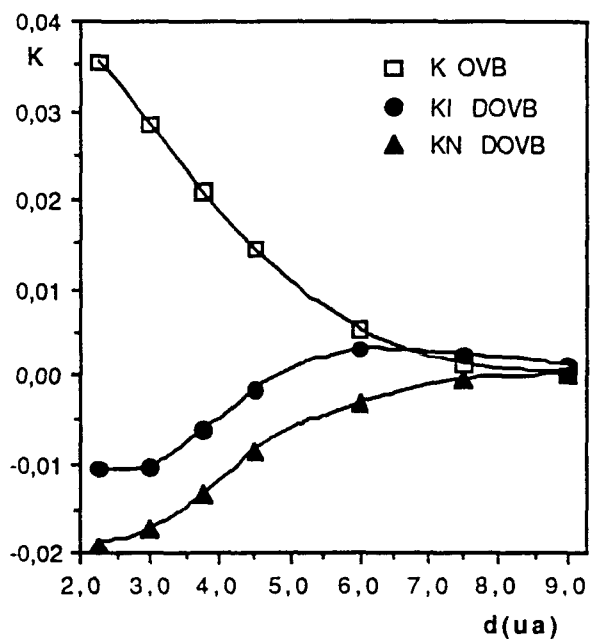


Figura 6.4. Integrals de bescanvi per al LiH.

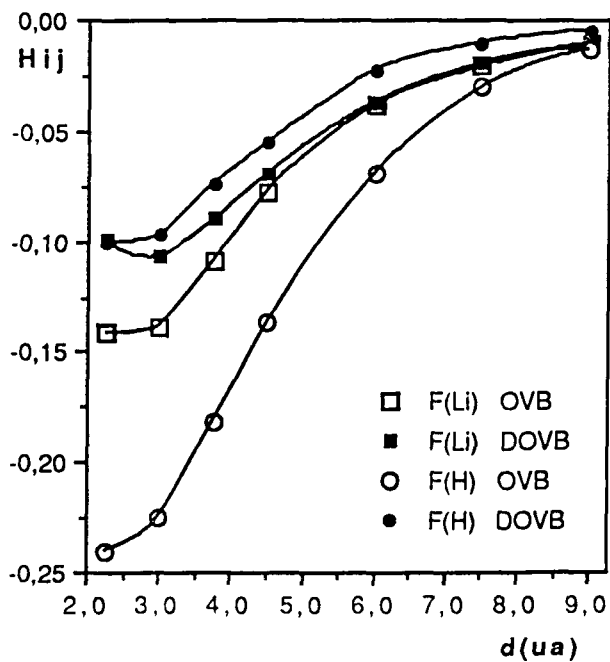


Figura 6.5. Integrals de transferència de càrrega per al LiH.

dels orbitals atòmics de valència, de la polarització dels anions en el camp dels cations, així com de la correlació angular i radial dels anions, i també de considerar la dispersió sobre les situacions neutres amb un electró per orbital actiu (veure la Figura 6.5).

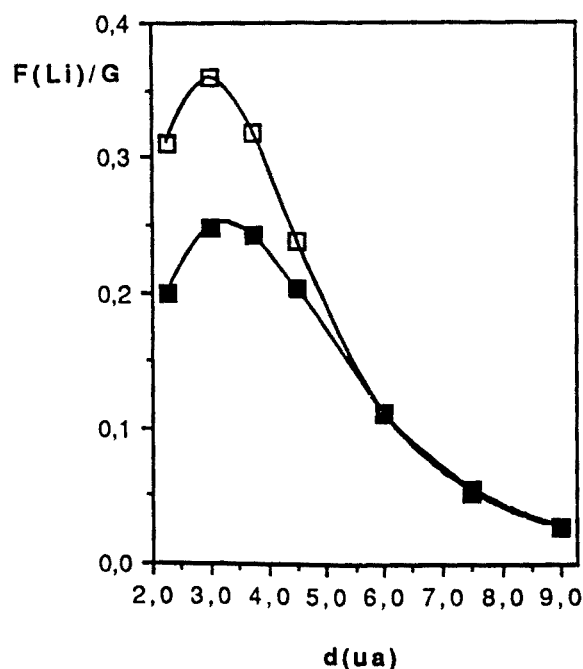


Figura 6.6. Evolució del paràmetre $F(\text{Li})/G$. Els quadrats negres es refereixen a la funció DOVB.

També hem analitzat en aquest cas la relació deslocalització versus correlació. La Figura 6.6 dona l'evolució del quocient de la integral de transferència d'un electró cap a l'àtom de liti, $F(\text{Li})$, i la diferència d'energia G ($G=E(\text{Li-H})-E(\text{Li}^-\text{H}^+)$). El quocient $F(\text{Li})/G$ disminueix als voltants de la distància d'equilibri, la qual cosa és consistent amb un canvi més gran en la deslocalització, i per tant la descripció OM monodeterminantal determina l'ordre d'energia dels estats implicats, i confirma la caracterització d'enllaç parcialment iònic per a aquesta molècula. Com en aquest cas l'energia associada

a la situació neutra i a la I_{Li} estan ben diferenciades, no existeixen punts en els que G sigui zero.

La Figura 6.7 és la representació del cocient de la integral de salt cap a l'àtom d'hidrogen, $F(H)$, i la diferència d'energia U , $U=E(Li-H)-E(Li^+H^-)$. En aquest cas si que tenim discontinuïtats en la representació (línies discontinues en la Figura 6.7), car existeixen punts on l'energia d'ambdues situacions coincideixen. El gràfic proporciona una clara visió de l'efecte de la correlació dinàmica sobre l'augment de la distància crítica. Un examen del valor absolut de F_H/U demostra com la correlació dinàmica augmenta aquest paràmetre a distàncies $r > r_c$ (l'estat és fonamentalment neutre i tenim, per tant, el mateix comportament que els sistemes homonuclears precedents) i una disminució a $r < r_c$ (on l'estat fonamental presenta més caràcter iònic). L'aplicació d'un procediment de diabatització sobre funcions VB del tipus aplicat al HCl en la referència [300] hauria de donar suport a aquestes conclusions.

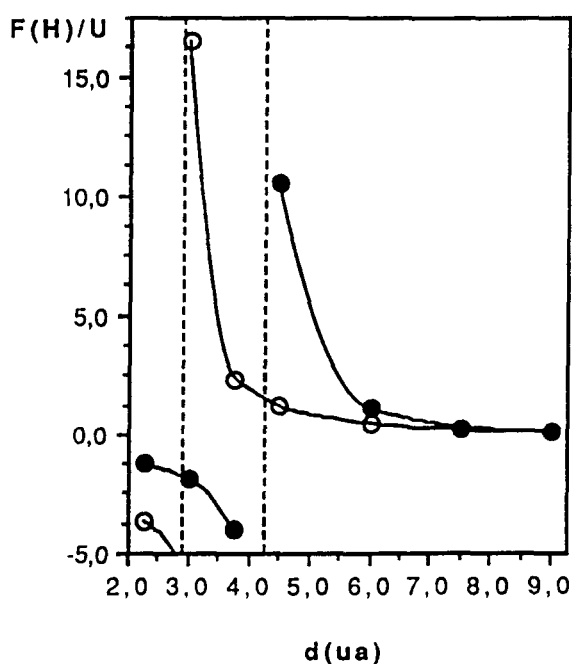


Figura 6.7. Evolució del paràmetre $F(H)/U$. Els cercles negres es refereixen a la funció DOVB.

6.1.2. LES MOLÈCULES CuH I AgH.

Aquestes molècules han estat escollides per dos motius. En primer lloc, per examinar si la metodologia OVB és capaç de distinguir en els sistemes heteronuclears la ionicitat de l'enllaç, ja que d'entrada hom espera que les polaritats de l'enllaç CuH i AgH siguin similars i ben diferenciades de la de l'enllaç LiH, amb més caràcter iònic. En segon lloc, hem triat aquests sistemes, i no d'altres, per llur connexió amb la quimisorció d'àtoms d'hidrogen sobre coure (o plata) metàl·lic (que tractarem més endavant), ja que constitueixen l'estructura molecular més senzilla per a estudiar l'enllaç, dit local, de l'àtom d'hidrogen sobre aquests sistemes metàl·lics.

Tenint en compte que la polaritat no seria essencialment modificada amb l'ús d'una base o d'una altra, es va optar per emprar una base petita de la mateixa qualitat que en el sistemes cluster-adsorbat. Es van utilitzar pseudopotencials a un electró [284], una base $ss'p$ per al coure (DZ+P) i una de qualitat ss' per al hidrogen (DZ) per a l'estudi sistemàtic en funció de la distància internuclear; val a dir que també es varen fer estudis puntuals treient o incorporant funcions de polarització a la base DZ+P/DZ anterior, així com alguna anàlisi emprant l'aproximació de pseudopotencials a onze electrons per al coure. Tot i l'òbvia limitació d'aquestes bases es van considerar oportunes en funció dels objectius principals. A partir d'aquí, si no es diu el contrari, s'assumeix que els resultats exposats es refereixen a la base DZ+P/DZ (Cu,Ag/H).

Taula 6.4. Energies de dissociació, D_0 en eV (a: de la referència [301]).

Sistema	Base	HF	CASSCF	FCI	Exper. ^a
CuH	$1e^-$ DZP/DZ	1.14	1.66	1.73	2.73
	$11e^-$ DZP/DZ	1.32	1.81	1.86	
AgH	$1e^-$ DZP/DZ	0.77	1.35	1.40	2.17

Per a ambdues molècules es va estudiar l'evolució de l'energia de l'estat fonamental a diferents nivells de correlació en funció de la distància. La posició del mínim per al CuH es situa a 1.5Å i a 1.8Å per al sistema AgH. Si bé els resultats en quant a distàncies d'enllaç són acceptables, els errors obtinguts en les energies de dissociació (veure Taula 6.4) són molt importants, i es deuen en part a la limitació en funcions de base, i, tenint en compte les conclusions de treballs anteriors ([302] i referències inclüides), també són el resultat d'una manca de correlació del cor i fins i tot a la manca de correccions relativistes; sembla, no obstant, que la correlació dels electrons s-de-valència és prou acurada.

L'espai actiu considerat es refereix només als orbitals s de valència. Per tant, l'espai OVB serà idèntic a l'emprat en el cas de LiH.

Les Taules 6.5 i 6.6 mostren els pesos de les estructures neutres i iòniques a nivell SCF, CASSCF i FCI, per a les molècules CuH i AgH respectivament. S'observa de nou que la descripció SCF sobreestima la diferència d'electronegativitats entre els àtoms i dona una pobra descripció dels àtoms separats. A la distància d'equilibri, el CuH presenta a nivell HF una relació $I/N=1.23$ (considerant I com la suma dels pesos de les dues estructures iòniques) superior a 1, que es redueix a 0.64 i 0.66 quan s'inclou, respectivament, la correlació no-dinàmica i dinàmica dels electrons actius. Així doncs, podriem classificar l'enllaç Cu-H com a un enllaç bàsicament neutre amb un cert caràcter iònic vers Cu^+H^- . Les mateixes conclusions es poden donar respecte a la molècula AgH ($I/N(\text{HF})=1.17$; $I/N(\text{OVB})=0.52$; $I/N(\text{DOVB})=0.54$, a la geometria d'equilibri), si bé l'estat fonamental en ella és lleugerament menys iònic (aproximadament en un 5%). Ambdós sistemes són menys iònics que el LiH. Aquests resultats són consistents amb la diferència d'electronegativitats de coure i plata respecte al liti.

Si la correlació dreta-esquerra modifica enormement la descripció dels sistemes, l'efecte de la correlació dinàmica modifica molt poc els resultats OVB. Les variacions són en tot cas menors del 6% i en el sentit d'augmentar el pes de cada una de les estructures iòniques i disminuir lleugerament el pes de l'estructura neutra, que varia com a molt en un 1 %.

Taula 6.5. Pesos HF(P^{HF}), OVb (P) i DOVB (\tilde{P}) per a la molècula CuH.

$d(\text{Å})$	P_{CuH}^{HF}	$P_{\text{Cu}^+\text{H}^-}^{HF}$	$P_{\text{Cu}^-\text{H}^+}^{HF}$	P_{CuH}	$P_{\text{Cu}^+\text{H}^-}$	$P_{\text{Cu}^-\text{H}^+}$	\tilde{P}_{CuH}	$\tilde{P}_{\text{Cu}^+\text{H}^-}$	$\tilde{P}_{\text{Cu}^-\text{H}^+}$
1.0	45.344	42.586	12.070	55.580	38.976	5.444	55.469	38.653	5.878
1.2	44.948	43.419	11.632	56.961	37.181	5.858	56.768	36.957	6.275
1.4	44.915	43.487	11.598	59.371	34.467	6.162	59.019	34.406	6.575
1.5	44.920	43.477	11.603	60.814	32.995	6.191	60.365	33.038	6.597
1.6	44.914	43.490	11.596	62.394	31.482	6.124	61.842	31.636	6.522
1.8	44.843	43.636	11.521	65.949	28.316	5.735	65.196	28.693	6.111
2.0	44.693	43.944	11.364	69.993	24.896	5.111	69.091	25.454	5.455
3.0	43.552	46.180	10.268	91.579	6.709	1.712	91.062	7.120	1.818

Taula 6.6. Pesos HF(P^{HF}), OVb (P) i DOVB (\tilde{P}) per a la molècula AgH.

$d(\text{Å})$	P_{AgH}^{HF}	$P_{\text{Ag}^+\text{H}^-}^{HF}$	$P_{\text{Ag}^-\text{H}^+}^{HF}$	P_{AgH}	$P_{\text{Ag}^+\text{H}^-}$	$P_{\text{Ag}^-\text{H}^+}$	\tilde{P}_{AgH}	$\tilde{P}_{\text{Ag}^+\text{H}^-}$	$\tilde{P}_{\text{Ag}^-\text{H}^+}$
1.2	47.756	36.714	15.530	59.103	32.153	8.744	58.805	32.043	9.152
1.4	47.008	38.726	14.266	60.649	31.276	8.074	60.298	31.253	8.449
1.5	46.741	39.394	13.865	61.687	30.575	7.738	61.292	30.606	8.102
1.6	46.498	39.982	13.520	62.883	29.739	7.378	62.430	29.839	7.731
1.7	46.264	40.536	13.200	64.220	28.788	6.992	63.703	28.963	7.334
1.8	46.031	41.071	12.898	65.699	27.720	6.581	65.113	27.977	6.910
1.9	45.799	41.593	12.608	67.316	26.533	6.151	66.659	26.875	6.466
2.0	45.569	42.100	12.331	69.066	25.225	5.709	68.342	25.649	6.009
2.2	45.118	43.064	11.818	72.937	22.242	4.821	72.104	22.806	5.090
2.6	44.284	44.764	10.952	81.672	15.135	3.193	80.807	15.801	3.392
3.0	43.594	46.099	10.307	89.814	8.279	1.907	89.204	8.762	2.034
4.0	42.746	47.672	9.582	98.696	0.956	0.348	98.624	1.010	0.376
5.0	42.684	47.784	9.532	99.863	0.045	0.092	99.857	0.046	0.097

Taula 6.7. Pesos HF(P^{HF}), OVB (P) i DOVB (\tilde{P}) per a la molècula CuH a 1.5 Å. Per als resultats DOVB a 11 electrons. a) DOVB; b)DOVB inactivant els orbitals d en l'expansió pertorbativa; c) inactivant els virtuals no de valència.

Base Cu/H	P_{CuH}^{HF}	$P_{Cu^+H^-}^{HF}$	$P_{Cu^-H^+}^{HF}$	P_{CuH}	$P_{Cu^+H^-}$	$P_{Cu^-H^+}$	\tilde{P}_{CuH}	$\tilde{P}_{Cu^+H^-}$	$\tilde{P}_{Cu^-H^+}$
Cu 1 electró									
DZ /DZ	44.827	43.668	11.504	62.904	30.765	6.332	62.076	31.608	6.315
DZP/DZ	44.920	43.477	11.603	60.814	32.995	6.191	60.365	33.038	6.597
DZ/DZP	44.784	43.757	11.459	62.693	30.966	6.341	59.040	35.046	5.914
DZP/DZP	43.343	46.573	10.084	60.791	33.011	6.198	57.605	36.156	6.239
Cu 11 electrons									
DZP/DZ	39.875	52.563	7.562	57.825	36.313	5.862	57.315	36.130	6.554 ^a
							57.598	36.577	5.826 ^b
							57.460	36.157	6.383 ^c

Es va realitzar també un petit estudi per al CuH a la distància d'equilibri, 1.5Å, a efectes d'analitzar la influència de la base sobre els resultats. En la Taula 6.7 es donen els resultats. Comparant els resultats OVB per a les diferents bases, hem de destacar que les variacions són com a molt del 5%, i també que el contingut neutre de la funció CASSCF és pràcticament independent de la base emprada per al hidrogen, mentre que disminueix subtilment quan s'inclou la funció de polarització del core. Òbviament, la inclusió de més i més funcions en la base, augmentarà la correlació dinàmica, i per tant es d'esperar que es tradueixi en un caràcter cada cop menys neutre, com indiquen els resultats. Cal afegir que l'ús de pseudopotencials a 11 electrons per al core no canvia substancialment la caracterització de l'enllaç CuH, i destacar la similitud dels resultats a 11 electrons respecte als DOVB per a la base que inclou funcions p de polarització per al dos àtoms. Finalment dir que tant la correlació dinàmica dels electrons actius com la correlació cor-valència tendeixen a reduir el caràcter neutre de la funció per a la base a 11 electrons, mentre que l'efecte sembla

diferent respecte a la variació en un sentit o en l'altre per a les estructures iòniques. De totes maneres, aquestes conclusions s'han de pendre amb precaució doncs la geometria no és l'optimitzada per a cada base; si més no, indiquen que les variacions amb la base no són excessivament importants i no canvien la caracterització de l'enllaç.

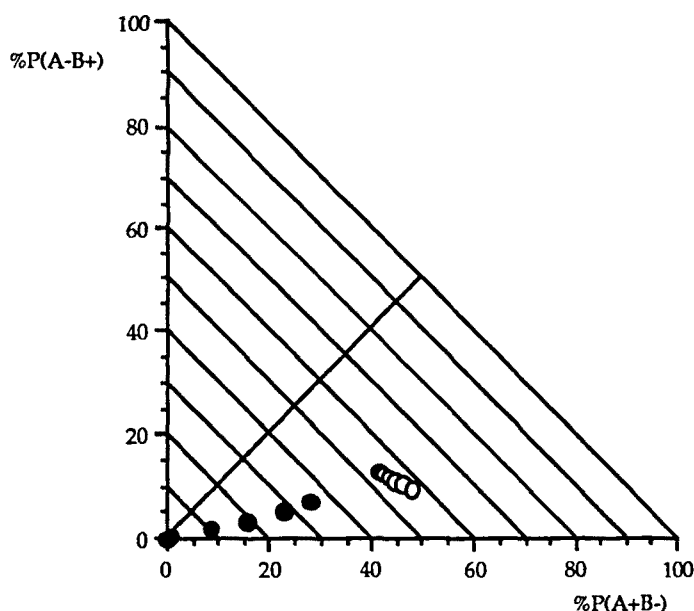


Figura 6.8. Representació triangular per a AgH. Els cercles blancs corresponen a la descripció HF, els negres a la funció CASSCF abillada. En cada descripció cada punt correspon a una distància; les distàncies representades són 1.8, 2.2, 2.6, 3.0, 4.0 i 5.0Å, que per a la descripció HF augmenta d'esquerra a dreta, mentre que per a la correlacionada augmenta de dreta a esquerra.(A=Ag; B=H).

La Figura 6.8 dóna la representació triangular per a la molècula AgH (el gràfic per al CuH és molt similar). Si comparem la figura amb la Figura 6.1 (per al LiH), observarem similituds lògiques en el comportament a la geometria d'àtoms separats; allí i aquí per a tots dos sistemes el caràcter de l'estat fonamental és neutre en les funcions correlacionades i la funció HF és incorrecta. En la regió propera a la distància d'enllaç (per a la funció correlacionada) s'observa que l'estat fonamental té molt menys contingut iònic A^+H^- que en el cas de LiH.

De tots els resultats podem concloure que el procediment OVB és capaç de

distinguir la ionicitat de l'enllaç en sistemes heteronuclears, ja que d'ordenar els hidrurs de liti, coure i plata proposariem la sèrie decreixent en ionicitat:



la qual cosa és consistent en quant a arguments simples d'electronegativitats, i en quant a que l'àtom de coure és més similar que la plata a l'àtom de liti (per exemple, els radis covalents són iguals per a coure i liti), de fet, col·loquialment es diu que l'àtom de coure és el més "alcalí" dels metalls nobles.

Anem a examinar ara els elements de la matriu CASCI. Les Figures 6.9 i 6.11 donen l'evolució amb la distància de l'energia efectiva dels determinants OVB (abans i després de l'abillament), per al CuH i al AgH respectivament. Les Figures 6.10 i 6.12 donen l'efecte del vestiment (MP), per la correlació dinàmica dels electrons s actius, sobre els elements diagonals. Els comportaments front la distància de les energies efectives són molt similars entre els dos sistemes, i també llurs variacions. Els gràfics en gran part, sobre tot a distàncies mitjanes i grans recorden els esquemes de la molècula LiH (Figures 6.2 i 6.3). A distàncies curtes és on s'observen les variacions més importants. Per al LiH el punt de creuament de les energies efectives del determinant neutre i el determinant Li^+H^- es trobava a distàncies molt properes a la distància d'equilibri en la funció CASSCF o fins i tot per sobre d'ella quan s'incorporava la correlació externa. A diferència, per als sistemes CuH i AgH aquest punt crític està ben per sota de la geometria d'equilibri, tant a nivell OVB com a nivell DOVB. Per tant, per aquests dos sistemes hom pot dir que l'estat fonamental té certament un caràcter neutre en la regió d'enllaç, mentre que sobre la mateixa representació apostavem per un caràcter més iònic per al LiH. A més a més, per al CuH el punt de tall és més proper a la distància d'equilibri que per la molècula AgH, la qual cosa ens permet predir la sèrie donada a 6.3 examinat només l'evolució de les energies efectives dels determinants neutre i A^+H^- per als tres sistemes.

Les Figures 6.13 i 6.14 presenten els resultats en quant a les integrals de bescanvi per a CuH i AgH, respectivament. En les figures els triangles negres corresponen a la integral de bescanvi entre els determinants neutres i els cercles negres al bescanvi entre els determinants iònics a nivell DOVB, mentre que amb els símbols blancs representem els valors a ordre zero, integrals que com

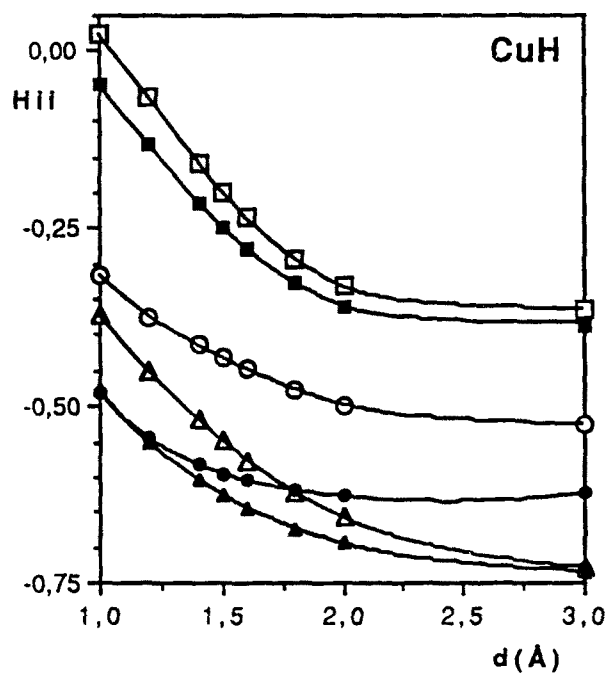


Figura 6.9. Elements diagonals OVB i DOVB (símbols negres) per al CuH. Triangle = Neutre; Cercle = Cu^+H^- ; Quadrat = Cu^-H^+ .

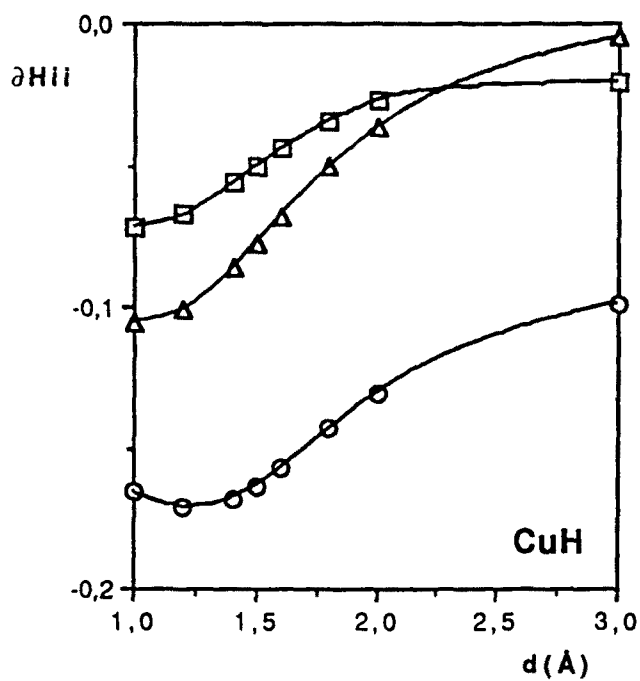


Figura 6.10. Diferència d'energies efectives abans i després de l'abillament per al CuH (Triangle = Neutre; Cercle = Cu^+H^- ; Quadrat = Cu^-H^+).

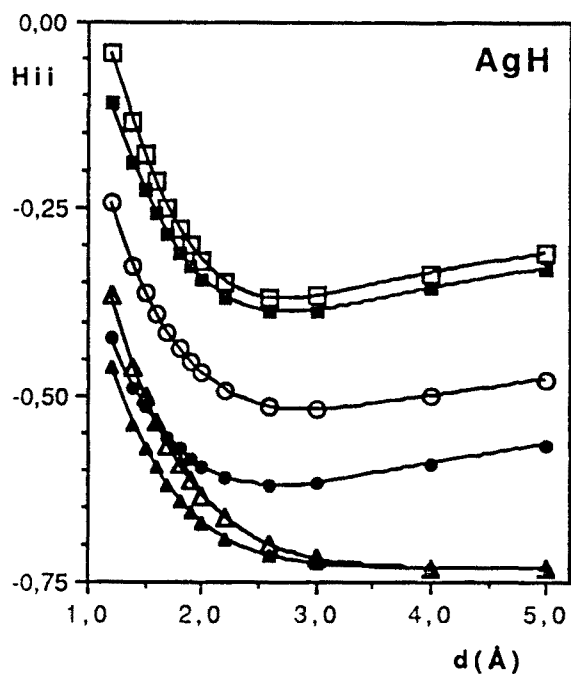


Figura 6.11. Elements diagonals OVB i DOVB (símbols negres) per al AgH. (Triangle = Neutre; Cercle = Ag⁺H⁻; Quadrat = Ag⁻H⁺).

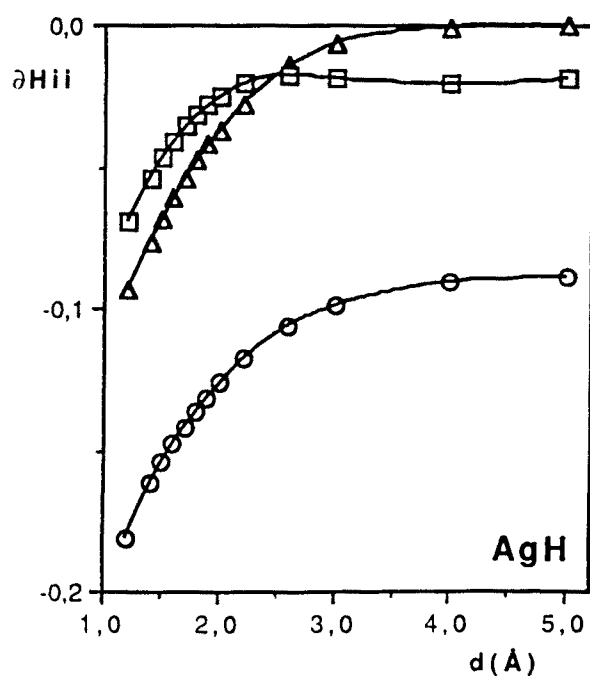


Figura 6.12. Diferència d'energies efectives abans i després de l'abillament per al AgH (Triangle = Neutre; Cercle = Ag⁺H⁻; Quadrat = Ag⁻H⁺).

sempre, a una distància donada, són iguals per al bescanvi entre els determinants idònics i per al bescanvi entre els neutres.

Les Figures 6.15 i 6.16 donen l'evolució de les integrals de transferència de càrrega que acoblen un determinat neutre amb un idònic, que com en el cas del LiH són de dos tipus: de transferència cap a l'àtom d'hidrogen, $F(H)$, i de transferència d'un electró cap a l'àtom metàl·lic, $F(Cu)$ o $F(Ag)$.

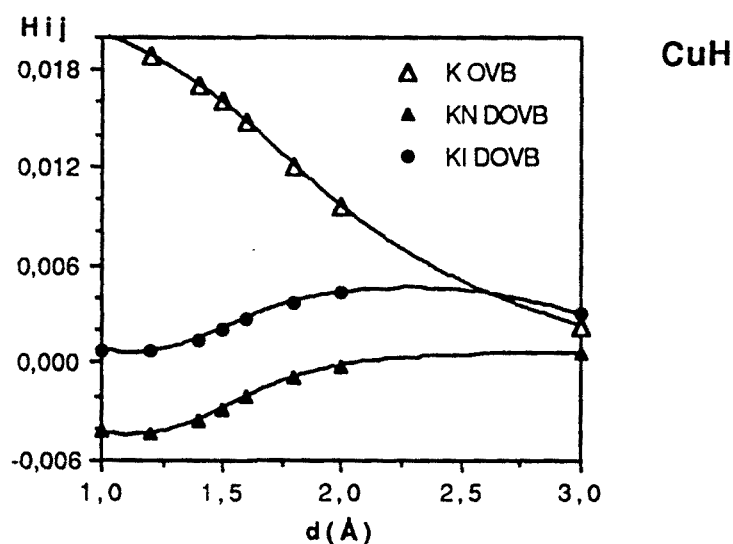


Figura 6.13. Integrals de bescanvi per al CuH.

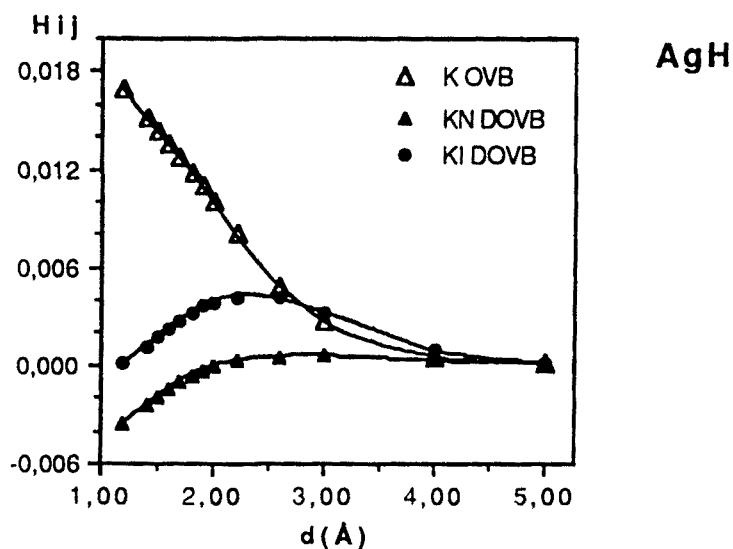


Figura 6.14. Integrals de bescanvi per a la AgH.

El comportament front la distància per als elements no-diagonals és molt similar per als hidrurs de coure i plata, i també respecte a la molècula de LiH, si bé en torn a la distància d'equilibri les variacions són ara més petites (i més petites en la plata que en el coure), resultats consistents amb el menor efecte de la correlació dinàmica sobre els pesos associats a les diferents estructures. A la distància d'equilibri la variació en el pes de les estructures neutres per efecte de l'espai extern eren d'un cinc per cent per al LiH; per al CuH, per exemple, la variació és només del 1%.

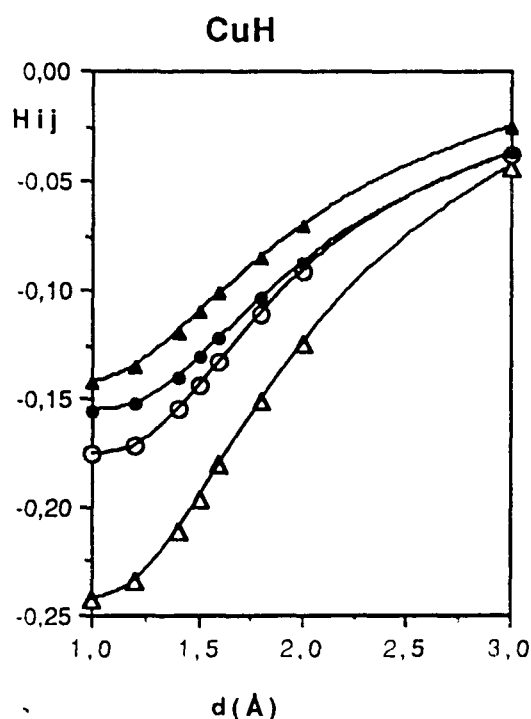


Figura 6.15. Integrals de transferència de càrrega per al CuH.

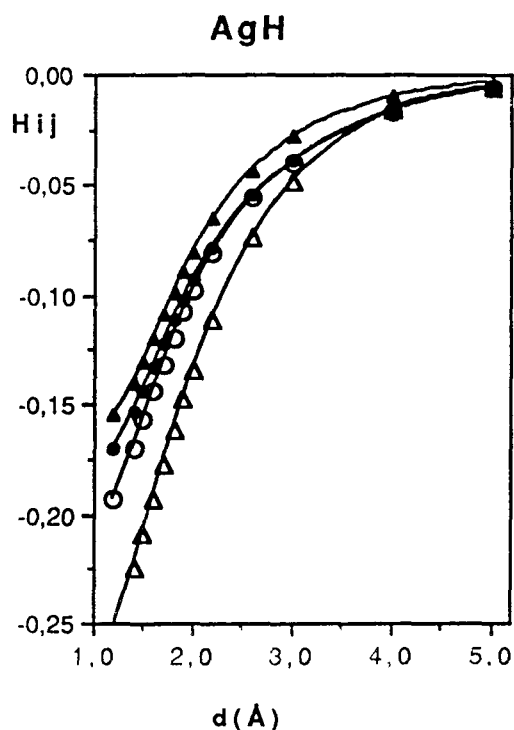


Figura 6.16. Integrals de transferència de càrrega per al AgH.

La correlació externa per a aquest sistema també augmenta el paràmetre $F(H)/U$ com es veu en la Figura 6.17, i com s'espera en un sistema bàsicament neutre. En aquest gràfic s'ha representat el paràmetre front la distància dividida per la distància d'equilibri, a fi de veure les diferències en aquest punt per als dos sistemes (cercles=CuH; triangles=AgH) en la descripció OVB (símbols blancs) i en la DOVB (símbols negres). Així podem afirmar que en el punt

d'equilibri el paràmetre F/U és més gran per al CuH sigui quin sigui el nivell de correlació. La diferència, no obstant, és més gran en les funcions més correlacionades. Cal afegir també que els valors de F/U són més grans en aquest cas que en els sistemes homonuclears, doncs allà la diferència d'energia entre el determinant neutre i el iònic era més gran ($F/U(\text{eq}): \text{H}_2=1.28$ per a la funció CASSCF abillada).

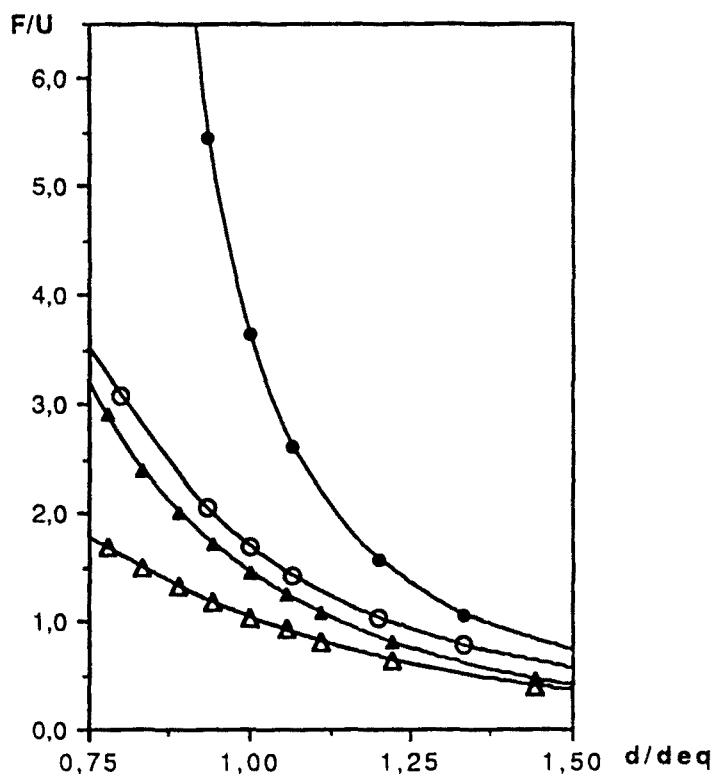


Figura 6.17. Evolució del paràmetre $F(H)/U$ en funció del quocient de la distància i la distància d'equilibri (1.5\AA per CuH(cercles) i 1.8\AA per AgH(triangles))per les funcions CASSCF (blanc) i CASSCF abillada (negre).

- **Corbes de moment dipolar.**

Entre les diverses formes que es poden emprar per analitzar la funció d'ona, a efectes de determinar la importància de les contribucions iòniques i neutres a l'enllaç i de determinar la extensió del caràcter iònic, en podem triar

un de molt senzill, que consisteix en l'estudi del comportament del moment dipolar, μ , com a funció de la distància d'enllaç. Així, es pot considerar una expansió polinòmica de μ , en funció de la distància internuclear (d) al voltant de la distància d'equilibri (d_{eq}):

$$\mu = M_0 + M_1(d-d_{eq}) + M_2(d-d_{eq})^2 + \dots \quad (6.4)$$

Per un sistema iònic idealitzat, $\mu(d)$ seria lineal; $M_i = 0$, $i > 2$; les desviacions de la linealitat s'atribueixen a la polaritzabilitat i al solapament de les distribucions de càrrega dels ions. De totes formes, un comportament aproximadament lineal de $\mu(r)$, amb $|M_1| \gg |M_2|$ i essent $|M_1|$ raonablement gran, es considera característic d'un enllaç iònic [303]. Per altra banda, els enllaços covalents¹ venen caracteritzats per un valor $|M_1|$ petit; no obstant, això no és una característica general d'un enllaç covalent i, per exemple, $|M_1|$ per a la molècula de CO té un valor gran. Però, en aquest cas $|M_2|$ també és gran [304] i la corba del moment dipolar no és lineal. En quant a M_0 , valor absolut del moment dipolar, no és una bona mesura de la ionicitat, perquè M_0 es redueix molt degut a la polarització dels ions.[305]. També cal considerar que la intensitat de les transicions vibracionals ve donada, en bona aproximació per (M_1). Llavors, un enllaç iònic tindrà una intensitat gran per a les transicions vibracionals, intensitat que pot ser mesurada emprant espectroscòpies com IR o EELS (espectroscòpia electrònica per pèrdua d'energia), i aquestes mesures poden donar evidència experimental sobre el caràcter iònic.

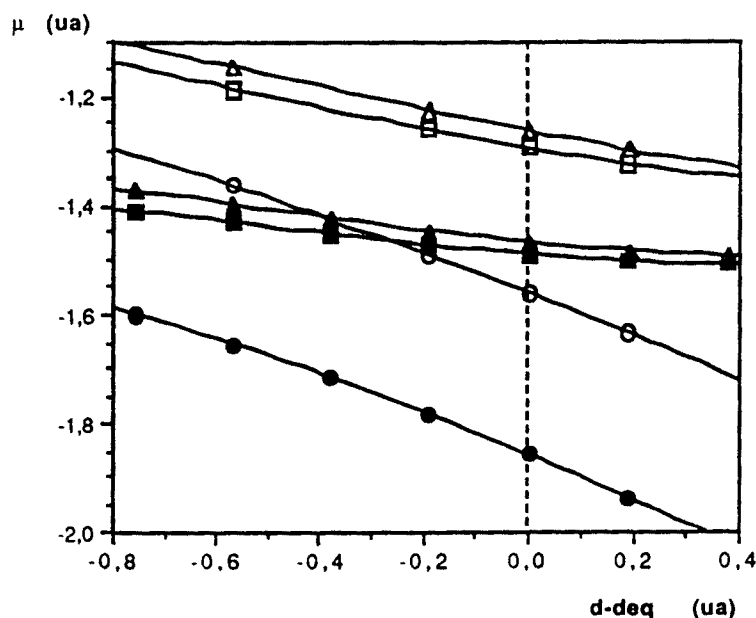
Aquesta metodologia ha estat recentment molt emprada en estudis de quimisorció d'àtoms i molècules sobre superfícies simulades amb models de cluster (veure pag. 305-320 i 333-348 de la referència [306]).

A la Figura 6.18 s'han representat les corbes de moment dipolar per al CuH i la AgH; a la Taula 6.8 es donen M_0 , M_1 i M_2 a diferents nivells de càlcul. El primer que podem observar és el comportament pràcticament lineal (coeficient M_2 molt petit) a tots els nivells, el que indicaria una component covalent poc apreciable o bé un comportament fortament iònic, però els

¹ Mantenim el terme covalent perquè així s'acostuma a fer en aquestes anàlisis, tot i que remarquem que seria preferible el qualificatiu neutre, especialment en sistemes heteronuclears.

pendents (M_1) són també petits, si exceptuem el nivell SCF, el que indicaria una separació de càrrega molt minça. Aquest resultat estan en ple acord amb el que ja hem comprovat: la funció HF sobreestima la diferència d'electronegativitats, la correlació no dinàmica porta a una correcció exagerada i anem en sentit contrari quan s'inclou la correlació dinàmica. Així doncs les corbes de moment dipolar donen suport a la classificació dels enllaços Cu-H i Ag-H com bàsicament neutres, amb petita càrrega neta (de l'ordre de 0.1-0.2 electrons) sobre els àtoms i amb un cert caràcter iònic.

Figura 6.18. Ajust del moment dipolar (ua) front ($d-d_{eq}$) en ua, per a CuH (símbols blancs) i per a AgH (símbols negres), a nivell HF (cercles), CASSCF (quadrats) i CASSCF vestit (triangles).



Taula 6.8. Coeficients (ua) en l'ajust $\mu = M_0 + M_1 (d-d_{eq}) + M_2 (d-d_{eq})^2$ per a CuH i AgH.

		M_0	M_1	M_2	M_1/M_2
CuH	HF	-1.86	-0.404	-0.069	5.86
	MC	-1.49	-0.080	0.077	1.04
	FCI	-1.46	-0.102	0.033	3.09
AgH	HF	-1.56	-0.377	-0.046	8.20
	MC	-1.30	-0.167	0.050	3.34
	FCI	-1.27	-0.193	0.062	3.11

6.2. ENLLAÇOS ADJACENTS.

6.2.1. L'AMONÍAC.

Quan un es planteja quin sistema senzill pot pendre com a model per a l'estudi d'una molècula amb enllaços adjacents pensa, principalment, en tres molècules: l'aigua, l'amoníac i el metà. D'entre elles es va decidir estudiar la segona. Els motius? Bàsicament dos. Per una banda el NH_3 presentava un nombre d'enllaços simples i parells lliures intermedi respecte a les altres dues, i esdevenia per tant un exemple que d'alguna manera incloïa als altres. El segon motiu era de caire tècnic. L'estudi de les barreres d'inversió dels compostos YX_3 ($\text{Y}=\text{N},\text{P},\text{As}$; $\text{X}=\text{H},\text{F},\text{Cl},\text{Br}$) va ser l'objectiu principal de la Tesi de Llicenciatura de l'autora [307]. La inclusió de l'amoníac en aquest treball proporcionava unes dades inicials útils per abordar el problema. En aquell treball, l'estudi de l'amoníac es va realitzar a nivell SCF amb una base de qualitat DZ+P essent descrits els electrons 1s del nitrogen per als pseudopotencials no-empírics de Durand i Barthelat [284], i va proporcionar uns resultats, en quant a geometria, moment dipolar, barrera d'inversió i freqüències de vibració, que estaven en bon acord amb les dades experimentals. D'aquí que en aquest treball s'optés per emprar la mateixa base.

Els objectius plantejats per a aquest sistema són bàsicament tres. En primer lloc fer un examen de la població atòmica, de la població per orbital atòmic i del valor del moment d'spin total de l'àtom central, inspeccionar llurs respectives fluctuacions i observar com varien aquestes quantitats amb la correlació electrònica i amb l'angle de piramidalització. Per altra banda, examinar quin efecte produeix la correlació electrònica sobre una qüestió no aclarida, però important, en els sistemes moleculars: la hibridació. Finalment, i per uns motius que aviat aclarirem, s'ha intentat fer un estudi comparatiu de les funcions CASSCF i CASCI.

En el present estudi s'ha optat per emprar la geometria C_{3v} optimitzada en el treball previ per a la base DZ+P ($d_{N-H} = 1.011 \text{ \AA}$; angle d'enllaç = 105.9° , que correspon a un angle de piramidalització de 22.84°), i també examinar els resultats a diferents angles de piramidalització ($\alpha_{eq} \pm 5^\circ$ i $\alpha_{eq} = 0^\circ$) mantenint la distància constant, a efectes de no incloure masses paràmetres en l'estudi (per aquest motiu no inclourem les dades en quant a barreres d'inversió, ja que en l'estructura plana, la de simetria D_{3h} , la distància és una mica més curta).

L'espai actiu considerat inclou tots els electrons descrits explícitament en el sistema (vuit electrons en total), i els set orbitals moleculars de valència que apareixerien en una base mínima (tres de simetria a_1 i quatre de simetria e , en la representació puntual C_{3v}). En primera instància, els orbitals moleculars de valència es van determinar per la tècnica usual d'OHPs [176]. Per altra banda, en els càlculs preliminars d'obtenció de funcions, previs al pas de la seva localització en orbitals atòmics, s'ha emprat la simetria C_g imposant la simetria C_{3v} (o D_{3h}) externament. En aquest espai actiu (8×7), el nombre de determinants implicats és de 625; un valor no massa gran per a l'obtenció dels orbitals naturals CASCI, però molt important per a la construcció de la funció CASSCF de valència. En conseqüència, en primer lloc va caldre ampliar les dimensions del programa MCSCF, i en segon lloc es van tenir que fer els càlculs trocejats, més o menys de cinc en cinc iteracions, degut a les limitades disponibilitats de temps de càlcul de que gaudiem en l'època, que com a màxim eren de blocs de temps de cinc mil segons. Realment, el cost de les quatre funcions CASSCF va ser espectacular; el preu de cadascuna d'aquestes funcions respecte a la funció CASCI el podríem situar en una relació de 10 a 1 com a mínim. Essent doncs, el càlcul CASSCF el coll de botella de la metodologia OVB es comprèn l'objectiu d'examinar les diferències entre les dues funcions completes de valència.

Si el nombre de determinants era ja gran per a l'obtenció de la funció MCSCF, la transcripció al llenguatge VB, si més no, empitjorava la situació. La descomposició VB de la funció HF implicava uns quants determinants més, en concret 729, però donades les característiques de l'algorisme de càlcul (AVB) no va representar cap problema addicional, en quant al càlcul dels coeficients OVB. Per la seva banda, l'expansió OVB de la funció correlacionada implica 1125 determinants. Davant d'aquests números i donades les limitacions del programa CIDET (limitat primer a 200 i ampliat després a 300 determinants), va

resultar impossible l'obtenció de la funció d'ona vestida per la correlació dinàmica (fins i tot reduint l'espai de determinants a aquells amb coeficient no nul en la funció HF (veure les conclusions del capítol següent)).

Com a primer resultat cal ressaltar que els quasi 500 determinants nous que incorpora la correlació interna, respecte a la descripció CASSCF o CASCI monodeterminantal, tenen un pes que en conjunt no superen en cap cas el 0.2% del total. El coeficient més gran dels nous determinants és 0.007, però en general els coeficients són molt més petits.

L'anàlisi detallada dels coeficients dels determinants OVB és una tasca si bé no impossible, segurament a partir d'un cert punt irrellevant. Per aquest motiu, s'ha intentat racionalitzar i unificar els resultats. Una anàlisi habitual en les descomposicions VB no-ortogonals és la variació del coeficient major per a cada una de les ocupacions de l'àtom principal. En la Figura 6.19 es representa el

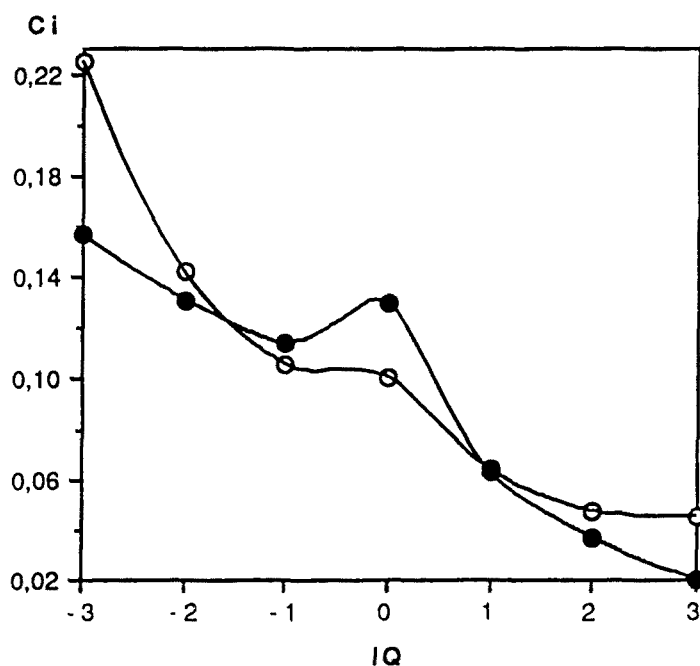


Figura 6.19. Coeficient més gran per a cada ionicitat (IQ) de l'àtom de nitrogen per a la funció monodeterminantal CASSCF (cercles blancs) i per a la funció CASSCF (cercles negres) en la molècula NH_3 (a la geometria d'equilibri).

coeficient OVB més gran per a cada ionicitat (IQ, que ve donat per la diferència del nombre d'electrons en l'àtom de nitrogen en un determinant i el valor d'electrons, en aquest cas 5, en l'àtom neutre). Abans d'examinar les variacions produïdes voldria donar la identitat d'aquest determinants. Són els següents (el parell lliure està orientat paral·lelament a la direcció y; l'àtom d'hidrogen 1 es situa en el pla xy):

$$-3 \longrightarrow s^2 y^2 x^2 z^2 \quad (6.5.a)$$

$$-2 \longrightarrow s^2 \bar{y} x^2 z^2 \bar{h}_1 \quad (6.5.b)$$

$$-1 \longrightarrow s y^2 x^2 z \bar{h}_2 \bar{h}_3 \quad (6.5.c)$$

$$0 \longrightarrow s y x^2 z \bar{h}_1 \bar{h}_2 \bar{h}_3 \quad (6.5.d)$$

$$+1 \longrightarrow s x^2 z h_1^2 \bar{h}_2 \bar{h}_3 \quad (6.5.e)$$

$$+2 \longrightarrow s x^2 \bar{h}_1 h_2^2 h_3^2 \quad (\text{HF}) \quad (6.5.f)$$

$$\longrightarrow s^2 x \bar{h}_1 h_2^2 h_3^2 \quad (\text{CASSCF}) \quad (6.5.g)$$

$$+3 \longrightarrow x^2 h_1^2 h_2^2 h_3^2 \quad (6.5.h)$$

on s, x, y, z corresponen als orbitals quasi atòmics 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z de l'àtom de nitrogen i h₁, h₂, i h₃ als OAs tipus s dels hidrogens.

Dins cada ionicitat, la inclusió de la correlació interna no canvia la identitat del determinant de coeficient major, excepte en el cas de N⁺²(H₃)⁻². L'efecte de la correlació no-dinàmica es tradueix en una forta disminució de les estructures d'ionicitat més elevada, i en un augment similar de l'estructura neutra (6.5.d, aquest determinant en concret augmenta el seu coeficient en un 30%). També un s'en pot adonar que a mesura que disminueix el nombre d'electrons sobre l'àtom de nitrogen, en general, es prefereixen les situacions amb menys electrons sobre l'orbital 2s, i definida l'ocupació dels NAMOs es prefereixen les situacions amb els spins paral·lels sobre l'àtom central, tant si s'inclou com si no la correlació electrònica en l'espai de valència. A diferència, mentre que la descripció monodeterminantal per al N₂ ignorava les regles de Hund, en el cas de l'amoniac la descripció SCF en té un cert compte, però de totes maneres la correlació imposa unes diferències més grans entre els determinants acoblats per un bescanvi electrònic. Per exemple, en la descripció monodeterminantal el quocient dels coeficients dels determinants neutres

$$s y^2 \times z \bar{h}_1 \bar{h}_2 \bar{h}_3 \quad (6.6)$$

$$s y^2 \bar{x} z h_1 \bar{h}_2 \bar{h}_3 \quad (6.7)$$

era 1.5, mentre que després de correlacionar la funció d'ona esdevé 1.6, amb el que les situacions resten un xic més diferenciades.

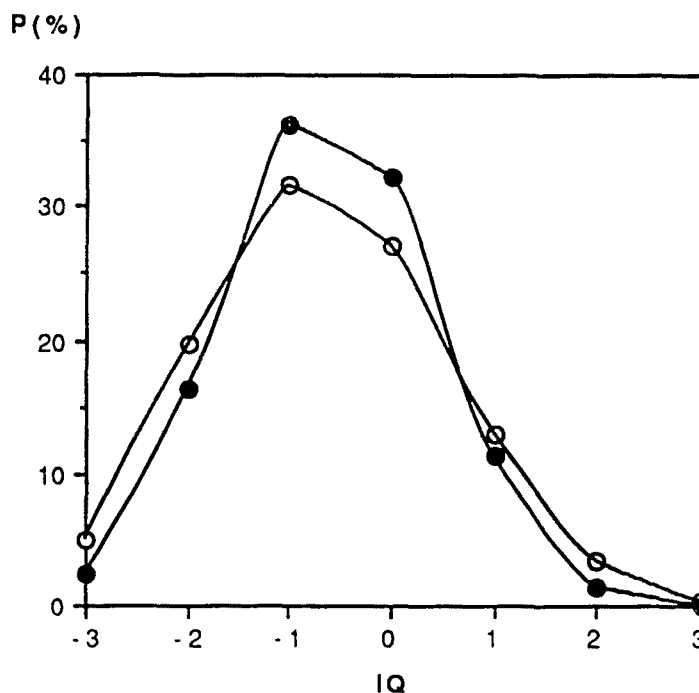


Figura 6.20. Variació del pes total dels determinants OVB en funció del grau d'ionicitat per al NH_3 en la geometria d'equilibri. Amb símbols blancs els valors per a la funció HF-CASSCF, amb negre per a la CASSCF.

Malgrat que de l'anàlisi aïllat dels coeficients s'en pot extreure informació valuosa, la representació 6.19 pot fins i tot resultar enganyosa. De l'examen crític d'aquesta figura un es podria fer a la idea d'un caràcter extremadament iònic de la funció d'ona. Això no és així. És important ressaltar que existeixen molts més determinants neutres que multiònics¹. Preferim la representació donada a la Figura 6.20 ja que reflexa molt millor la distribució de probabilitats de les

¹ Per a la funció HF, per exemple, el nombre de determinants per ionicitat, en parèntesi, és: 1 (+3); 22 (+2); 147 (-1); 290 (0); 213 (+1); 52 (+2); 4 (+3).

diferents ionicitats. Sobre aquesta figura es pot dir sense cap mena de dubte que en l'amoníac trobem un caràcter neutre polar (cap a $N^{\delta-} (H_3)^{\delta+}$) i que l'efecte de la correlació no dinàmica disminueix el pes de les estructures amb 8 o 7 electrons (en un 52% i en un 16%, respectivament), així com el pes de les estructures d'ionicitat positiva sobre l'àtom de nitrogen (en un 13%, 57% i 86%

Taula 6.9. Pesos per ionicitat i per angle de piramidalització per al NH_3 .

IQ(N)	HF-CASSCF	CASSCF	HF-CASCI	CASCI
$\alpha = 27.84^\circ$				
-3	4.573	2.137	4.962	2.447
-2	18.477	15.066	19.350	16.414
-1	31.053	35.233	31.426	36.313
0	27.785	33.209	27.208	32.116
+1	13.961	12.511	13.245	11.208
+2	3.735	1.771	3.437	1.449
+3	0.416	0.073	0.373	0.060
$\alpha = 22.84^\circ$				
-3	5.065	2.445	4.945	2.482
-2	19.607	16.364	19.308	16.565
-1	31.566	36.261	31.404	36.179
0	27.053	32.197	27.234	32.035
+1	13.018	11.264	13.282	11.300
+2	3.335	1.420	3.454	1.496
+3	0.355	0.048	0.374	0.057
$\alpha = 17.84^\circ$				
-3	5.544	2.702	4.961	2.531
-2	20.646	17.479	19.343	16.565
-1	31.968	37.069	31.417	36.120
0	26.344	31.208	27.210	31.893
+1	12.188	10.290	13.254	11.310
+2	3.002	1.215	3.443	1.521
+3	0.307	0.038	0.373	0.060
$\alpha = 0^\circ$				
-3	5.692	2.891	5.062	2.673
-2	20.921	17.941	19.566	16.959
-1	32.026	37.060	31.510	36.117
0	26.136	30.800	27.061	31.463
+1	11.993	10.096	13.072	11.186
+2	2.934	1.178	3.367	1.538
+3	0.299	0.034	0.361	0.063

de N^+ cap a N^{+3}), augmentant el pes de les estructures neutres (19%) o mononegatives (15%) sobre l'àtom central.

L'aspecte bàsic de la Figura 6.20 no canvia quan augmenta o disminueix l'angle de piramidalització. Tant en la descripció monodeterminantal CASSCF com en la CASSCF a mesura que l'estructura s'aplana augmenta lleugerament el pes de les estructures carregades negativament en l'àtom de nitrogen, i minven el seu pes les neutres i les d'ionicitat positiva. Les variacions són més importants per les estructures amb una ionicitat més gran en valor absolut, i entre estructures de la mateixa ionicitat són més importants per a la funció correlacionada que per la monodeterminantal, i més important a l'augmentar que al disminuir l'angle de piramidalització respecte a α_{eq} (22.84°). Per a la funció monodeterminantal CASCI les variacions són tant minúscules que es podria dir que es manté constant amb l'angle d'enllaç el percentatge associat a cada grau d'ionicitat. Les excitacions cap a orbitals virtuals de valència no optimitzats consistentment trenca la monotonia establerta per la descripció HF, però no existeixen tendències clares en la variació respecte a l'angle d'enllaç (veure Taula 6.9).

Les Taules 6.10 i 6.11 donen, respectivament el valor mig del nombre d'electrons per l'àtom de nitrogen i la seva fluctuació. Com era d'esperar, a partir dels resultats anteriors, el valor mig de l'operador és superior a cinc (el nombre d'electrons actius per a l'àtom de nitrogen), donant doncs un caràcter neutre polar per a aquest sistema. S'observa també un lleuger augment de la població en el nitrogen al minvar l'angle de piramidalització, situació d'acord amb l'anàlisi de població de Mulliken (per exemple, per $\alpha=27.84^\circ$ a nivell HF l'ocupació és 5.24 i a 0° és 5.43, valors més reduïts que en l'anàlisi OVB, com esdevé en general, però amb variacions d'ordre similar). El fet més remarcable d'ambdues taules és la disminució en un 30% de la fluctuació del nombre d'electrons per l'àtom de nitrogen que passa de 1.4 per a les funcions monodeterminantals a 1.0 en les situacions correlacionades.

La Taula 6.12 dona el valor mig i la fluctuació del nombre d'electrons per NAMO: $2s(N)$, $2p_y(N)$ i $2p_x(N)$ (els resultats respecte a $2p_z$ són equivalents als de l'orbital $2p_x$; els relatius als $1s(H)$ són fàcilment deduïbles a partir dels anteriors).

Taula 6.10. Valor mig del nombre d'electrons per àtom, $\langle n_N \rangle$.

α	HF-CASSCF	CASSCF	HF-CASCI	CASCI
27.84°	5.591	5.555	5.638	5.622
22.84°	5.652	5.621	5.635	5.621
17.84°	5.708	5.673	5.637	5.649
0.00°	5.722	5.691	5.649	5.636

Taula 6.11. Fluctuació del nombre d'electrons per àtom, Δn_N .

α	HF-CASSCF	CASSCF	HF-CASCI	CASCI
27.84°	1.439	1.042	1.432	1.028
22.84°	1.426	1.026	1.432	1.036
17.84°	1.413	1.015	1.432	1.043
0.00°	1.412	1.023	1.430	1.055

L'estat de valència es defineix com la configuració hipotètica d'un àtom en el si de la molècula. No és en absolut un estat real observable espectroscòpicament, és més aviat el resultat d'una dissociació imaginària de la molècula en la que els orbitals de l'àtom es mantenen congelats en la forma adoptada en la descripció de la molècula. Dels resultats, en primer lloc s'observa que la geometria és bastant determinant de l'estat de valència de l'àtom de nitrogen. La correlació interna modifica lleugerament l'ocupació dels NAMOs; la tendència general es tradueix en un augment de l'ocupació dels orbitals s i una disminució en la població dels orbitals p. Respecte al seu valor mig, la fluctuació per a l'orbital 2s(N) és superior al 35% i augmenta a l'augmentar l'angle d'enllaç; en el cas dels orbitals 2p_x i 2p_z esdevé també superior al trenta per cent i no varia amb l'angle d'enllaç aquest percentatge. A diferència, la fluctuació per al orbital 2p_y amb prou feines supera el 10% a la geometria d'equilibri i disminueix fortament amb l'angle de piramidalització fins al valor asimptòtic de zero, situacions òbvies si es té en compte que una disminució en la deslocalització porta associada una reducció de la fluctuació. Les variacions

Taula 6.12. Valor mig ($\langle n_i \rangle$) i fluctuació (Δn_i) del nombre d'electrons per NAMO 2s, $2p_y$ i $2p_x$ del nitrogen en la molècula d'amoníac.

α	HF-CASSCF	CASSCF	HF-CASCI	CASCI
$\langle n_{2s} \rangle$				
27.84°	1.403	1.411	1.422	1.422
22.84°	1.362	1.367	1.371	1.372
17.84°	1.319	1.322	1.319	1.320
0.00°	1.210	1.196	1.202	1.203
$\langle n_y \rangle$				
27.84°	1.731	1.710	1.760	1.754
22.84°	1.792	1.772	1.816	1.811
17.84°	1.851	1.830	1.873	1.869
0.00°	2.000	1.998	2.000	1.998
$\langle n_x \rangle$				
27.84°	1.228	1.216	1.228	1.223
22.84°	1.249	1.239	1.224	1.219
17.84°	1.269	1.260	1.222	1.217
0.00°	1.256	1.248	1.224	1.218
Δn_{2s}				
27.84°	0.419	0.408	0.411	0.400
22.84°	0.435	0.424	0.431	0.418
17.84°	0.449	0.439	0.449	0.433
0.00°	0.478	0.455	0.480	0.454
Δn_y				
27.84°	0.233	0.232	0.211	0.206
22.84°	0.187	0.189	0.167	0.164
17.84°	0.138	0.146	0.119	0.117
0.00°	0.000	0.003	0.000	0.005
Δn_x				
27.84°	0.474	0.410	0.474	0.409
22.84°	0.469	0.411	0.475	0.412
17.84°	0.464	0.410	0.475	0.414
0.00°	0.467	0.414	0.475	0.417

introduïdes per la correlació són molt petites; la correlació disminueix en tots els casos la fluctuació, essent les variacions en els orbitals $2p_x$ i $2p_z$ les més importants (una mica superiors al 10 per cent). Aquests resultats són el fruit de la preferència per les situacions amb orbitals monoocupats que incorpora la correlació de valència, és a dir, sigui quin sigui, gran o petit, el pes de les situacions amb un electró sobre un NAMO, la correlació de valència, tant si és incorporada per esquemes autoconsistents com si no, sempre comporta un increment d'aquest percentatge. (Per exemple a la geometria d'equilibri, el petit pes de les situacions y^1 passa del 18% al 21%, i tanmateix el pes de les situacions x^1 passa del ja considerable 47% al 53%). Cal afegir, que en cap cas la correlació interna implica un augment de les situacions doblement ocupades o buides, que disminueixen absolutament en tots els casos.

Taula 6.13. Fluctuació del moment d'spin atòmic total per a l'àtom de nitrogen en el NH_3 ($\langle S_z(N) \rangle = 0$).

α	HF-CASSCF	CASSCF	HF-CASCI	CASCI
27.84°	0.360	0.443	0.358	0.440
22.84°	0.356	0.433	0.358	0.439
17.84°	0.353	0.426	0.358	0.437
0.00°	0.353	0.421	0.357	0.430

Per al nitrogen, els valors propis associats a l'operador moment d'spin total són $\pm 3/2$, ± 1 , $\pm 1/2$ i 0. Com ja s'ha comentat per al N_2 , pel fet de ser un problema de capes tancades, el valor mig del moment d'spin atòmic total és zero, és a dir, per a cada determinant amb un cert m_{S_i} existeix el seu homòleg amb la suma de llurs valors propis d'spin individuals igual a $-m_{S_i}$. En la Taula 6.13 es presenten els resultats de la fluctuació d'aquest operador. La correlació no-dinàmica multiplica per un factor de 1.8 el pes dels determinants de multiplicitat quatre, per un factor de 1.20 els triplets sobre el nitrogen, mentre que el pes dels determinants amb 1 o cap electró desaparellat en el nitrogen es multipliquen per 0.96 i 0.89, respectivament. L'efecte global es tradueix en un

augment del 20% de la fluctuació d'spin, increment que, si bé més discret que en el cas del N_2 , és la conseqüència de l'ordenació dels spins locals en la molècula, a partir de la revalorització de les situacions que acompleixen les regles de Hund atòmiques.

De forma quasi bé generalitzada (veure les cites bibliogràfiques del capítol 5 de [307]), les variacions amb l'angle de piramidalització així com les variacions amb l'àtom central en els sistemes AB_3 s'acostumen a racionalitzar a partir d'arguments de major o menor caràcter s (o p) en els orbitals concernents a l'àtom central. La dita **hibridació del parell lliure** sembla tenir un paper fonamental en la comprensió, racionalització i modelització d'aquests sistemes.

La combinació de dos orbitals atòmics dels mateix àtom s'anomena orbital híbrid, i el "procés" de barreja hibridació. En general, sobre tot en els cursos més bàsics de Química, la hibridació s'assumeix com el pas atòmic previ a la interacció (o solapament) dels orbitals que hauran de formar l'enllaç. De ben segur, la formació d'un enllaç no és un procés en dues etapes, ni la hibridació és un procés físic com a tal. La hibridació s'ha de comprendre com a una característica de la descripció teòrica. S'ha de veure com la participació dels diferents estats atòmics en l'estat fonamental molecular.

La hibridació pot semblar un artefacte matemàtic, sobre tot si s'enten com el pas previ a la formació d'enllaços. D'aquí que cada cop amb més assiduitat s'evitin les discussions associades a ella, i fins i tot el simple fet de mencionarla. En canvi, per molts altres la hibridació és una de les eines més maravoloses per a comprendre la Química, ja que permet penetrar en el mecanisme íntim de la formació de l'enllaç químic.

La Teoria VSEPR ("Valence Shell Electron Pair Repulsion") de Gillespie i Nyholm [308] es pot compendre com a un reemplaçament del concepte d'hibridació, i és isomòrficament equivalent a ella [309]. No obstant no és pot considerar com a una justificació de la hibridació ja que ella dona un caràcter essencialment estàtic, inconsistent amb l'inqüestionable caràcter dinàmic de l'enllaç químic (l'energia d'enllaç compren tant contribucions potencials com cinètiques).

En el contexte VB, on precisament va néixer, la hibridació s'associa a les monoexcitacions entre orbitals de diferent nombre quàntic angular [310]. Entesa com a tal, la connexió de la hibridació amb el caràcter dinàmic de l'enllaç no necessita més explicació, i per tant, l'anàlisi en termes de probabilitats i fluctuacions serà, sens dubte, interessant.

Tot i que de l'anàlisi del valor mig del nombre d'electrons per NAMO, així com de llur fluctuació, ja se n'han tret bones conclusions, respecte a l'estat de valència de l'àtom central, l'estudi de la hibridació del parell lliure no sembla ser definitiu car en aquestes variables l'efecte de la promoció electrònica i l'efecte de polaritat d'enllaç hi són barrejats.

Per desglosar l'efecte de la hibridació del de la polaritat, o el que és el mateix, per a examinar com varia la hibridació en funció del nombre d'electrons de l'àtom (una qüestió en general associada a la diferència d'energies orbitals monoelèctriques dels orbitals implicats), així com per calibrar-hi l'efecte de la correlació de valència (una qüestió no resolta i en general evitada), tenint en compte la definició d'hibridació en el marc VB, es pot iniciar l'estudi comparant parelles de determinants OVB que estiguin acoblats per una monoexcitació $s \rightarrow y$, analitzant l'efecte que sobre llurs coeficients exerceix la correlació interna o bé el nombre d'electrons associats al nitrogen. Per a quantificar les variacions semblava lògic examinar el quocient de coeficients:

$$\frac{c^f(|k^{IQ}\rangle)}{c^f(a_y^+ a_s |k^{IQ}\rangle)} \quad (6.8)$$

on a_y^+ i a_s són els operadors de creació i anihilació dels orbitals y i s , respectivament, que actuen sobre un determinant k d'ionicitat IQ , i on el superíndex f indica que el quocient s'analitza per a cada una de les funcions estudiades. Per altra banda calia analitzar si l'efecte era diferent en funció del determinant de partida, és a dir, en funció de l'ocupació a $|k\rangle$ dels NAMOS $2s(N)$ i $2p_y(N)$; les diferents possibilitats es poden agrupar en tres classes:

$ k^{IQ}\rangle$	$a_y^+ a_s k^{IQ}\rangle$
$s^2 y$	$s y^2$
$s y$	y^2
s^2	$s y$

(6.9)

L'anàlisi de totes i cadascuna de les múltiples possibilitats va portar a les següents conclusions:

- Escollida f com una funció monodeterminantal (sigui CASSCF o CASCI), el quocient de coeficients 6.8 és independent de:
 - la distribució dels electrons sobre la resta d'orbitals atòmics, dins la mateixa ionicitat.
 - la ionicitat, IQ , del determinant $|k\rangle$.
 - la classe 6.9 a la que pertany el determinant $|k\rangle$.
- Aquest valor constant només varia si:
 - els coeficients c^f provenen de l'expansió CASSCF o CASCI monodeterminantal.
 - si varia l'angle de piramidalització.
- Per a un angle de piramidalització donat, el valor constant del quocient sempre disminueix quan es passa de la descripció monodeterminantal CASSCF a la HF-CASCI.
- Per a una descripció monodeterminantal escollida, el valor constant del quocient sempre disminueix quan disminueix l'angle de piramidalització.
- Escollida f com una funció correlacionada (sigui CASSCF o CASCI), el quocient de coeficients 6.8 és diferent si varia :
 - la distribució dels electrons sobre la resta d'orbitals atòmics,

dins la mateixa ionicitat.

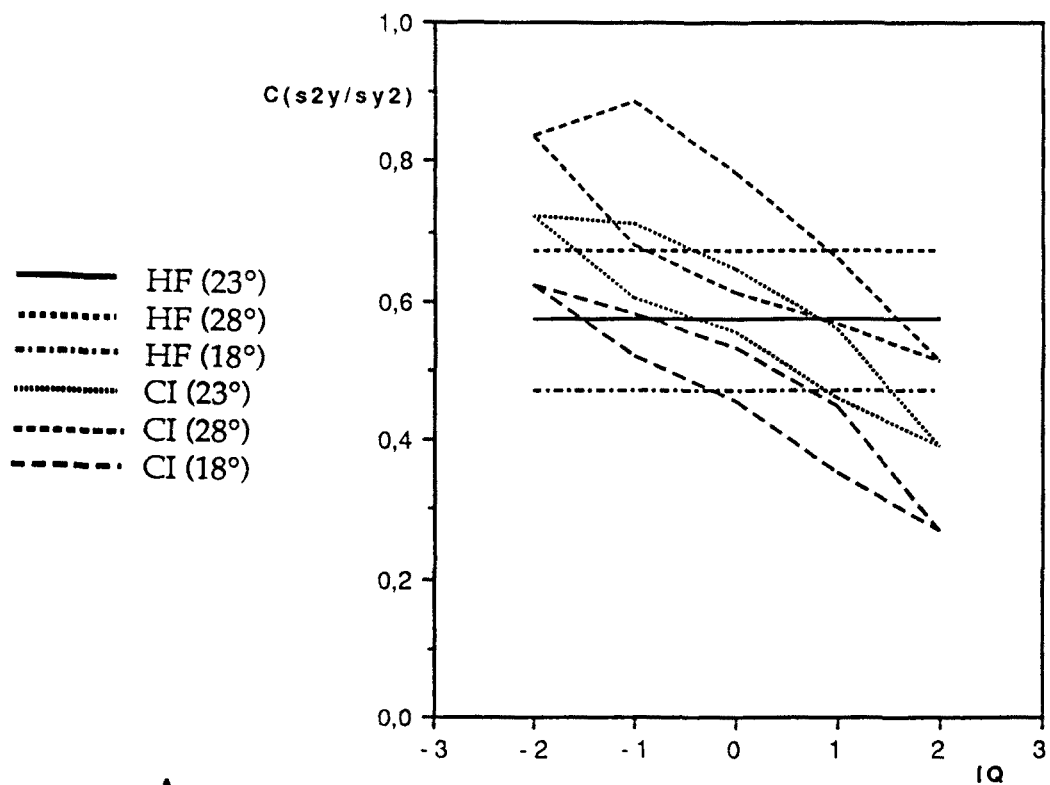
- la ionicitat, IQ, del determinant $|k\rangle$.
 - la classe 6.9 a la que pertany el determinant $= |k\rangle$.
-
- Per a un angle de piramidalització donat, la diversificació de quocients es més discreta en la descripció monodeterminantal CASCI que en la CASSCF.
 - Per a una descripció correlacionada escollida, la diversificació de quocients és menor quan més petit és l'angle de piramidalització .

Les conclusions anteriors queden demostrades en les Figures 6.21 a 6.24 (val a dir que s'ha duplicat, en alguns casos, la informació a efectes de facilitar l'anàlisi anterior). En aquestes figures, per a les funcions CI, s'ha representat el valor més gran i el més petit de tots els quocients per a cada ionicitat.

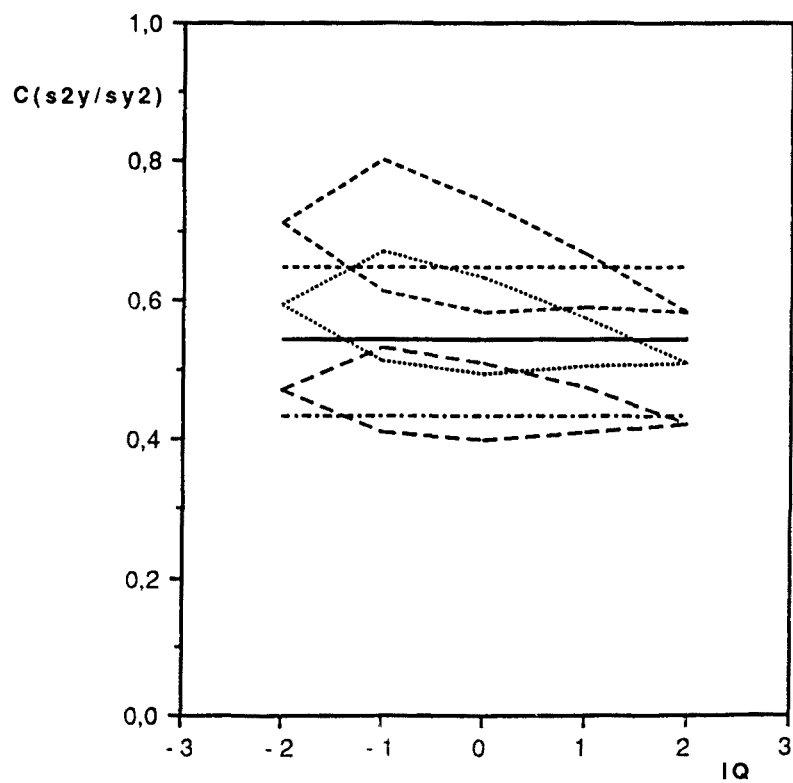
Novament trobem un comportament estrictament democràtic de la funció monodeterminantal en funció de la ionicitat. La inclusió de la correlació de valència trenca aquesta igualtat. La funció CASCI, es comporta de manera similar a la CASSCF, però la diferenciació del comportament sembla infraestimat. Davant, però, el cost relatiu d'una funció i altre, la funció CASCI és una bona aproximació a la funció CASSCF.

En aquest punt un es qüestiona d'on prové aquest comportament democràtic de la funció HF. L'estudi del comportament del quocient únic HF front l'angle de piramidalització va aportar algunes idees. Aquesta variació era pràcticament lineal.

Donat que en l'estudi previ [307] ja es va veure la importància del LUMO per a aquests sistemes, i donat que la relació de coeficients $2s$ i $2p_y$ del nitrogen en l'expansió CLOA d'aquest orbital sembla tenir un paper rellevant per explicar les variacions amb l'angle de piramidalització, vam analitzar aquest quocient en el conjunt d'orbitals moleculars (eq. 3.155), escrits en base als NAMOs. Estrictament en tots els casos, la divisió del coeficient $m_{2p_y,3a1}$ (y_3) pel coeficient $m_{2s,3a1}$ (s_3) és igual al quocient de coeficients 6.8 en l'expansió VB de la funció monodeterminantal:

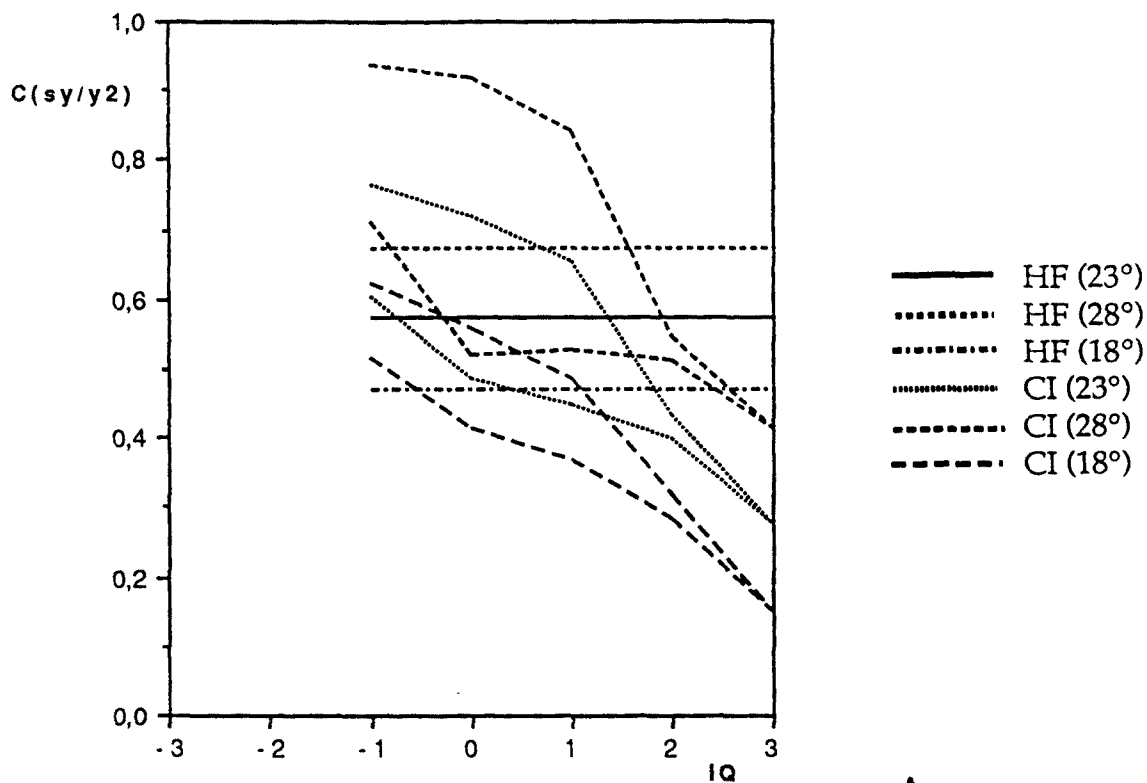


A

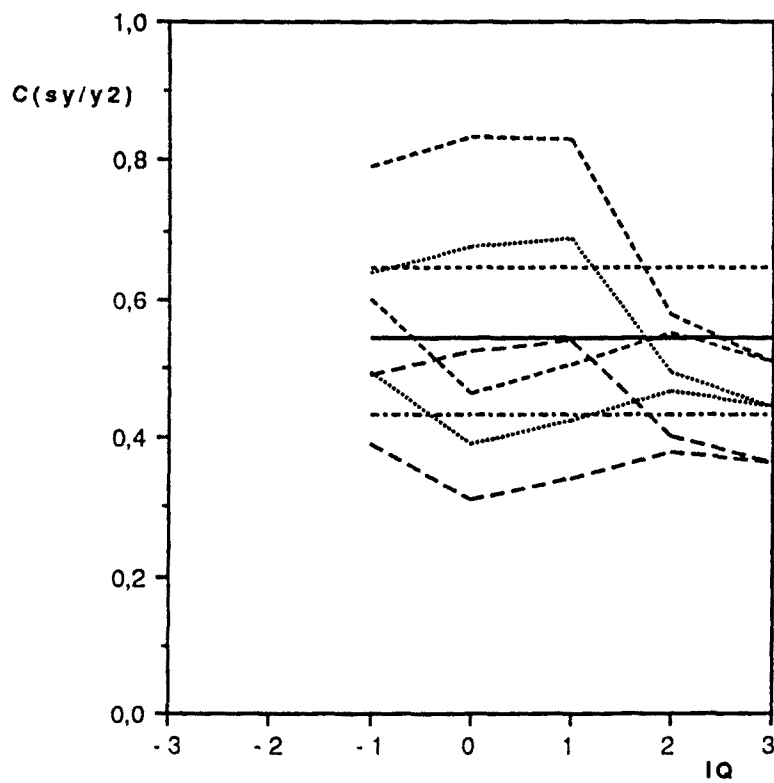


B

Figura 6.21. Quocient de coeficients de la classe $s^2y \rightarrow sy^2$ en funció de la ionicitat de l'àtom de nitrogen, a diferents angles de piramidalització. A) per a les funcions HF-CASSCF i CASSCF. B) per a les funcions HF-CASCI i CASCI.

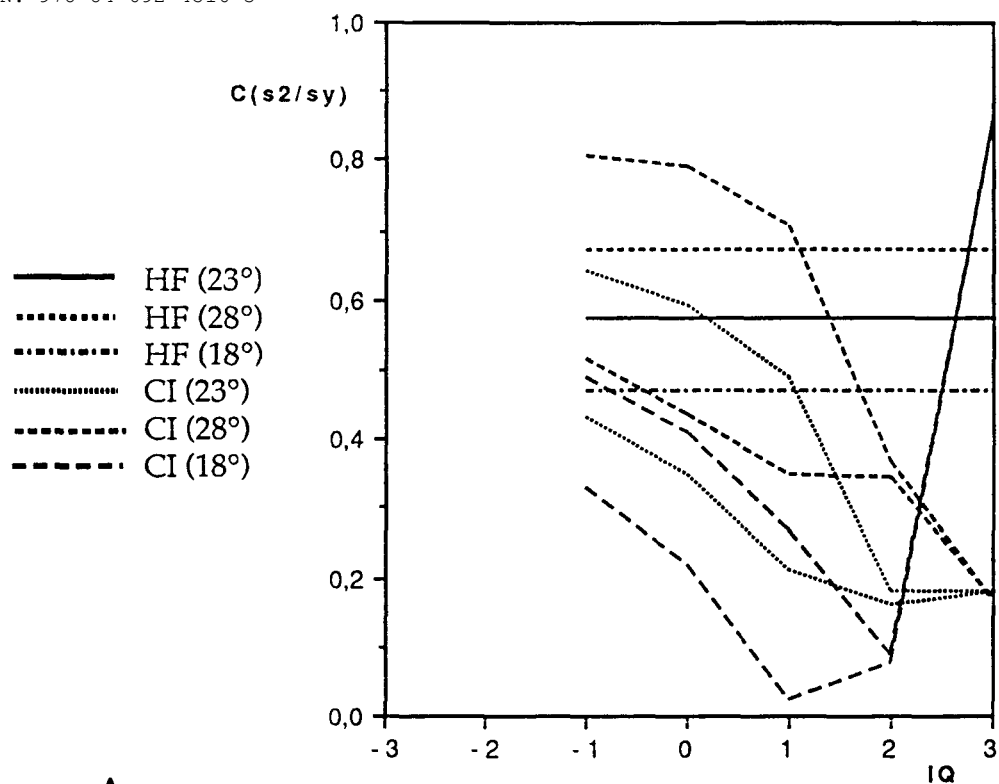


A

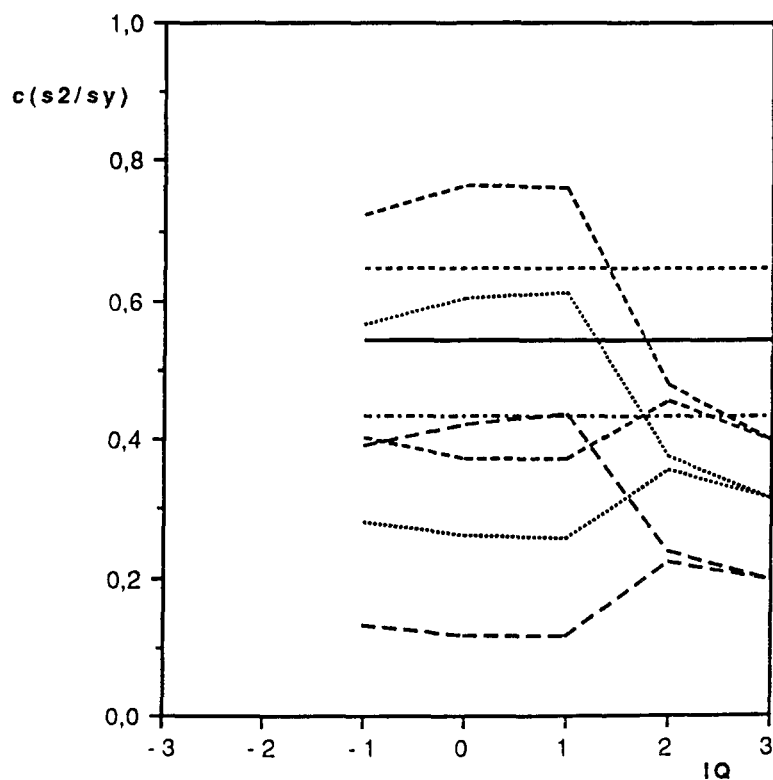


B

Figura 6.22. Quocient de coeficients de la classe $sy \rightarrow y^2$ en funció de la ionicitat de l'àtom de nitrogen, a diferents angles de piramidalització. A) per a les funcions HF-CASSCF i CASSCF. B) per a les funcions HF-CASCI i CASCI.



A



B

Figura 6.23. Quocient de coeficients de la classe $s^2 \rightarrow sy$ en funció de la ionicitat de l'àtom de nitrogen, a diferents angles de piramidalització. A) per a les funcions HF-CASSCF i CASSCF. B) per a les funcions HF-CASCI i CASCI.

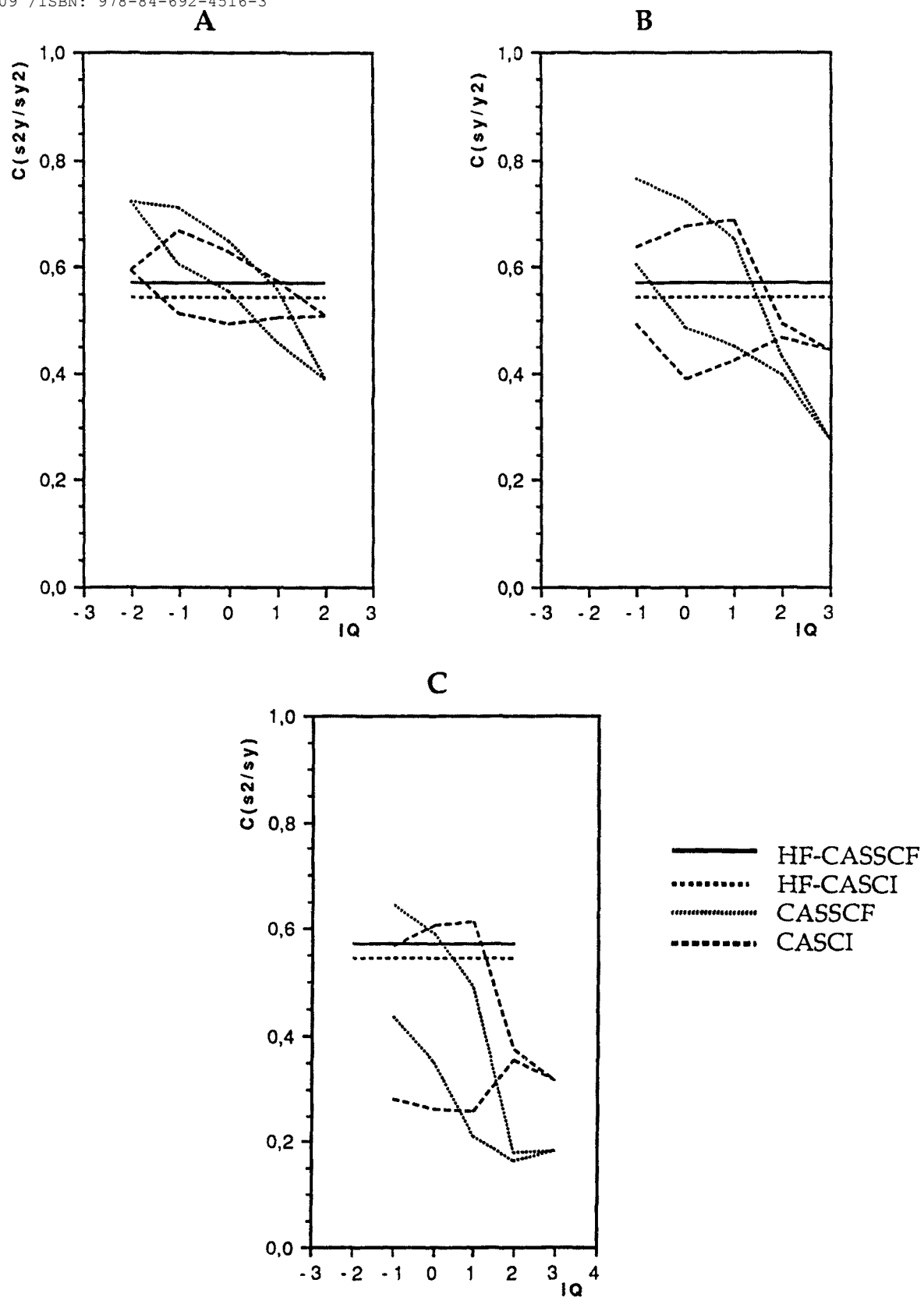


Figura 6.24. Quocient de coeficients en funció de la ionicitat de l'àtom de nitrogen ($\alpha=22.84^\circ$), per a les funcions HF-CASSCF, CASSCF, HF-CASCI i CASCI, per a la classe A) $s^2y \rightarrow sy^2$, B) $sy \rightarrow y^2$, C) $s^2 \rightarrow sy$.

$$\frac{c^f(|k^{IQ}\rangle)}{c^f(a_y^+ a_s |k^{IQ}\rangle)} = \frac{y_3}{s_3} \quad (6.10)$$

Aquest fet és demostrable. A efectes d'agilitzar, a partir d'aquí, la nomenclatura, escriurem la matriu M dels orbitals moleculars de valència projectada sobre la base mínima d'OAOs com:

	$1a_1$	$1e_x$	$1e_z$	$2a_1$	$2e_x$	$2e_z$	$3a_1$
s	s_1	0	0	s_2	0	0	s_3
x	0	p_1	0	0	p_2	0	0
y	y_1	0	0	y_2	0	0	y_3
z	0	0	p_1	0	0	p_2	0
H_a	h_1	0	0	h_2	0	0	h_3
H_b	0	-v	v	0	w	-w	0
H_c	0	-v	-v	0	w	w	0

(6.11)

amb

$$H_a = 1s(H_1) + 1s(H_2) + 1s(H_3) \quad (6.12)$$

$$H_b = 1s(H_1) - 1s(H_2) - 1s(H_3) \quad (6.13)$$

$$H_c = 1s(H_2) - 1s(H_3) \quad (6.14)$$

(Val a dir que els coeficients h_i són independents de la base escollida per als àtoms d'hidrogen, car en els OMs de simetria a_1 els coeficients associats als tres hidrogens són idèntics). Escrita en aquesta base d'OAOs (o combinacions d'ells per al cas dels hidrogens), la matriu d'OMs es pot escriure com a suma directa de matrius representació de cada simetria:

	$1a_1$	$2a_1$	$3a_1$	$1e_x$	$1e_z$	$2e_x$	$2e_z$
s	s_1	s_2	s_3	0	0	0	0
y	y_1	y_2	y_3	0	0	0	0
H_a	h_1	h_2	h_3	0	0	0	0
x	0	0	0	p_1	p_2	0	0
H_b	0	0	0	-v'	w'	0	0
z	0	0	0	0	0	p_1	p_2
H_c	0	0	0	0	0	v'	-w'

(6.15)

amb $v' = v/\sqrt{2}$ i $w' = w/\sqrt{2}$. Així doncs, donat que

$$M = \bigoplus_{i=1,3} M_i \quad (6.16)$$

el càlcul del valor del determinant en l'expansió HF (eq. 3.47 amb $d_{L,M}=1$) associat a cada determinant OVB, es pot desglosar en el càlcul dels determinants associats a cada representació, és a dir, cada determinant es pot escriure com el producte de llurs subdeterminants, ja que

$$M_{kl} = \delta_{kl} (M_i)_k \quad (6.17)$$

i per tant

$$\det |M|_{k,HF} = \det |M_{a1}|_{k,HF} \cdot \det |M_{ex}|_{k,HF} \cdot \det |M_{ey}|_{k,HF} \quad (6.18)$$

(on els subíndexs k i HF fan referència a la submatriu associada al determinant OVB k per a la configuració HF). El quocient de coeficients OVB-HF entre dos determinants k i l associats per una transferència electrònica de 2s a 2y, només presentarà diferències en els subdeterminants M_{a1} , i per tant:

$$\frac{\det |M|_{k,HF}}{\det |M|_{l,HF}} = \frac{\det |M_{a1}|_{k,HF} \cdot \det |M_{ex}|_{k,HF} \cdot \det |M_{ey}|_{k,HF}}{\det |M_{a1}|_{l,HF} \cdot \det |M_{ex}|_{l,HF} \cdot \det |M_{ey}|_{l,HF}} = \frac{\det |M_{a1}|_{k,HF}}{\det |M_{a1}|_{l,HF}} \quad (6.19)$$

Per altra banda, com la matriu d'spin-orbitals sempre es pot escriure com a suma directa de les matrius associades a la part d'spin alfa i d'spin beta, llavors dins de cada representació també podem escriure:

$$M_{a1} = M_{a1}^\alpha \oplus M_{a1}^\beta \quad (6.20)$$

Finalment, a efectes de mantenir la simetria a_1 de la funció, cada determinant OVB implicarà quatre funcions de simetria a_1 (d'entre $s\alpha$, $s\beta$, $y\alpha$, $y\beta$, $h\alpha$ i $h\beta$), dues alfa i dues beta, i per tant el determinant de simetria a_1 es descomposarà en dos subdeterminants, un α i un β ; Analitzant en detall les possibilitats d'ocupació dels OAOs en els determinants OVB implicats per a que es pugui donar la monoexcitació $s \rightarrow y$ (alfa o beta), un se n'adona que necessàriament en els determinants $|k\rangle$ i $|l\rangle$ ha d'existir una funció associada a $h\alpha$, si la monoexcitació és alfa, o $h\beta$, si és beta. Per tant el quocient de coeficients 6.8

sempre es podrà escriure com:

$$\frac{c^{\text{HF}}(|k^{\text{IQ}}\rangle)}{c^{\text{HF}}(a_y^+ a_s |k^{\text{IQ}}\rangle)} = \frac{|s h|_{\text{HF}}}{|y h|_{\text{HF}}} \quad (6.21)$$

I per tant el càlcul del quocient només implicarà els coeficients $s_1, s_2, y_1, y_2, h_1, h_2$:

$$\frac{|s h|_{\text{HF}}}{|y h|_{\text{HF}}} = \frac{s_1 h_2 - h_1 s_2}{y_1 h_2 - h_1 y_2} \quad (6.22)$$

Un exemple pot ajudar a clarificar-ho:

$$\frac{|s^2 y x^2 z^2 \bar{H}|}{|s y^2 x^2 z^2 \bar{H}|} = \frac{|s^2 y \bar{H}| |x^2 z^2|}{|s y^2 \bar{H}| |x^2 z^2|} = \frac{|s^2 y \bar{H}|}{|s y^2 \bar{H}|} = \frac{|s y| |\bar{s} \bar{H}|}{|s y| |\bar{y} \bar{H}|} = \frac{|s H|}{|y H|} = \frac{s_1 h_2 - h_1 s_2}{y_1 h_2 - h_1 y_2} \quad (6.23)$$

Ara només resta demostrar que el quocient de coeficients HF és igual a y_3/s_3 . Si escrivim la matriu adjunta de M_{a1} com:

$$\text{Adj}(M_{a1}) \equiv \begin{array}{ccc} \text{Adj } s_1 & -\text{Adj } s_2 & \text{Adj } s_3 \\ -\text{Adj } y_1 & \text{Adj } y_2 & -\text{Adj } y_3 \\ \text{Adj } h_1 & -\text{Adj } h_2 & \text{Adj } h_3 \end{array} \quad (6.24)$$

llavors és clar que:

$$\frac{c^{\text{HF}}(|k^{\text{IQ}}\rangle)}{c^{\text{HF}}(a_y^+ a_s |k^{\text{IQ}}\rangle)} = \frac{\text{Adj}(y_3)}{\text{Adj}(s_3)} \quad (6.25)$$

i tans sols queda demostrar que:

$$\frac{\text{Adj}(y_3)}{\text{Adj}(s_3)} = \frac{y_3}{s_3} \quad (6.26)$$

De totes les condicions que relacionen s_3 i y_3 , escollim les relacions

d'ortogonalitat dels OAOs, que podem expressar com:

$$s_1 s_3 + y_1 y_3 + h_1 h_3 = 0 \quad (6.27)$$

$$s_2 s_3 + y_2 y_3 + h_2 h_3 = 0 \quad (6.28)$$

Tenint en compte que:

$$M = M_{a1} \oplus M_{ex} \oplus M_{ey} \quad (6.29)$$

i que per tant

$$\det |M| = \det |M_{a1}| \cdot \det |M_{ex}| \cdot \det |M_{ey}| \quad (6.30)$$

i recordant que la matriu M és unitària (com hem vist en el tercer capítol)

$$M M^{-1} = M^{-1} M = 1 \quad (6.31)$$

que implica que:

$$\det |M| = \det |M^{-1}| = 1 \quad (6.32)$$

(resultat que resumeix les condicions d'ortonormalitat d'OMs i OAOs), llavors, (com a resultat de les dues condicions anteriors) es dedueix que:

$$\det |M_{a1}| = \det |M_{a1}^{-1}| = 1 \quad (6.33)$$

Si ara desenvolupem el determinant de la submatriu completa M_{a1} per la columna corresponent a l'orbital molecular en base mínima $3a_1$, tenim:

$$(\text{Adj } s_3) s_3 - (\text{Adj } y_3) y_3 + (\text{Adj } h_3) h_3 = 1 \quad (6.34)$$

En aquest punt ja disposem de tres equacions en s_3 , y_3 i h_3 , que ens permetran trobar la relació entre un coeficient i llur adjunt. Tenim doncs el sistema:

$$s_1 s_3 + y_1 y_3 + h_1 h_3 = 0 \quad (6.35a)$$

$$s_2 s_3 + y_2 y_3 + h_2 h_3 = 0 \quad (6.35b)$$

$$(\text{Adj } s_3) s_3 - (\text{Adj } y_3) y_3 + (\text{Adj } h_3) h_3 = 1 \quad (6.35c)$$

podem ara cercar s_3 , emprant la resolució de Cramer,

$$s_3 = \frac{\begin{vmatrix} 0 & y_1 & h_1 \\ 0 & y_2 & h_2 \\ 1 & -\text{Adj}y_3 & \text{Adj}h_3 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} s_1 & y_1 & h_1 \\ s_2 & y_2 & h_2 \\ \text{Adj}s_3 & -\text{Adj}y_3 & \text{Adj}h_3 \end{vmatrix}} = \frac{\begin{vmatrix} y_1 & h_1 \\ y_2 & h_2 \end{vmatrix}}{\det} = \frac{\text{Adj} s_3}{\det} \quad (6.36)$$

on s'ha desenvolupat el determinant del numerador per la primera columna. Igualment:

$$y_3 = \frac{\begin{vmatrix} s_1 & h_1 \\ s_2 & h_2 \end{vmatrix}}{\det} = \frac{\text{Adj} y_3}{\det} \quad (6.37)$$

Per tant:

$$\frac{y_3}{s_3} = \frac{\frac{\text{Adj} y_3}{\det}}{\frac{\text{Adj} s_3}{\det}} = \frac{\text{Adj} y_3}{\text{Adj} s_3} \quad (6.38)$$

amb el que queda demostrat que:

$$\frac{c^{\text{HF}}(|k^{\text{IQ}}\rangle)}{c^{\text{HF}}(a_y^+ a_s |k^{\text{IQ}}\rangle)} = \frac{y_3}{s_3} \quad (6.39)$$

en la descomposició OVB de la funció HF.

El fet que desapareixi el quocient únic quan s'inclou la correlació és lògic. El càlcul de cada coeficient implica el sumatori dels determinants associats a cada configuració electrònica, i per tant la reducció del quocient al quocient de subdeterminants de la classe a_1 és impossible. Com a exemple, val a dir que l'addició d'un determinant d'Slater al determinant HF:

$$\Psi = c_1 |1a_1^2 1e_x^2 1e_z^2 2a_1^2| + c_2 |1a_1^2 1e_x^2 1e_z^2 3a_1^2| \quad (6.40)$$

implica que:

$$\frac{c^{CI}(|k^{IQ}\rangle)}{c^{CI}(a_y^+ a_s |k^{IQ}\rangle)} = \frac{c_1 \{Adj h_3 \cdot Adj y_3\} + c_2 \{Adj h_2 \cdot Adj y_2\}}{c_1 \{Adj h_3 \cdot Adj s_3\} + c_2 \{Adj h_2 \cdot Adj s_2\}} \neq \frac{y_3}{s_3} \quad (6.41)$$

Per realitzar l'anàlisi anterior en termes de valors mitjos i fluctuacions calen unes consideracions preliminars. Anomenem ψ a la funció completa OVB (sigui la HF o la correlacionada), que s'escriu com:

$$|\Psi\rangle = \sum_k^{N_f} c_k |k\rangle \quad (6.42)$$

on N_f és el nombre de determinants. De tot l'espai complet de determinants s'escull una fracció de determinants que complexin unes determinades condicions, és a dir, es projecta la funció completa sobre un espai reduït de determinants (espai que designarem amb el índex genèric i , i que anomenarem classe i):

$$\hat{P}_i |\Psi\rangle = |\Psi_i\rangle \quad (6.43)$$

i per obtenir la desitjada ortonormalitat de la funció fem que:

$$\langle \Psi_i | \Psi_i \rangle = 1 \quad (6.44)$$

de manera que

$$|\Psi_i\rangle = \sum_k^{N_f^i} c_k^i |k^i\rangle \quad (6.45)$$

$$\sum_k^{N_f^i} (c_k^i)^2 = 1 \quad (6.46)$$

i per tant

$$c_k^i \neq c_k \quad (6.47)$$

El subconjunt de determinants $|k^a\rangle$ que compleixen:

$$\left\{ \begin{array}{l} \widehat{n}_s |k^a\rangle = 2 \\ \widehat{n}_y |k^a\rangle = 1 \end{array} \right\} \text{ i que } \left\{ \begin{array}{l} \widehat{n}_s a_y^+ a_s |k^a\rangle = 1 \\ \widehat{n}_y a_y^+ a_s |k^a\rangle = 2 \end{array} \right\} \quad (6.48)$$

i els seus determinants monoexcitats $a_y^+ a_s |k^a\rangle$ defineixen la classe **a**. La classe **b** vindrà definida per:

$$\left\{ \begin{array}{l} \widehat{n}_s |k^b\rangle = 1 \\ \widehat{n}_y |k^b\rangle = 1 \end{array} \right\} \text{ i que } \left\{ \begin{array}{l} \widehat{n}_s a_y^+ a_s |k^b\rangle = 0 \\ \widehat{n}_y a_y^+ a_s |k^b\rangle = 2 \end{array} \right\} \quad (6.49)$$

i la classe **c**:

$$\left\{ \begin{array}{l} \widehat{n}_s |k^c\rangle = 2 \\ \widehat{n}_y |k^c\rangle = 0 \end{array} \right\} \text{ i que } \left\{ \begin{array}{l} \widehat{n}_s a_y^+ a_s |k^c\rangle = 1 \\ \widehat{n}_y a_y^+ a_s |k^c\rangle = 1 \end{array} \right\} \quad (6.50)$$

També es pot definir una classe només en funció de la ionicitat, imposant:

$$\begin{aligned} \text{classe -3: } & \widehat{n}_N |k^{-3}\rangle = 8 \\ \text{classe -2: } & \widehat{n}_N |k^{-2}\rangle = 7 \\ \text{classe -1: } & \widehat{n}_N |k^{-1}\rangle = 6 \\ \text{classe 0: } & \widehat{n}_N |k^0\rangle = 5 \\ \text{classe +1: } & \widehat{n}_N |k^{+1}\rangle = 4 \\ \text{classe +2: } & \widehat{n}_N |k^{+2}\rangle = 3 \\ \text{classe +3: } & \widehat{n}_N |k^{+3}\rangle = 2 \end{aligned} \quad (6.51)$$

Cada una de les classes dites d'hibridació (a,b i c) es pot restringir a una classe d'ionicitat determinada, imposant totes les restriccions que calguin abans de renormalitzar la funció. Val a dir que existeixen diferents classes d'ionicitat

incompatibles amb una classe a,b o c determinada. El cas més obvi, que servirà d'exemple, correspon a la ionicitat -3; en ella l'ocupació dels NAMOs del nitrogen és completa i per tant és impossible realitzar qualsevulla excitació electrònica entre els orbitals del nitrogen, sense modificar la ionicitat o l'espai de valència.

Un cop obtinguda la funció projectada (i normalitzada) podem aplicar l'operador nombre d'electrons sobre el NAMO s (es podria fer també sobre el y), i trobar el seu valor mig i la seva fluctuació:

$$\langle n_{si} \rangle = \langle \Psi_i | \widehat{n}_s | \Psi_i \rangle = \bar{n}_{si} \quad (6.52)$$

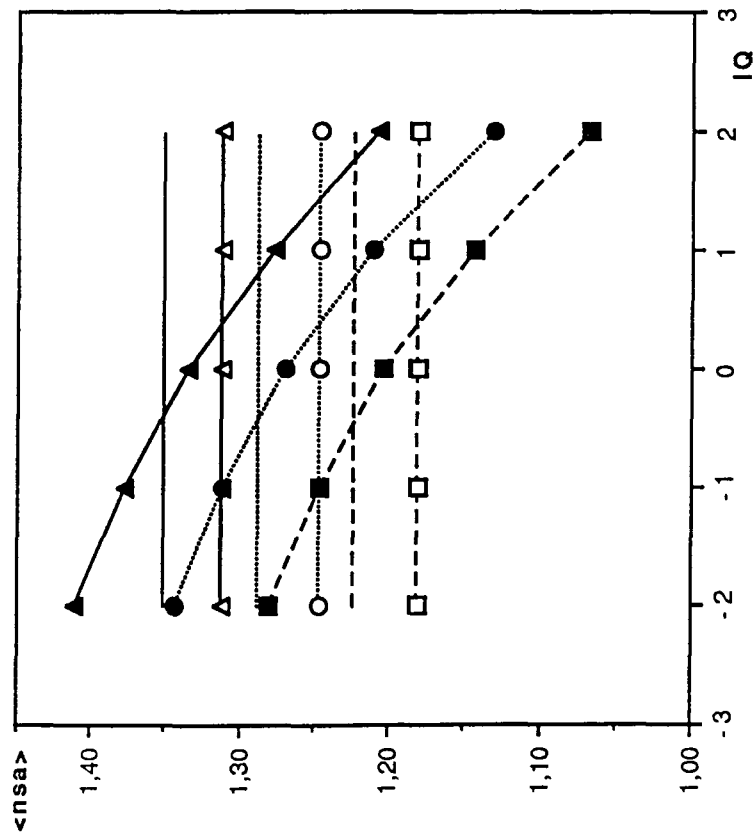
$$\delta n_{si} = \langle \Psi_i | \widehat{n}_s^2 | \Psi_i \rangle - \bar{n}_{si}^2 \quad (6.53)$$

Els resultats es presenten en les Figures 6.25, 6.26 i 6.27. En la Figura 6.25A es representa el valor mig del nombre d'electrons sobre l'orbital s per a la classe a. Els punts representats per símbols corresponen als resultats d'aplicar l'operador n_s a una funció que s'ha projectat sobre una determinada ionicitat dins de la classe a; els triangles i/o línia continua corresponen a l'angle $\alpha_{eq}+5^\circ$, els cercles i/o línia de punts a α_{eq} i els quadrats i/o línia de guionets a $\alpha_{eq}-5^\circ$; els símbols blancs a la funció HF i els negres a la funció CASSCF. Les línies sense símbols corresponen al valor de $\langle n_{sa} \rangle$ sense restricció respecte a la ionicitat, d'aquí que s'hagi optat per representar-l'ho amb una recta sense pendent front la ionicitat (òbviament en el cas de la funció HF la línia coincideix amb la línia de símbols). La Figura 6.25B mostra, amb la mateixa llegenda, la fluctuació de n_{sa} en funció de la ionicitat. Amb els mateixos termes, la Figura 6.26 presenta els resultats per a la classe b i la Figura 6.27 per a la c.

Per a totes les classes, el valor mig i la fluctuació de l'operador n_{si} és independent de la ionicitat de l'àtom central en la funció HF, resultat esperat a la vista dels obtinguts amb l'examen del quocient de coeficients. La diferència respecte aquells es troba en que ara els resultats varien al pasar d'una classe a una altra, però aquesta variació cal veure-la com a una conseqüència de la renormalització de coeficients dins de cada classe.

Figura 6.25. Valor mig (A) i fluctuació (B) del nombre d'electrons sobre el NAMO 2s(N) per a la funció projectada sobre la classe a (línies sense símbols) i per a la projectada sobre la classe a de determinada ionicitat (símbols), per a les funcions HF-CASSCF (blanc) i la CASSCF (negre) a diferents angles de piramidaltització (triangles: $\alpha+5^\circ$; cercles: α_{eq} ; quadrats: $\alpha-5^\circ$).

A



B

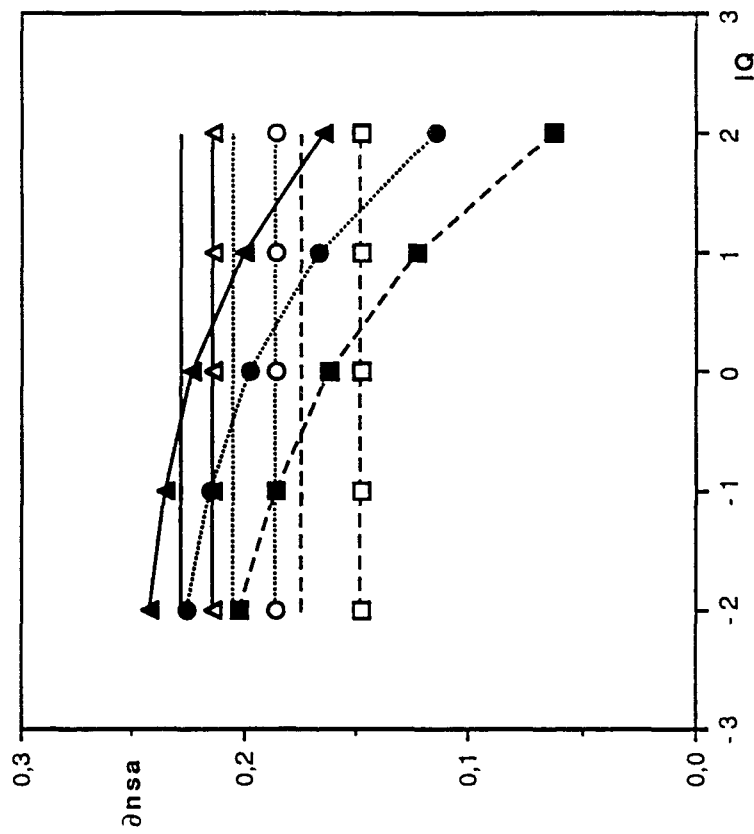


Figura 6.26. Valor mig (A) i fluctuació (B) del nombre d'electrons sobre el NAMO 2s(N) per a la funció projectada sobre la classe b (línies sense símbols) per a la projectada sobre la classe b de determinada ionicitat (símbols), per a les funcions HF-CASSCF (blanc) i la CASSCF (negre) a diferents angles de piramidaltzació (triangles: $\alpha+5^\circ$; cercles: α_{eq} ; quadrats: $\alpha-5^\circ$).

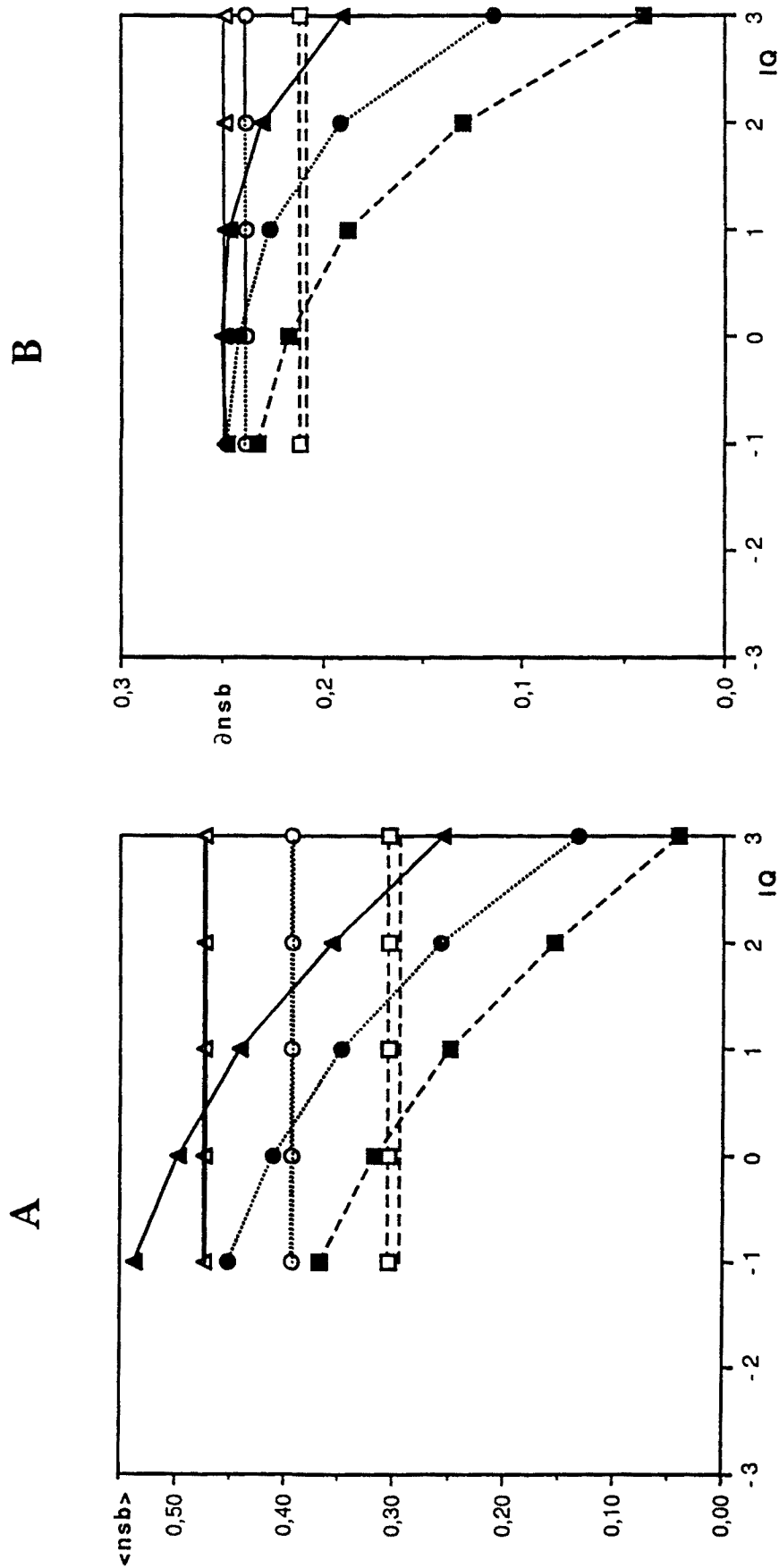
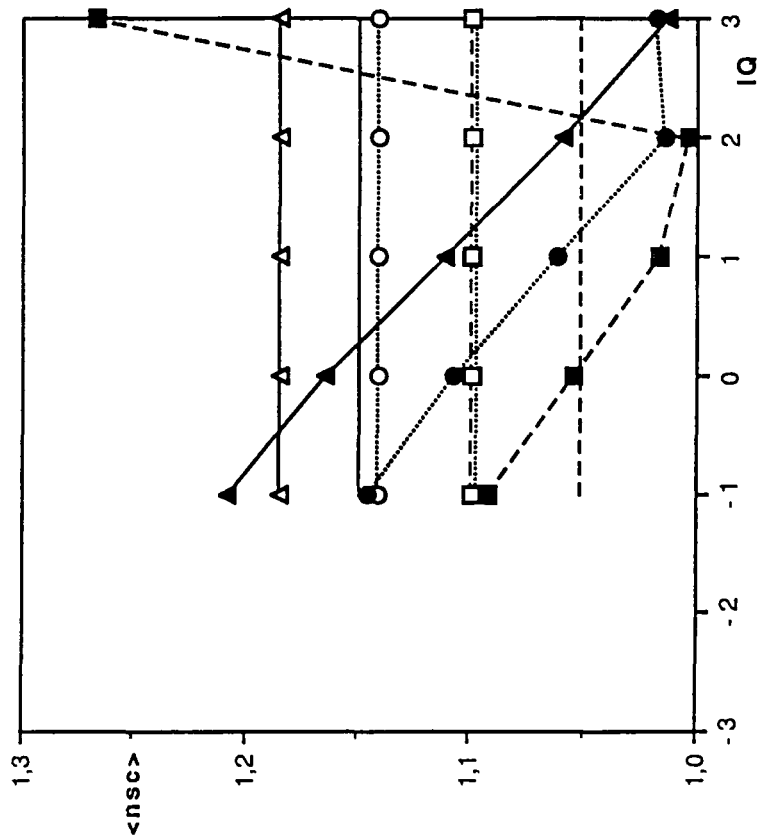
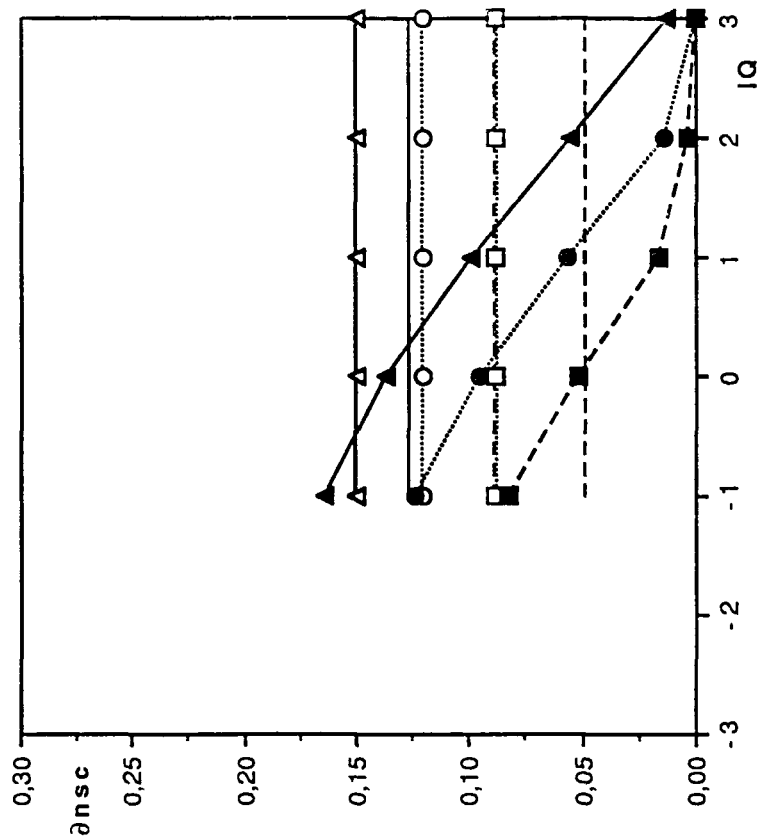


Figura 6.27. Valor mig (A) i fluctuació (B) del nombre d'electrons sobre el NAMO 2s(N) per a la funció projectada sobre la classe c (línies sense símbols) per a la projectada sobre la classe c de determinada ionicitat (símbols), per a les funcions HF-CASSCF (blanc) i la CASSCF (negre) a diferents angles de piramidaltzació (triangles: $\alpha + 5^\circ$; cercles: α_{eq} ; quadrats: $\alpha - 5^\circ$).

A



B



L'efecte de la correlació de valència es tradueix en un augment del caràcter s (i per tant una hibridació menor en el sentit VB) per a les ionicitats negatives i una disminució per a les positives, trencant la igualtat excessiva establerta per la funció HF. Per a les estructures neutres la variació és funció de la classe. Així augmenta el valor mig per a les classe a i b, i disminueix per a la c. Si la definició de classe ve donada només per n_s i n_p , és a dir, si no s'afegeix cap condició d'ionicitat, s'observen les següents variacions: Per a la classe a augmenta el valor mig i la fluctuació, per a la classe c disminueixen i per a la classe b pràcticament no canvien. Aquests valors reflexen el promig sobre la ionicitat. De tots aquests resultats i examinant les diferents possibilitats d'ocupació dels NAMOs x i z per a cada classe i per a cada ionicitat (examinant el determinant de partida que sofreix la monoexcitació: en la classe c sempre existeixen orbitals vacants; en la classe b existeix la possibilitat d'orbitals p vacants per a la ionicitat +1, mentre que les ionicitats +2 i +3 sempre presenten orbitals buits; en la classe a esdevé el mateix que en la b però en ella la ionicitat que pot tenir les dues opcions és la neutra, mentre que, com en la b, les d'ionicitat negativa sempre impliquen com a mínim un electró en tots els NAMOs), hom pot dir que la descripció monodeterminantal HF sobreestima la hibridació dels estats de valència atòmics que tenen electrons en tots i cadascun dels orbitals atòmics, i infraestima el caràcter p_y quan existeixen orbitals vacants.

Taula 6.14. Valor mig i fluctuació del nombre d'electrons s per classe d'ionicitat per a l'estructura D_{3h} de l'amoniac.

Classe	Interval $\langle n_{si} \rangle$	$\alpha=0^\circ$	
a	[2,1]	$\langle n_{sa} \rangle=1$	$\partial n_{sa}=0$
b	[1,0]	$\langle n_{sb} \rangle=0$	$\partial n_{sb}=0$
c	[2,1]	$\langle n_{sc} \rangle=2$	$\partial n_{sc}=0$

La variació d'aquests paràmetres amb l'angle de piramidaltzació es comprèn millor si s'examinen els valors esperats per a l'estructura plana, donats a la Taula 6.14. Per a totes les classes, al disminuir l'angle de

piramidalització es redueix la fluctuació. Per a les ionicitats positives el valor asimptòtic zero de la fluctuació s'assolirà a angles més grans en la funció correlacionada que en la descripció HF. Al disminuir l'angle de piramidalització es redueix el valor mig del nombre d'electrons sobre el namo s per a la classe (en direcció al valor més petit de l'interval associat a cada operador n_{s_i}). Per a la classe c els resultats semblen doncs contradictoris, doncs s'esperaria que a l'augmentar l'angle HNH, el valor mig s'acostés cada cop més a dos. L'examen del valor mig per ionicitats en aquesta classe per a la funció correlacionada proporciona la informació adicional necessària per a solventar aquesta aparent contradicció. Per a l'angle $\alpha_{eq}+5^\circ$ la situació no sembla aclarir la paradoxa. Per a l'angle d'equilibri s'observa com per la ionicitat +3 el valor mig augmenta subtilment. Per a l'angle $\alpha_{eq}-5^\circ$ el comportament deix de ser lineal a partir de la ionicitat +2, i mostra clarament el bon comportament per a la màxima ionicitat positiva. A la vista d'aquests resultats, cal esperar que existeixi una angle de piramidalització menor que $\alpha_{eq}-5^\circ$ en el que el valor mig de la classe augmenti cap al valor asimptòtic de dos.

Tant l'anàlisi del quocient de coeficients com l'estudi de la hibridació per classe han revelat que serà interessant analitzar la funció d'ona projectada i normalitzada sobre cada classe d'ionicitat.

La Figura 6.28A dona el valor mig del nombre d'electrons per NAMO ($2s(N)$: cercles; $2p_y(N)$: triangles; $2p_{x,z}(N)$: quadrats) per a les projeccions per classe d'ionicitat de les funcions HF-CASSCF (símbols blancs) i CASSCF (negres) per a la simetria C_{3v} a α_{eq} . La Figura 6.28B mostra els resultats per a la simetria D_{3h} . Els gràfics de la Figura 6.29 donen les fluctuacions respectives.

Examinem en primer lloc els resultats per a l'estructura plana. El més rellevant és que es manté el caràcter de parell lliure per a l'orbitals $2p_y$ per a totes les ionicitats, és a dir un valor mig de dos i una fluctuació nula (que indica localització màxima). El fet que la fluctuació augmenti una mica per a les ionicitats positives, per a la funció correlacionada, està lligat a la presència dels nous determinants que no apareixien en la funció HF i al fet que els coeficients per als determinants amb un nombre reduït d'electrons sobre el nitrogen sigui petit. Per a la resta d'orbitals atòmics, l'aspecte més important és la variació

lineal del valor mig amb la ionicitat, que es pot expressar com:

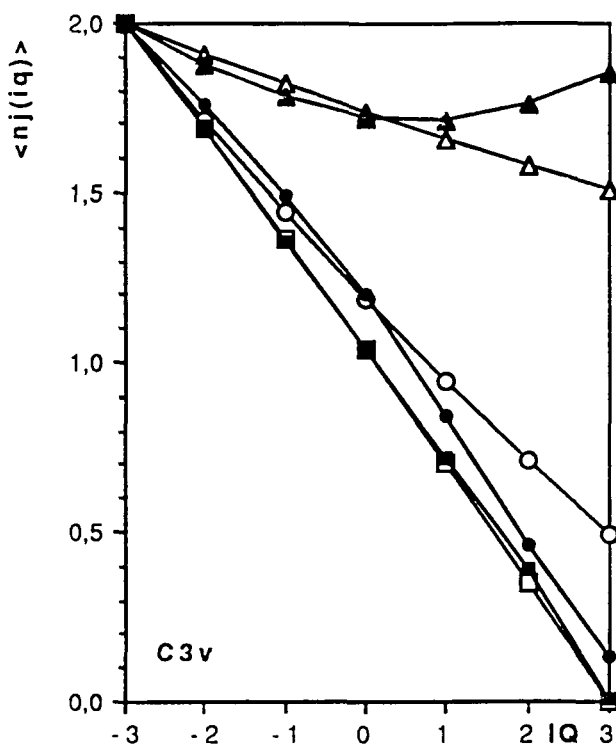
$$\langle n_j \rangle = |IQ|_{\max} - \frac{IQ}{|IQ|_{\max}} \quad \text{per a } j=s,x,z \quad (6.54)$$

així com la dependència de la fluctuació amb el quadrat de la ionicitat

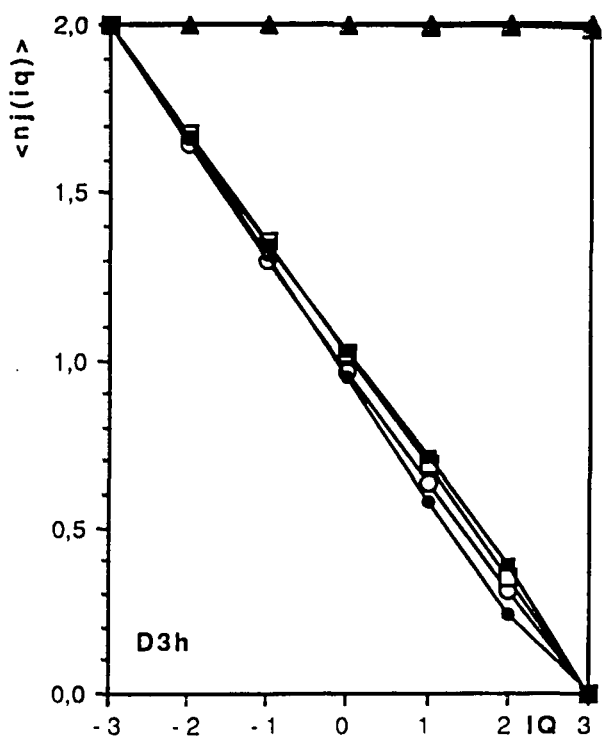
$$\partial n_j = a - b (IQ)^2 \quad (6.55)$$

la qual cosa implica una fluctuació màxima per a la funció exclusivament neutra. L'efecte més important de la correlació interna és reduir la fluctuació per a les estructures d'ionicitat petita en valor absolut. Crec que val la pena ressaltar una darrera observació. Si s'observa el valor mig per a la funció neutra hom retroba la típica descripció de l'amoniac planar: un parell lliure en la direcció perpendicular al pla molecular i tres "híbrids purs" sp^2 (doncs l'ocupació mitjana dels orbitals s,x i z és estrictament la unitat). Sembla que parlar aquí d'hibridació sp^2 és centrar-se sobre la funció exclusivament neutre, i si afegim el fet que, en general s'omiteix l'alussió a la màxima fluctuació per la funció neutra, és donar una visió excessivament estàtica de la situació. Des del punt de vista d'aquest anàlisi, parlar d'hibridació vol dir que el valor mig del nombre d'electrons per NAMO és igual per a tots els orbitals atòmics implicats en la hibridació en cada ionicitat, que aquest valor mig varia linealment amb el nombre d'electrons sobre l'àtom central i la seva fluctuació amb el quadrat de la ionicitat.

Examinen ara els resultats per a la geometria piramidal. Òbviament no podem parlar ara d'hibridació sp^2 , però tampoc en termes OVB d'hibridació sp^3 , millor parlar de caràcter relatiu s vers p. El fet aquí més interessant és observar quin és l'efecte que produeix la correlació electrònica. En primer lloc, la correlació interna implica la pèrdua de la linealitat del valor mig amb la ionicitat (de fet es pot observar també en l'estructura plana però allà les diferències són molt petites). En segon lloc, destacar que el valor mig sobre el parell lliure per a les funcions iòniques negatives disminueix i augmenta per a les positives, essent l'efecte sobre l'orbital 2s el contrari. Finalment, remarcar que l'efecte de la correlació de valència sobre la fluctuació és molt important, sobre tot per a les ionicitats positives; la tendència general és que la correlació proporciona funcions molt més localitzades, car les fluctuacions són menors.

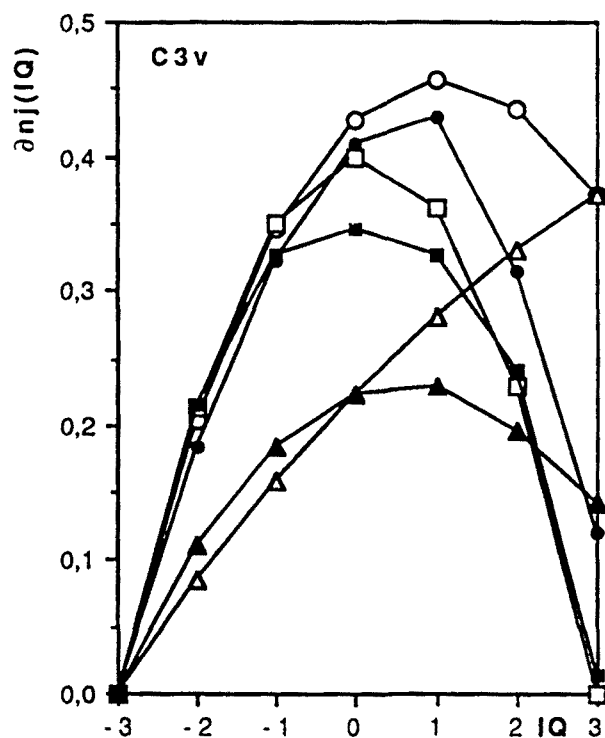


A

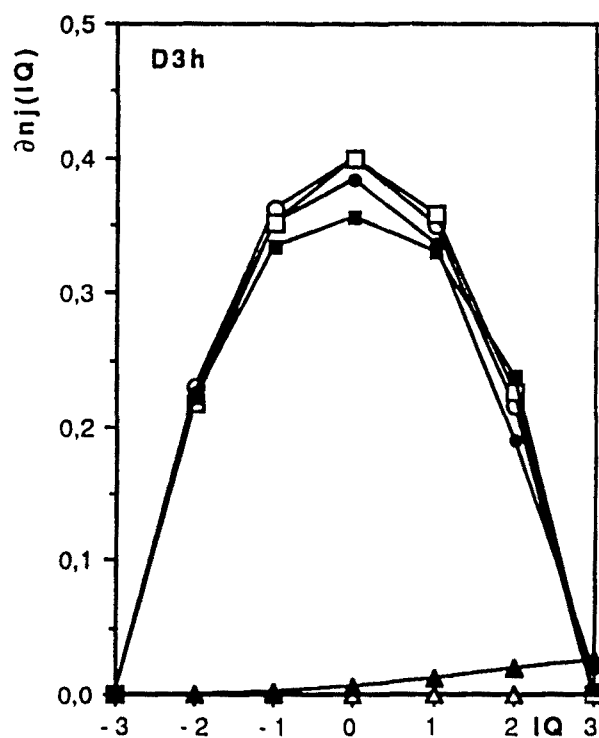


B

Figura 6.28. Valor mig del nombre d'electrons sobre els NAMO 2s(N) (cerques), 2p_y(N) (triangles) i 2p_x(N) (quadrats) per a les funcions HF-CASSCF (blanc) i la CASSCF (negre) projectades sobre cada ionicitat per a la simetria C_{3v} (α_{eq}) (A) i la D_{3h} (B).



A



B

Figura 6.29. Fluctuació del nombre d'electrons sobre els NAMO $2s(N)$ (cercies), $2p_y(N)$ (triangles) i $2p_x(N)$ (quadrats) per a les funcions HF-CASSCF (blanc) i la CASSCF (negre) projectades sobre cada ionicitat per a la simetria $C_{3v}(\alpha_{eq})$ (A) i la D_{3h} (B).

6.3. ENLLAÇ MÚLTIPLE.

6.3.1. EL MONÒXID DE CARBONI.

A continuació presentarem els resultats per al monòxid de carboni que s'ha estudiat a la distància internuclear experimental (1.1283Å) i una base de qualitat doble- ζ més polarització, utilitzant els pseudopotencials no-empírics de Durand i Barthelat [284]. La construcció dels NAMOs es va realitzar per la tècnica de projecció seguida d'ortogonalització.

La molècula, en aquest cas, s'ha estudiat definint dos espais actius diferents. En primer lloc es va prendre un espai actiu de les mateixes dimensions que en el cas ja examinat del N_2 , és a dir, sis orbitals actius (2σ , $2\sigma^*$, Π_x , Π_y , Π_x^* , Π_y^*) i sis electrons actius. En aquest cas l'espai OVB, que anomenarem **OVB6** i que conté els NAMOS $2p_z(O)$, $2p_z(C)$, $2p_x(O)$, $2p_y(O)$, $2p_x(C)$, $2p_y(C)$, està constituït per 112 determinants (64 amb coeficient no nul per a la funció monodeterminantal, **HF6**). El càlcul de la correlació dinàmica es va dur a terme amb l'algorisme CIPSI, incluint variacionalment 19506 determinants sobre orbitals moleculars deslocalitzats. Aquest càlcul va servir per a optimitzar el paràmetre E_0 que, per a la partició MP, va resultar ser 0.27203 (**DOVB6**). Aquest paràmetre també es va utilitzar per a diferenciar l'efecte de la correlació dinàmica sobre l'espai actiu de l'efecte de la correlació dels electrons inactivats en la funció CASSCF (**DDOVB6**).

En segon lloc es va creure convenient analitzar l'espai de valència complet, afegint els orbitals moleculars 1σ i $1\sigma^*$ a l'espai actiu, i per tant quatre electrons més. Aquesta funció CASSCF (10x8) implicava 240 configuracions sobre orbitals adaptats a la simetria. La descomposició OVB de la funció monodeterminantal CASSCF, **HF10**, implicava 256 determinants amb coeficient no nul, mentre que amb la inclusió de la totalitat de la correlació interna el

nombre de determinants augmentava fins a 792 determinants (OVB10). La gran dimensió d'aquest espai feia impossible, amb els algorismes disponibles, la inclusió pertorbativa de la correlació externa. Per tant es va decidir restringir l'espai OVB als determinants amb coeficient no nul en l'expansió HF10, donat que el conjunt dels altres 536 determinants no superaven el 1.4% en la funció total. A partir d'aquí al subespai OVB que conté els 256 determinants l'anomenarem OVB10-HF (i si no es diu el contrari els resultats es referiran a aquest important subespai). Per a veure quin era l'efecte de deixar fora de l'espai actiu aquests cinc-cents determinants es va optimitzar el paràmetre E_0 (-0.2153) de manera que el vector propi més baix resultat de la diagonalització de la matriu CASCI abillada (256x256) reproduís l'energia de la funció CASSCF (10x8), mantenint òbviament els orbitals virtuals no de valència inactius en el procés. A aquesta funció l'anomenarem DCASOVB10-HF. Per altra banda, es va vestir la funció d'ona OVB10-HF per la correlació externa a l'espai actiu (DOVB10-HF) a partir d'un càlcul preliminar CIPSI sobre orbitals adaptats a la simetria i un total de 34799 determinants tractats variacionalment, essent el valor d' E_0 optimitzat en aquest cas 0.10737. Finalment per a distinguir la correlació pròpiament dinàmica sobre l'espai OVB10-HF de la correlació aportada pels determinants que tenen coeficient zero en la funció HF, es van inactivar els orbitals virtuals no de valència i amb el mateix E_0 que en el cas DOVB10-HF es va vestir la funció d'ona (a la funció resultant li direm DDOVB10-HF).

Taula 6.15. Correlació dinàmica i no dinàmica per a les diferents funcions del CO. N indica el nombre de determinants OVB en l'espai actiu (^a: amb coeficient no nul).

Ψ	$E_{\text{cor}}^{\text{var}}$	\tilde{E}_{cor}	E_0	N
HF6	0.0	---	---	64 ^a
OVB6	-0.08598	---	---	112
DOVB6	-0.08598	-0.09952	0.27203	112
DDOVB6	-0.08598	-0.27376	0.27203	112
HF10	0,0	---	---	256 ^a
OVB10-HF	-0.08896	---	---	256
DCASOVB10-HF	-0.08896	-0.10664	-0.21530	256
DDOVB10-HF	-0.08896	-0.11541	0.10737	256
OVB10	-0.10664	---	---	792
DOVB10-HF	-0.08896	-0.27655	0.10737	256

La Taula 6.15 dóna compte de les energies de correlació per a cada una de les funcions, així com del nombre de determinants OVB en l'espai actiu, i , en els casos de funcions abillades el valor del paràmetre E_0 .

• **Anàlisi de la correlació interna respecte a la funció monodeterminantal.**

Els coeficients dels diferents determinants VB per a les deu funcions estudiades es donen en l'Apèndix A. Els resultats s'han restringit als determinants OVB amb coeficient no nul en la funció HF. Allí cada estructura VB s'ha etiquetat amb un número (LBL). Per establir la numeració en primer lloc s'ha separat el subespai que implica determinants $1\sigma^2 1\sigma^{*2}$, en les funcions amb sis electrons actius, o $2s_0^2 2s_c^2$ en les funcions (10x8) (LBL de 1 a 24) d'aquell subespai que implica determinants amb ocupacions no dobles dels orbitals $2s_0$ i $2s_c$ (LBL 25-88). Dins de cada un dels subespais la numeració s'ha establert per ionicitat (al disminuir el nombre d'electrons sobre l'oxigen disminueix el valor numèric de l'etiqueta), i dins de cada ionicitat les estructures VB s'han ordenat respecte al seu coeficient en l'expansió VB monodeterminantal (de major a menor).

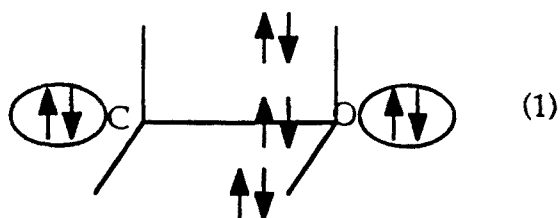
La Figura 6.30A dóna el coeficient OVB per a les dues funcions monodeterminantals, HF6 i HF10, en funció de l'etiqueta; la línia vertical de guionets separa els dos subespais; les línies de punts separen les diferents ionicitats dins cada subespai. En el subespai caracteritzat pels orbitals $2s$ de cada àtom fixats amb ocupació doble, la funció HF imposa una jerarquia governada per la ionicitat: a mesura que disminueix el nombre d'electrons sobre l'àtom més electronegatiu disminueix el coeficient del determinant. Dins cada ionicitat, a mesura que disminueix el nombre d'electrons π ($2p_x$ o $2p_y$) sobre l'àtom d'oxigen disminueix el coeficient en la funció HF. La funció monodeterminantal, com en el cas isoelectrònic de la molècula de nitrogen, tampoc té cura de la distribució d'espins α o β en els orbitals atòmics, i per tant donada una distribució d'electrons per orbital atòmic no distingeix les situacions en les que el moment d'spin atòmic sobre cada àtom canvia. Com es pot veure en la part esquerra de la Figura 6.30A, les diferències en quant als coeficients etiquetats 1-24 en les dues funcions monodeterminantals no són

molt diferents. Sens dubte, la major diferència radica en que en la funció HF10 els resultats són menys contrastats.

Si tenim en compte les 88 estructures en la funció HF10, no podem afirmar que a mesura que disminueix el nombre d'electrons sobre l'àtom d'oxigen disminueixi el coeficient, doncs existeixen situacions d'ionicitat diferent que tenen el mateix coeficient (per exemple, els etiquetats 32 (C^-O^+), 37-38 (CO), 48 (C^-O^+)), o determinants amb coeficient més gran que d'altres determinants d'ionicitat més elevada (per exemple, 27 (C^+O^-) i 26 ($C^{+2}O^{-2}$)). Tampoc es pot dir que al disminuir el nombre d'electrons π sobre l'àtom d'oxigen disminueixi el coeficient, doncs existeixen certes excepcions (per exemple, el determinant C^+O^- , etiquetat 28, amb $\dots 2p_x^2 2p_y^2 \dots$ té un coeficient més petit que el dit 3 amb $\dots 2p_x^2 2p_y^1 \dots$).

La clau per a comprendre la jerarquia imposada per la funció monodeterminantal ve aportada pel reconeixement, en primer lloc, del determinant VB amb coeficient més gran, i l'anàlisi de la resta de determinants com a excitacions d'aquell.

Per a les dues funcions monodeterminantals CASSCF, HF6 i HF10, el determinant amb coeficient més gran és l'etiquetat 1:



és a dir, aquella situació en la que el màxim nombre d'electrons actius es situen sobre l'àtom més electronegatiu. Cadascun de la resta de determinants es poden considerar com a mono, di, tri, quadri, penta o hexaexcitacions d'aquest determinants. En realitat, tenint en compte la separació $\sigma-\pi$, l'equivalència $\pi_x-\pi_y$, i la indiferència a l'spin de les funcions HF, només existeixen quatre tipus bàsics de monoexcitacions, que combinades ens porporcionen 50 possibilitats diferents, i que són les situacions que distingeix la funció HF. Són les següents:

• Sistema σ :

$$a: \quad |L\rangle = a_{z_c}^+ a_{z_o} |K\rangle \quad (6.56)$$

$$b: \quad |L\rangle = a_{z_c}^+ a_{s_o} |K\rangle \quad (6.57)$$

$$c: \quad |L\rangle = a_{z_c}^+ a_{s_c} |K\rangle \quad (6.58)$$

• Sistema π :

$$d: \quad |L\rangle = a_{x_c}^+ a_{x_o} |K\rangle$$

$$d: \quad |L\rangle = a_{y_c}^+ a_{y_o} |K\rangle \quad (6.59)$$

Com en el cas de l'amoníac, es pot veure que el quocient de coeficients entre dos determinants lligats per una d'aquestes quatre combinacions és igual al quocient de coeficients CLOA dels orbitals atòmics implicats en els orbitals moleculars de valència isomorfs a la base mínima. És a dir,

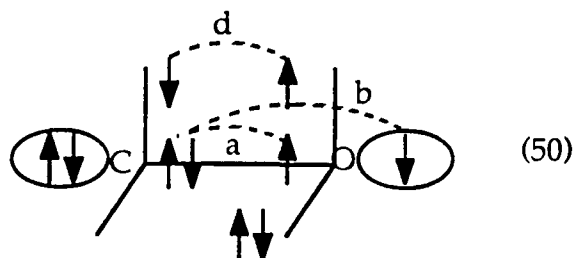
$$\frac{c_L^{HF}}{c_K^{HF}} = a = \frac{z_O}{z_C} \quad (6.60)$$

$$\frac{c_L^{HF}}{c_K^{HF}} = b = \frac{s_O}{z_C} \quad (6.61)$$

$$\frac{c_L^{HF}}{c_K^{HF}} = c = \frac{s_C}{z_C} \quad (6.62)$$

$$\frac{c_L^{HF}}{c_K^{HF}} = d = \frac{x_O}{x_C} = \frac{y_O}{y_C} \quad (6.63)$$

LLavors el coeficient d'un determinant VB es pot calcular amb l'única coneixença del determinant 1 i l'excitació respectiva. Per exemple, el determinant (etiquetat 50):



es pot examinar com el resultat d'una monoexcitació tipus *a*, una *b*, i una *d*, i per tant el seu coeficient serà:

$$c_{50}^{HF} = a b d c_1^{HF} \quad (6.64)$$

Si tots els coeficients es poden cercar a partir del determinant $|1\rangle$ i la funció és normalitzada, llavors, ha de ser possible donar una expressió analítica per al coeficient HF del determinant $|1\rangle$ en funció dels coeficients *a*, *b*, *c* i *d*, o només d'*a* i *d* per a la funció HF6. Com la funció HF6 és un cas particular de la funció HF10, trobarem l'expressió per a la funció de dimensió major, i indicarem en negreta els termes que apareixen per a la HF6.

La descomposició VB de la funció monodeterminantal CASSCF (10x8), tenint en compte el nombre de determinants VB equivalents per estructura (*n_i* en l'Apèndix A), i la relació d'excitació de cada determinant vers al determinant $|1\rangle$, és:

$$\begin{aligned} \Psi_{HF10}^{HF6} = & (1+2b+2c+2a+4d+ \\ & +1b^2+2bc+1c^2+2ba+2ca+1a^2+8bd+8cd+8ad+6d^2+ \\ & +4b^2d+8bcd+4c^2d+8bad+8cad+4a^2d+12bd^2+12cd^2+12ad^2+4d^3+ \\ & +6b^2d^2+12bcd^2+6c^2d^2+12bad^2+12cad^2+6a^2d^2+8bd^3+8cd^3+8ad^3+1d^4+ \\ & +4b^2d^3+8bcd^3+4c^2d^3+8bad^3+8cad^3+4a^2d^3+2bd^4+2cd^4+2ad^4+ \\ & +1b^2d^4+2bcd^4+1c^2d^4+2bad^4+2cad^4+1a^2d^4) |1\rangle \end{aligned} \quad (6.65)$$

(on *a* més a més, tenint en compte els valors d'*a*, *b*, *c* i *d* de la Taula 6.16 (*b*>*c*>*a*>*d*) s'han ordenat les estructures en l'expressió anterior per ordre decreixent de coeficient). Com la funció és normalitzada:

$$\langle \Psi_{HF} | \Psi_{HF} \rangle = 1 \quad (6.66)$$

llavors podem escriure

Taula 6.16. Valor dels paràmetres a, b, c i d per a les funcions monodeterminantals del CO a la distància d'enllaç experimental.

Quocient	HF10	HF6	Monoexcitació
a	0.6673	0.7165	$z_0 \rightarrow z_c$
b	0.7072	---	$s_0 \rightarrow z_c$
c	0.7045	---	$s_c \rightarrow z_c$
d	0.5924	0.6076	$x_0 \rightarrow x_c$

$$\begin{aligned}
 1 = & \left(C_1^{\text{HF}} \right)^2 [1+2b^2+2c^2+2a^2+4d^2+ \\
 & +b^4+2b^2c^2+c^4+2b^2a^2+2c^2a^2+a^4+8b^2d^2+8c^2d^2+8a^2d^2+6d^4+ \\
 & +4b^4d^2+8b^2c^2d^2+4c^4d^2+8b^2a^2d^2+8c^2a^2d^2+4a^2d^2+12b^2d^4+12c^2d^4+12a^2d^4+4d^6+ \\
 & +6b^4d^4+12b^2c^2d^4+6c^4d^4+12b^2a^2d^4+12c^2a^2d^4+6a^4d^4+8b^2d^6+8c^2d^6+8a^2d^6+d^8+ \\
 & +4b^4d^6+8b^2c^2d^6+4c^4d^6+8b^2a^2d^6+8c^2a^2d^6+4a^4d^6+2b^2d^8+2c^2d^8+2a^2d^8+ \\
 & +b^4d^8+2b^2c^2d^8+c^4d^8+2b^2a^2d^8+2c^2a^2d^8+a^4d^8] \tag{6.67}
 \end{aligned}$$

Si ara agrupem els termes en funció de l'exponent de la monoexcitació π , tindrem:

$$\begin{aligned}
 1 = & \left(C_1^{\text{HF}} \right)^2 [(1+2b^2+2c^2+2a^2+b^4+2b^2c^2+c^4+2b^2a^2+2c^2a^2+a^4)+ \\
 & +4d^2(1+2b^2+2c^2+2a^2+b^4+2b^2c^2+c^4+2b^2a^2+2c^2a^2+a^4)+ \\
 & +6d^4(1+2b^2+2c^2+2a^2+b^4+2b^2c^2+c^4+2b^2a^2+2c^2a^2+a^4)+ \\
 & +4d^6(1+2b^2+2c^2+2a^2+b^4+2b^2c^2+c^4+2b^2a^2+2c^2a^2+a^4)+ \\
 & +d^8(1+2b^2+2c^2+2a^2+b^4+2b^2c^2+c^4+2b^2a^2+2c^2a^2+a^4)] \tag{6.68}
 \end{aligned}$$

expressió que podem factoritzar com

$$1 = \left(C_1^{\text{HF}} \right)^2 (1+2a^2+2b^2+2c^2+2a^2b^2+2a^2c^2+2b^2c^2+a^4+b^4+c^4)(1+4d^2+6d^4+4d^6+d^8) \quad (6.69)$$

i escriure com:

$$1 = \left(C_1^{\text{HF}} \right)^2 (1+a^2+b^2+c^2)^2 (1+d^2)^4 \quad (6.70)$$

Que ens permet donar l'expressió analítica del coeficient del determinant $|1\rangle$ per a les funcions HF6 i HF10:

$$\boxed{C_1^{\text{HF}} = \frac{1}{(1+a^2+b^2+c^2)(1+d^2)^2}} \quad (6.71)$$

Aquesta expressió és vàlida per als sistemes homo i heteronuclears isoelectrònics. Així, per exemple, per al N_2 i la funció monodeterminantal CASSCF (6x6), donat que $a=d=1$ (sigui quina sigui la separació interatòmica) tindriem:

$$C_1^{\text{HF}} = \frac{1}{(1+1)(1+1)^2} = \frac{1}{8} = 0.125 \quad (6.72)$$

valor que coincideix amb el donat a la Taula 5.7.

La introducció de la correlació interna a l'espai actiu trenca la validesa d'aquesta expressió (ja hem vist el motiu en el capítol dedicat a l'amoníac). Sobre els determinants 1-24, el principal efecte de la correlació interna és reduir el coeficient de les estructures amb ionicitat elevada: el determinant $C^{+2} O^{-2}$ es multiplica per un factor 0.6, els $C^{-2} O^{+2}$ per un factor entre 0.4 i 0.8, els $C^{-3} O^{+3}$ per uns factors en torn a 0.2 i els $C^{-4} O^{+4}$ per un factor inferior a 0.1. De les dues situacions $C^{+} O^{-}$ una es redueix multiplicant-se per 0.8 i l'altre augmenta una mica (factor 1.1). Les situacions neutres i $C^{-} O^{+}$ en general augmenten llur

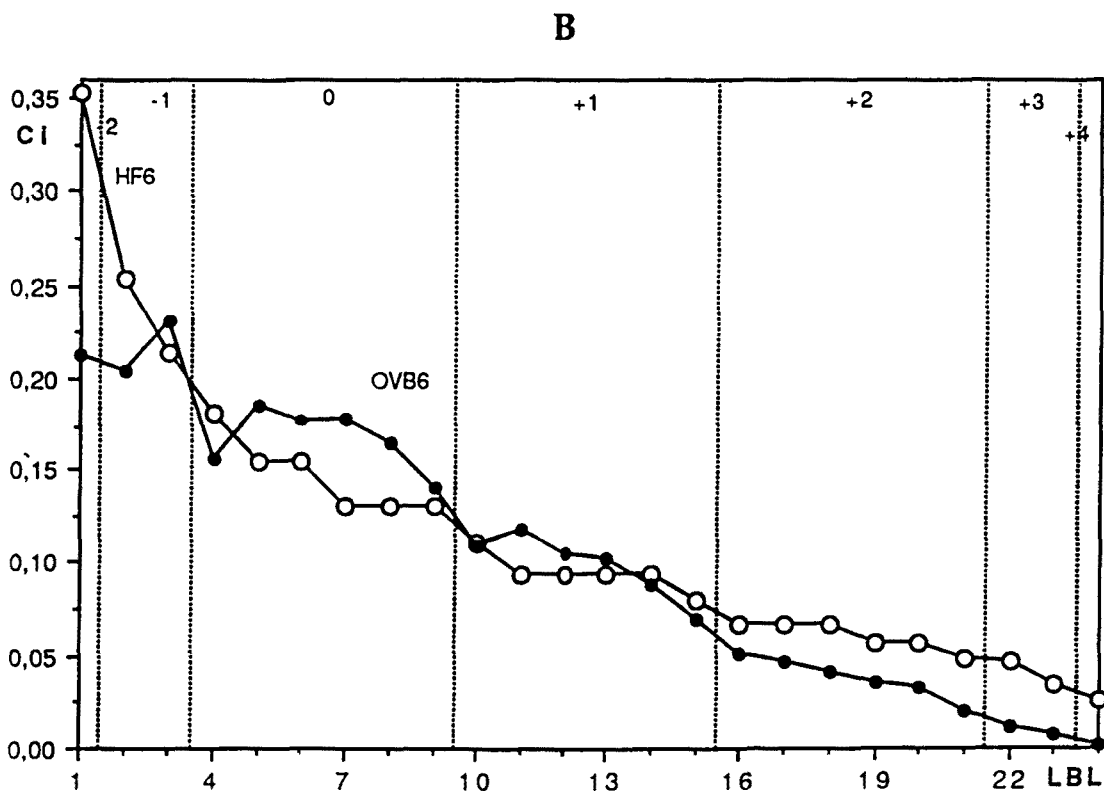
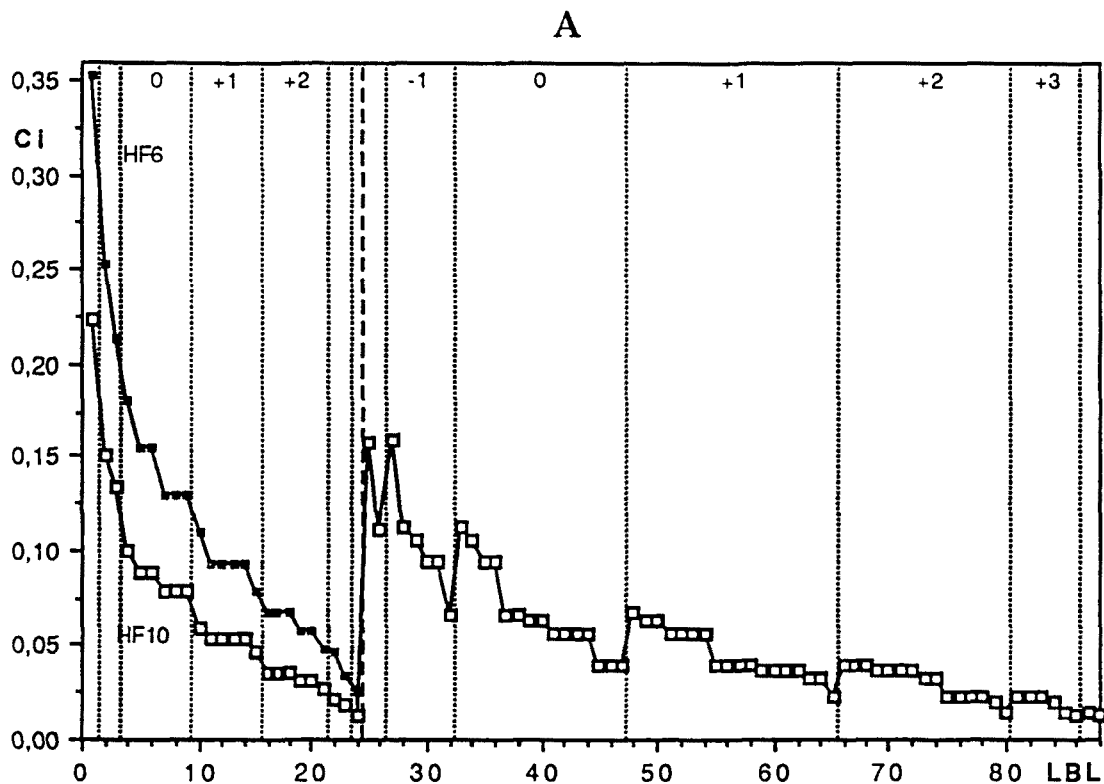
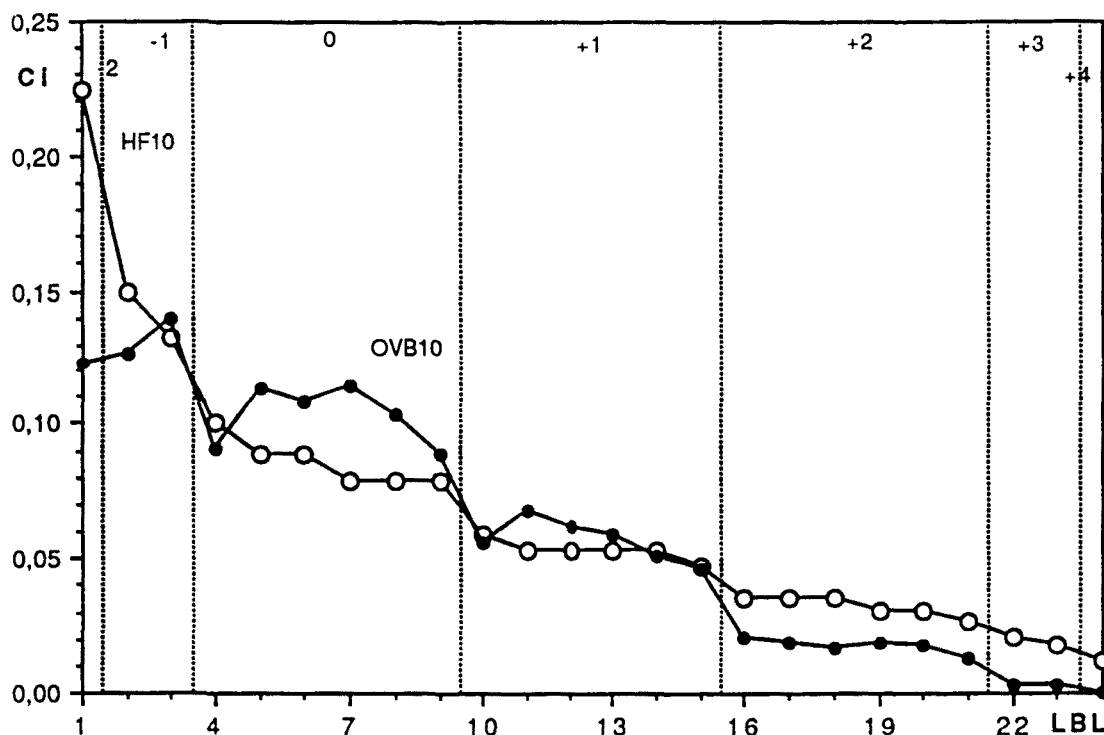


Figura 6.30. Coeficients dels determinants VB etiquetats amb LBL a l'Apèndix A per a les funcions: A) HF6 i HF10; B) HF6 i OVB6. En la part superior s'indica la ionicitat sobre l'àtom d'oxigen.

A



B

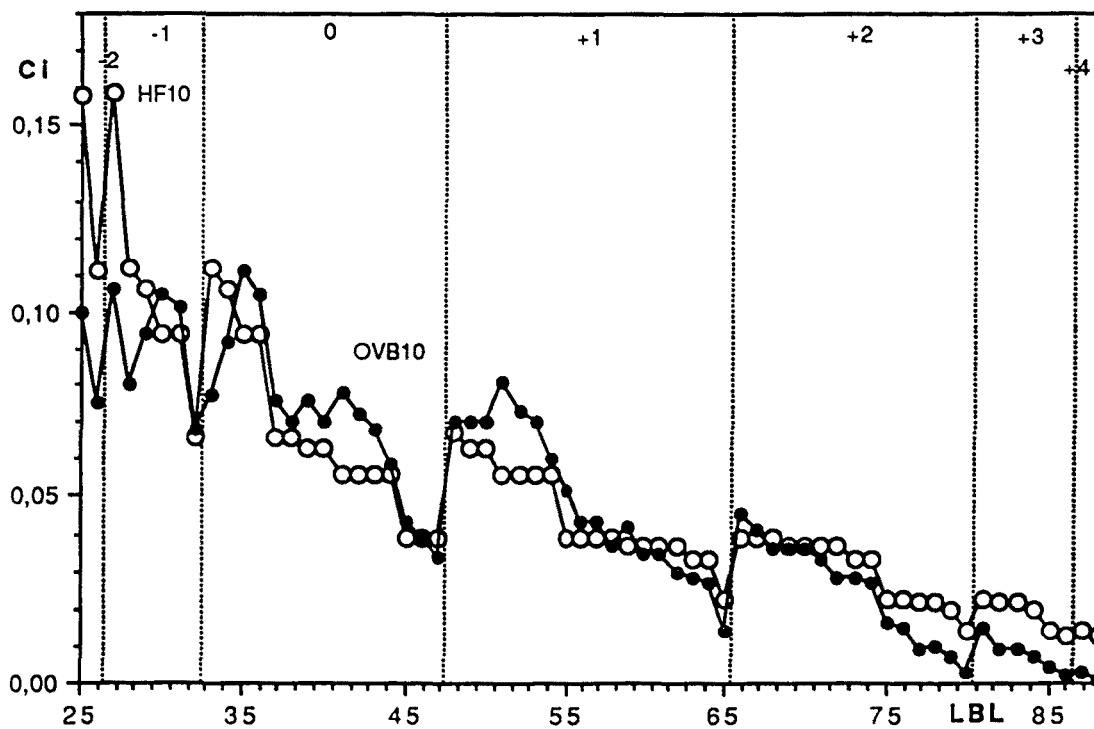
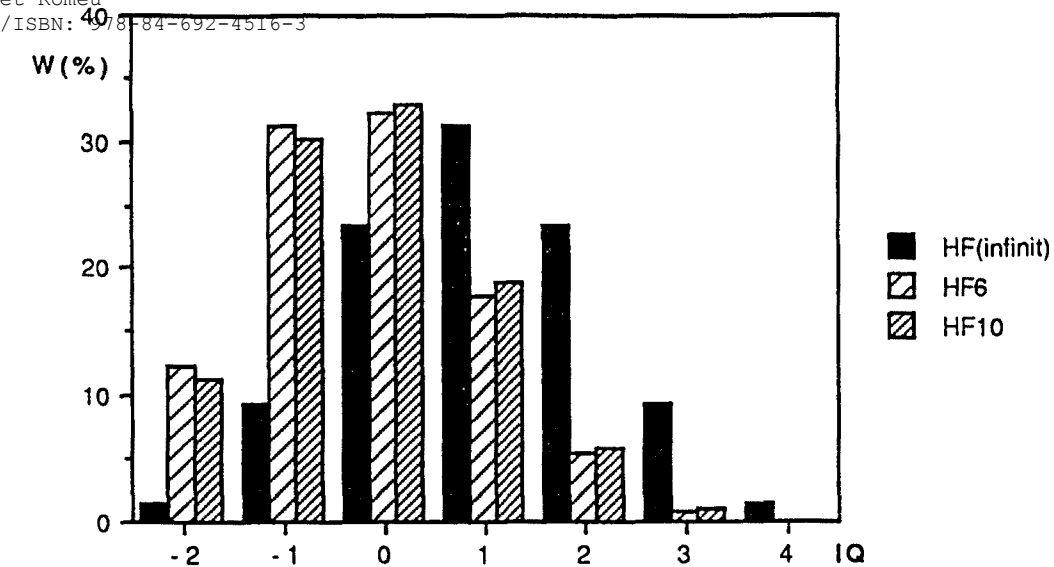
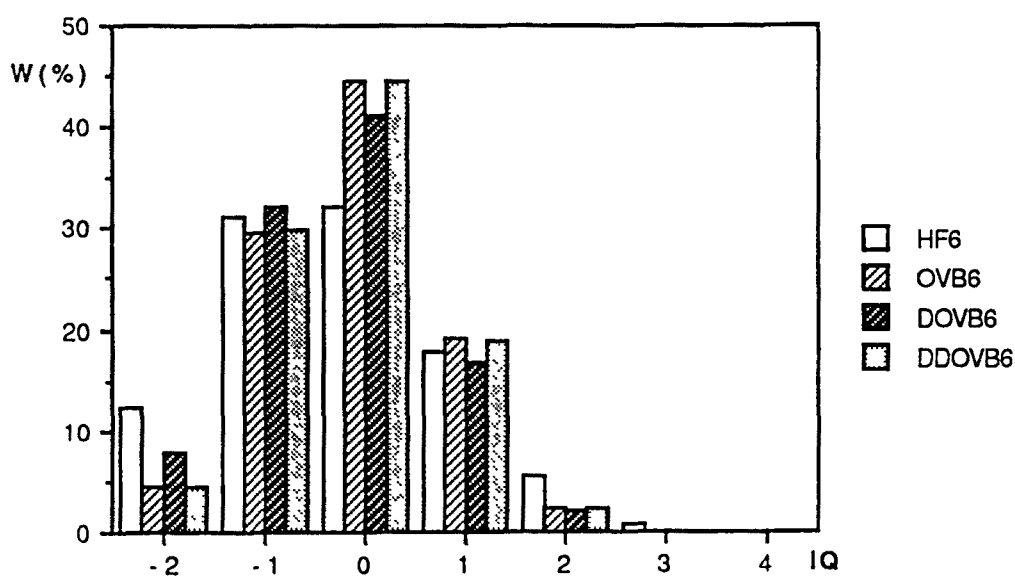


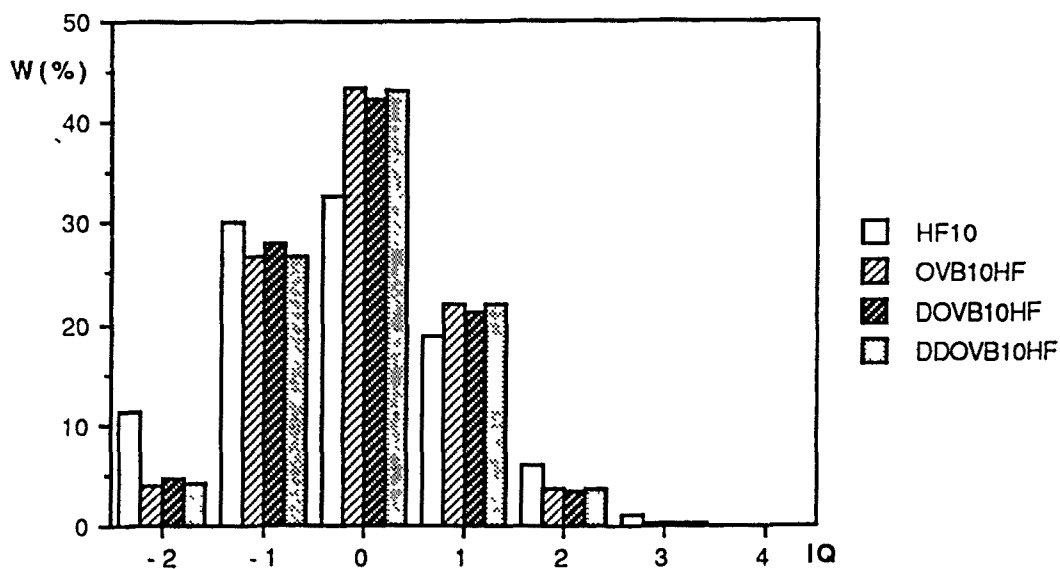
Figura 6.31. Coeficients dels determinants VB per a les funcions HF10 i OVB10HF etiquetats a l'Apèndix A amb LBL: A) 1-24 [$(s_O)^2(s_O)^2\dots$]; B) 25-88 . En la part superior s'indica la ionicitat sobre l'àtom d'oxigen.



A



B



C

Figura 6.32. Histogrames dels pesos per ionicitat (referida a l'oxigen) per al CO.

pes multiplicant-se per factors entre 0.9 i 1.4 (CO) i 1.3 (C⁻O⁺) (per a visualitzar-ho, examinar les Figures 6.30B i 6.3.1A, i observar-hi també que les variacions de les funcions CASSCF (6x6) o (10x8), respecte a llurs situacions monodeterminantals, són similars, tenint en compte la reducció d'escala).

Sobre els determinants etiquetats 25-88 s'observen tendències similars, si bé el factor més gran pel que es multiplica el coeficient de la funció monodeterminantal dins d'una ionicitat concreta és més gran i el factor menor és més petit (veure la Figura 6.31B).

Taula 6.17. Valor mig, $\langle n_o \rangle$, i fluctuació, Δn_o , de l'operador nombre d'electrons actius sobre l'àtom d'oxigen.

Ψ	$\langle n_o \rangle$	Δn_o
HF6	4,243	1,236
OVB6	4,149	0,741
DDOVB6	4,150	0,740
DOVB6	4,213	0,781
HF10	6,186	1,244
OVB10-HF	6,050	0,807
DCASOVB10-HF	6,049	0,809
DDOVB10-HF	6,050	0,809
OVB10	6,052	0,808
DOVB10-HF	6,089	0,830

Per analitzar la variació sobre la ionicitat que implica la correlació de valència podem examinar el pes associat a cada ionicitat. L'histograma de la Figura 6.32A compara les funcions HF6 i HF10 entre sí mostrant el caràcter polar cap a O^{δ-}-C^{δ+} (comparar el resultat amb els resultats HF per a un sistema covalent apolar isoelectrònic, donat també amb el histograma) per a ambdues funcions, si bé la funció HF10 dóna un caràcter un xic més negatiu sobre l'àtom d'oxigen. En els histogrames B i C de la mateixa figura es pot veure (comparant HF6 vers OVB6 a B) i HF10 amb OVB10HF a C) que la correlació interna a

l'espai definit com valència disminueix el pes associat a totes les estructures multiòdniques i el de les estructures C^-O^+ , augmenta el pes de les estructures C^+O^- , i sobre tot el de les estructures neutres. Així doncs, novament observem que el principal efecte de la correlació electrònica de valència és una major concentració de la funció sobre les estructures neutres.

A la Taula 6.17 es dona per a cada funció el valor mig de l'operador nombre d'electrons actius per l'àtom d'oxigen (que en aquest cas és diferent del de l'àtom aïllat) i llur fluctuació. La descripció monodeterminantal exagera una mica les diferències d'electronegativitat entre els àtoms implicats, i sobre tot exagera la fluctuació. La correlació interna disminueix en un 3% el nombre mig d'electrons sobre l'àtom més electronegatiu, i com a efecte més important s'ha de destacar la forta reducció de la fluctuació de la població atòmica en un factor proper a 3/5 quan es passa de la descripció promitjada a la correlacionada dins l'espai de valència.

Per analitzar com varia la població per orbital atòmic, podem examinar en primer lloc el valor mig del nombre d'electrons actius per NAMO i la seva fluctuació (Taula 6.18). Les modificacions que introdueix la correlació no dinàmica en el valor mig són molt petites, destacant un augment del 14% (12% en la funció 6x6) en el valor mig dels orbitals tipus- π del carboni i una disminució del 3% (4% en la funció 6x6) en el valor mig dels NAMO $2p_z$ del carboni. Com en el cas de l'amoníac, podem cercar el valor mig d'aquests operadors per classe d'ionicitat. Els resultats per a les funcions HF10 i OVB10 es mostren a la Figura 6.33. Les variacions en la població dels orbitals atòmics per a $IQ(O)=0$ són en el mateix sentit que les variacions en el valor mig per a la funció completa, si bé les variacions més importants es donen en les situacions en les que l'àtom té menys electrons, especialment en el cas de l'oxigen, però cal recordar que aquestes situacions tenen un pes pràcticament nul en la funció (com mostraria una representació d'aquests valors mitjans per ionicitat ponderada per el pes de la ionicitat respectiva). Per tant, es pot afirmar que les variacions en el valor mig del nombre d'electrons per NAMO són una conseqüència directa de l'augment del contingut neutre de la funció d'ona. LLavors, es pot explicar la variació del valor mig del NAMO $2p_x(C)$, per exemple, examinant la variació dels coeficients dels determinants neutres; dels

Taula 6.18. Valor mig, $\langle n_i \rangle$, i fluctuació, Δn_i , de l'operador nombre d'electrons actius per NAMO en el CO.

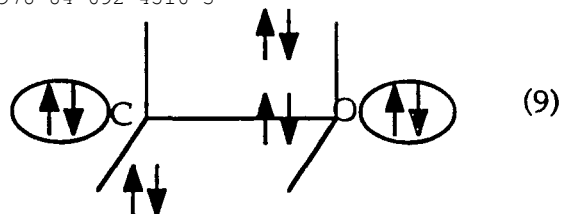
Ψ	$\langle n_{z0} \rangle$	$\langle n_{zc} \rangle$	$\langle n_{x,y0} \rangle$	$\langle n_{x,yc} \rangle$
HF6	1,322	0,678	1,461	0,539
OVB6	1,350	0,650	1,399	0,601
DDOVB6	1,350	0,650	1,400	0,600
DOVB6	1,358	0,642	1,427	0,507

Ψ	Δ_z	$\Delta_{x,y}$
HF6	0,448	0,394
OVB6	0,399	0,345
DDOVB6	0,401	0,346
DOVB6	0,404	0,342

Ψ	$\langle n_{s0} \rangle$	$\langle n_{sc} \rangle$	$\langle n_{z0} \rangle$	$\langle n_{zc} \rangle$	$\langle n_{x,y0} \rangle$	$\langle n_{x,yc} \rangle$
HF10	1,590	1,594	1,635	1,181	1,480	0,520
OVB10-HF	1,600	1,612	1,636	1,152	1,407	0,593
DCASOVB10-HF	1,599	1,613	1,636	1,152	1,407	0,593
DDOVB10-HF	1,597	1,612	1,636	1,155	1,409	0,591
OVB10	1,599	1,600	1,632	1,146	1,410	0,601
DOVB10-HF	1,607	1,619	1,632	1,141	1,425	0,575

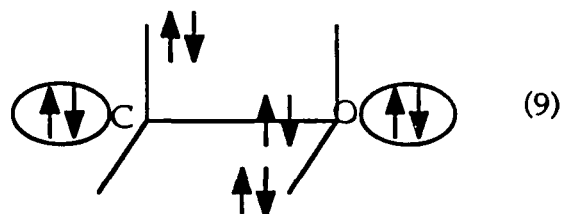
Ψ	Δn_{s0}	Δn_{sc}	Δn_{z0}	Δn_{zc}	$\Delta n_{x,y}$
HF10	0,326	0,324	0,298	0,484	0,385
OVB10-HF	0,313	0,306	0,278	0,459	0,342
DCASOVB10-HF	0,315	0,306	0,278	0,460	0,344
DDOVB10-HF	0,318	0,037	0,279	0,462	0,345
OVB10	0,315	0,324	0,280	0,463	0,354
DOVB10-HF	0,309	0,298	0,282	0,459	0,340

vint-i-un tipus d'estructures neutres tant sols afectaran al valor mig nou d'elles, ja que les estructures amb diferent nombre d'electrons en els NAMOs $2p_x(C)$ i $2p_y(C)$ no hi contribuiran, perquè la modificació introduïda per la variació del coeficient del determinant, per exemple,



$$\hat{n}_{x_c} | K \rangle = 0 \quad (6.73)$$

serà contrarestada pel determinant (amb igual coeficient)



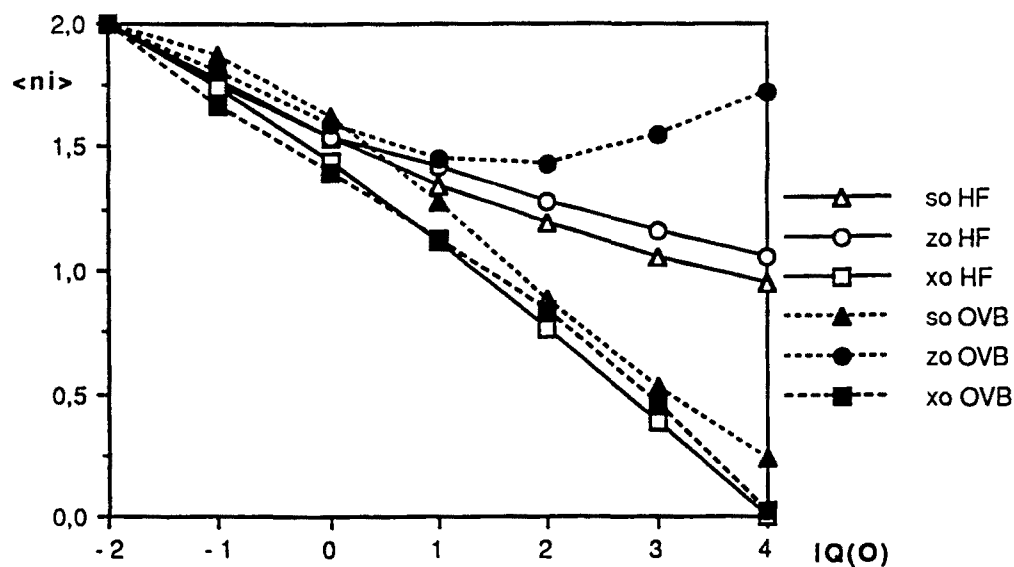
$$\hat{n}_{x_c} | K \rangle = 2 \quad (6.74)$$

Llavors el fet que augmenti el valor mig del nombre d'electrons en el NAMO $2p_x(C)$ o $2p_y(C)$ es degut, bàsicament, a que totes les situacions neutres amb un electró en tots dos orbitals π del carboni augmentin molt llurs pesos al introduir la correlació de valència (estructures 7, 8, 41, 42, 45 i 46), mentre que les estructures sense cap electró en el sistema π del carboni, i que per tant contenen un parell d'electrons com a mínim en el sistema σ (estructures 4, 34 i 33), redueixin totes el seu coeficient.

Per altra banda, podem analitzar també les fluctuacions associades als valors mitjans precedents (veure Taula 6.18, per al valor global, i les Figures 6.34A i B per als valors per classe d'ionicitat). Per a tots els NAMOs actius la correlació interna disminueix la fluctuació d'electrons a ell associada, i, com en els cas del nitrogen, la reducció de la fluctuació és més important per al sistema π que per al sistema σ -direccional. La causa s'ha de cercar en el fet que la funció correlacionada tendeix a preferir les situacions amb els electrons ben escampats respecte a les situacions en les que els electrons són mantinguts per parelles en els diferents orbitals atòmics.

Per a una distribució donada d'electrons per orbital atòmic, la correlació no-dinàmica afavoreix aquelles situacions amb el màxim nombre d'espins paral·lels en el mateix àtom, com es pot veure examinant l'augment diferencial que sofreix, per exemple, l'estructura neutra etiquetada 5 vers la 6. Quantitativament, com venim fent-ho en els sistemes polieletrònics, aquest

A



B

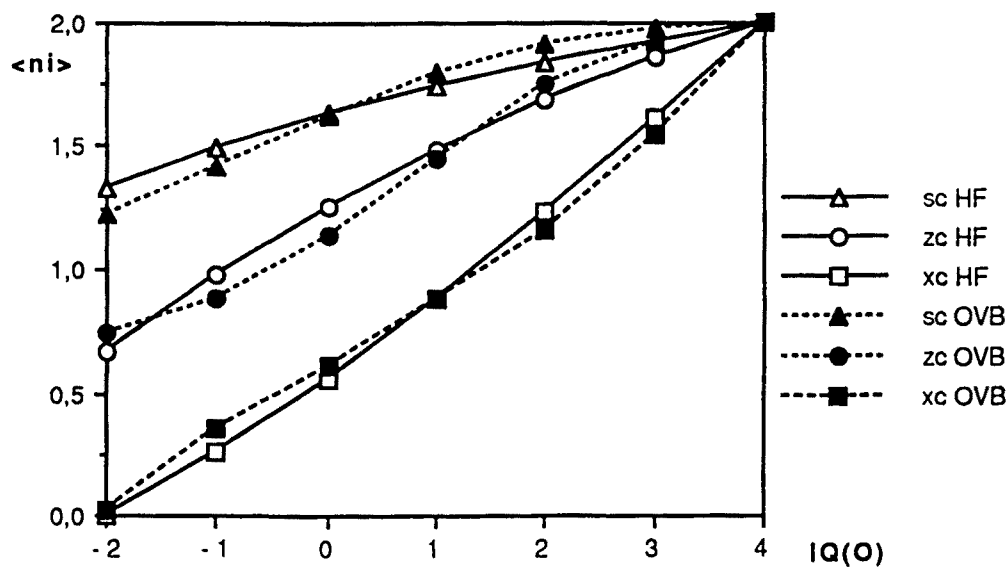
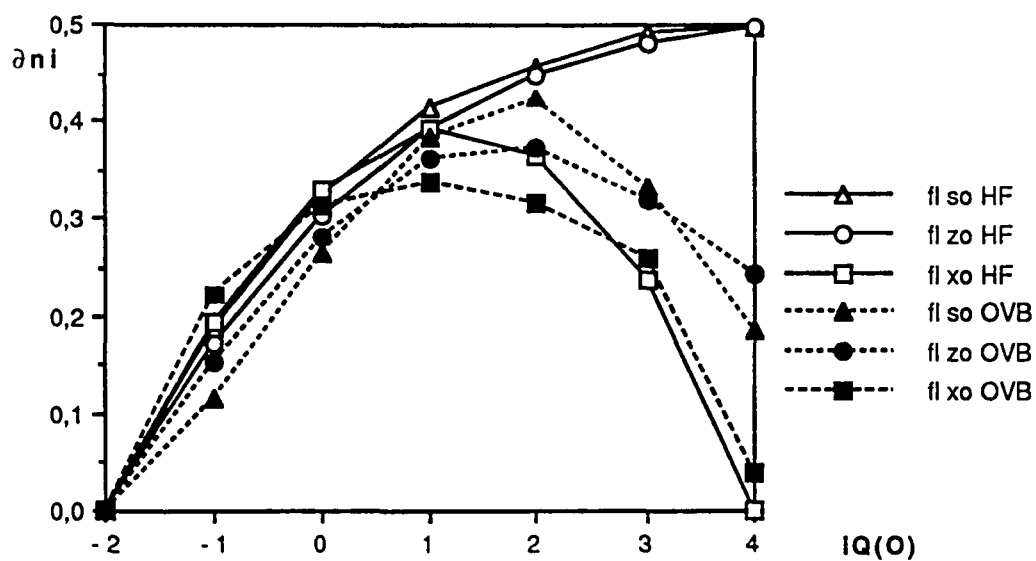


Figura 6.33. Valor mig del nombre d'electrons sobre els NAMOs de l'oxigen (A) i del carboni (B) per a la funció projectada sobre cada classe d'ionicitat (referida a l'oxigen) per a la funció HF10 i la CASSCF (negre).

A



B

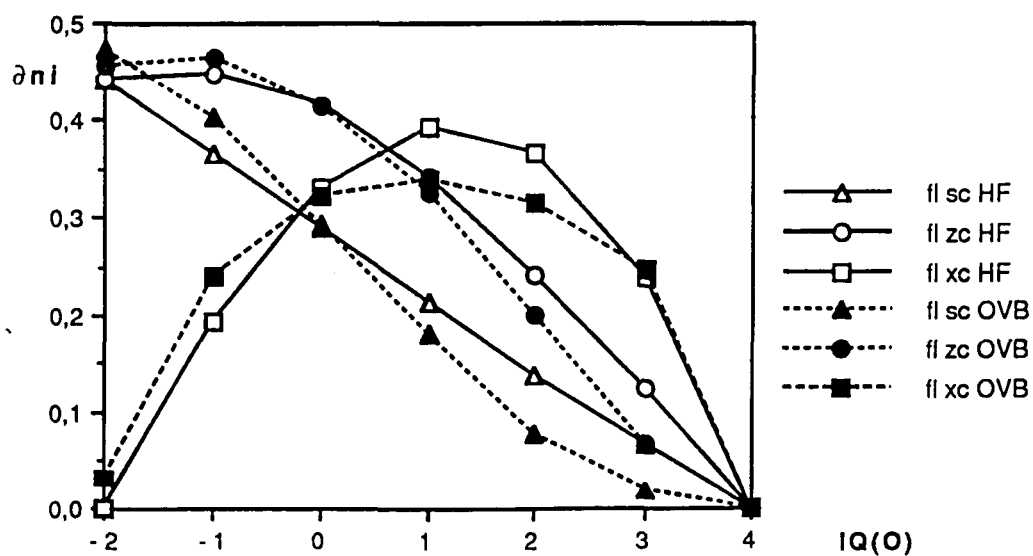


Figura 6.34. Fluctuació del nombre d'electrons sobre els NAMOs de l'oxigen (A) i del carboni (B) per a la funció projectada sobre cada classe d'ionicitat (referida a l'oxigen) per a la funció HF10 i la CASSCF (negre).

efecte es pot mesurar (veure Taula 6.19) examinant la fluctuació del moment d'spin atòmic total ($\langle S_{z(A)} \rangle = 0$). En introduir la correlació electrònica la fluctuació augmenta aproximadament en un 25%, com a conseqüència de que el pes dels determinants resultat de la combinació d'estats atòmics triplet i quadruplet creixen en un 40% i un 70%, respectivament, mentre que minven llur pes les situacions producte d'estats singulets i dobles (6% i 15% respectivament), a causa de la imposició de les regles de Hund atòmiques que estableix la correlació de valència.

Hem d'afegir, finalment, que les anteriors conclusions no canvien tant si s'inclouen com si no els determinants amb quatre electrons per enllaç o amb dos electrons del mateix spin per enllaç, com es pot veure si es comparen coeficients, valors mitjans o fluctuacions per a les funcions OVB10-HF, DCASOVB10-HF i OVB10. Llavors, com apuntàvem en analitzar el N_2 , aquests determinants poden ser exclosos de l'expansió OVB sense que això comporti una pèrdua significativa.

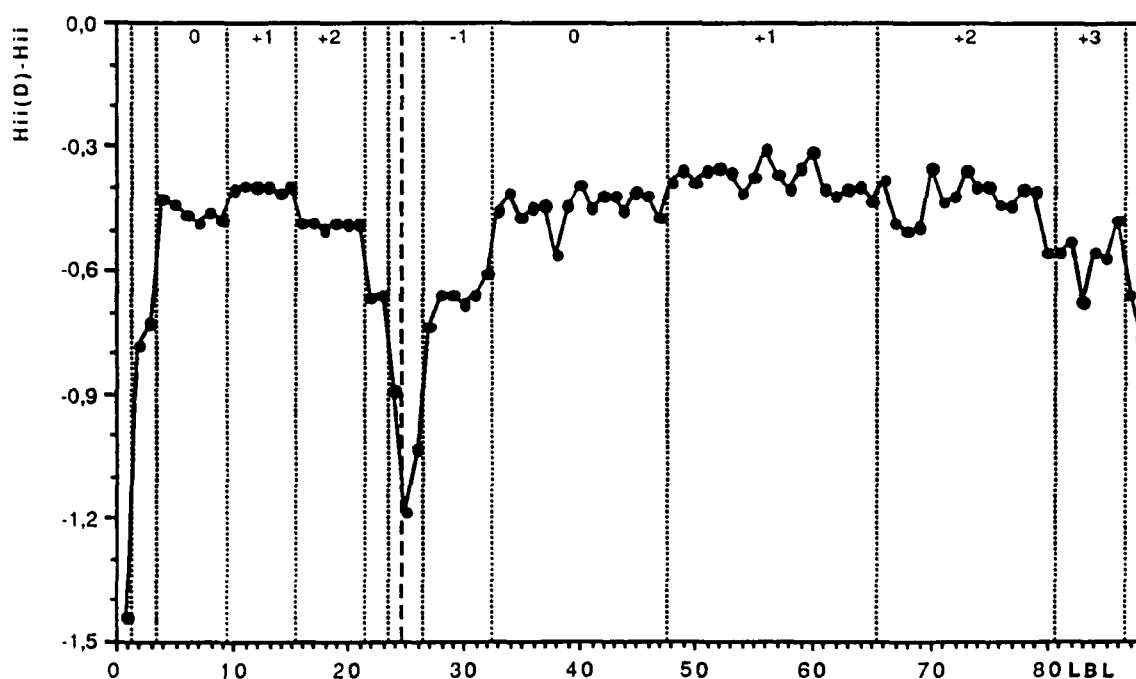
Taula 6.19. Fluctuació, $S_{z(O)}$, de l'operador moment atòmic d'spin total sobre l'àtom d'oxigen ($\langle S_{z(A)} \rangle = 0$).

Ψ	$\Delta S_{z(O)}$
HF6	0.309
OVB6	0.389
DDOVB6	0.385
DOVB6	0.371
HF10	0.311
OVB10-HF	0.399
DCASOVB10-HF	0.394
DDOVB10-HF	0.390
OVB10	0.393
DOVB10-HF	0.387

Anàlisi de la correlació externa.

L'efecte de l'abillament (MP) de la matriu CASCI per la correlació externa es tradueix, en primer lloc, en una disminució de les energies efectives de tots i cadascun dels determinants de l'espai model. Com es veu en la Figura 6.35, l'estabilització dels determinants és més gran quan més gran és el nombre d'electrons sobre un o l'altre àtom, especialment si aquest àtom és l'oxigen.

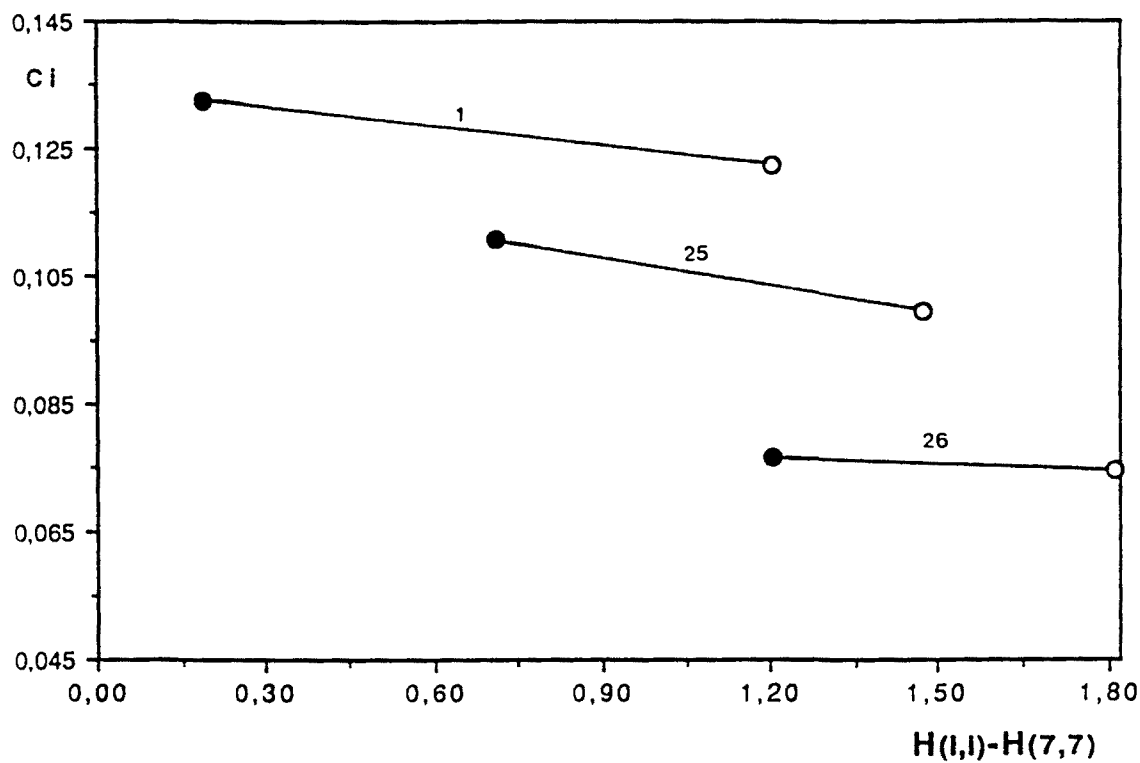
Figura 6.35. Variació de l'energia efectiva de cada determinant, etiquetat amb LBL a l'Apèndix A, com a conseqüència de l'abillament per la correlació dinàmica. Es representa $H_{ii}(DOVB10HF) - H_{ii}(OVB10HF)$.



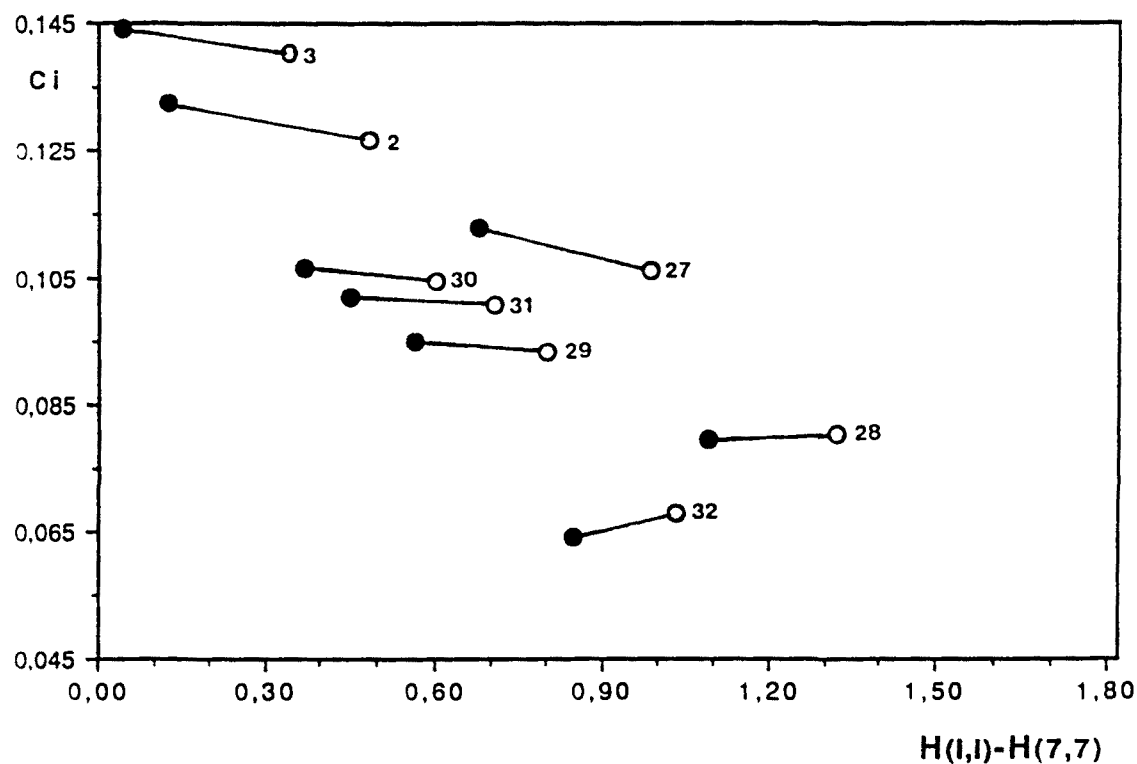
Com en el cas del N_2 , això és conseqüència de que les situacions són tant més correlacionades quant més electrons es mantinguin aparellats en els diferents orbitals atòmics, ja que les modificacions més importants són degudes a la correlació angular (i radial) dels àtoms.

La reducció més important és per al determinant diònic (1), $\sim 40\text{eV}$, i la més petita correspon al determinant monoònic tipus C^-O^+ (amb el mateix

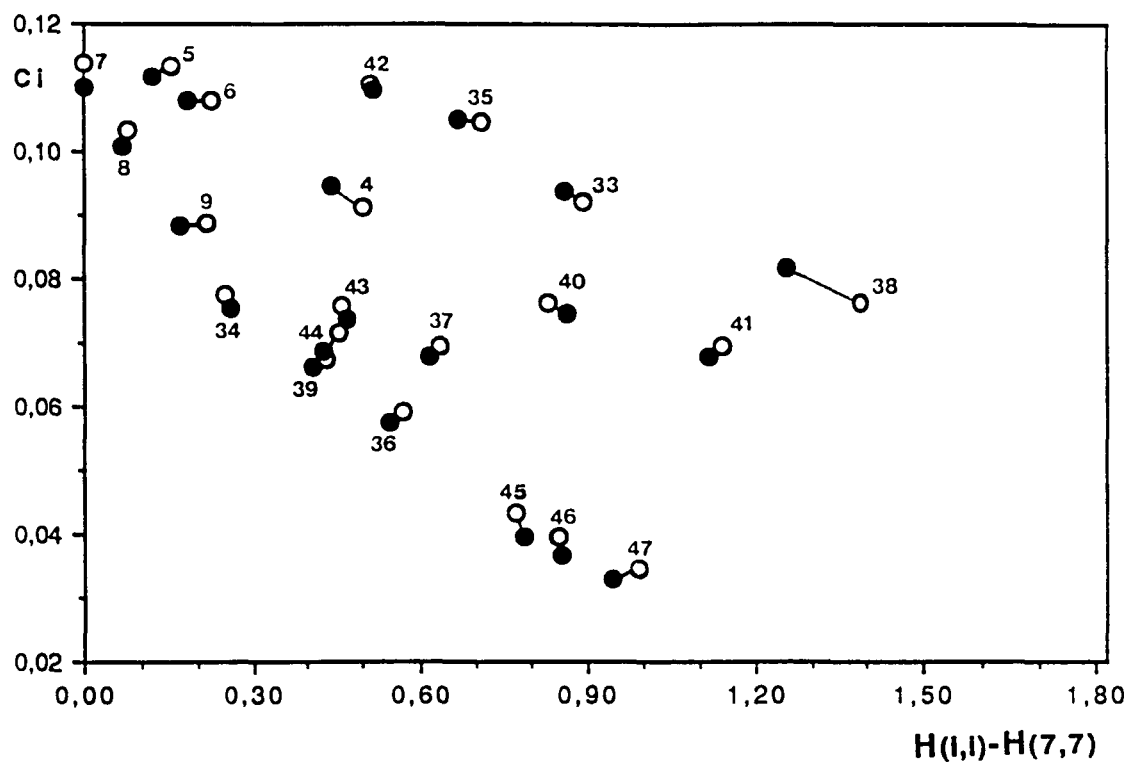
Figura 6.36. Coeficient de cada tipus de determinant front la diferència d'energia efectiva respecte al determinant etiquetat 7, abans (símbols blancs) i després (negres) de l'abillament. A) $C^{+2}O^{-2}$; B) $C^{+}O^{-}$; C) CO ; D) $C^{-}O^{+}$.



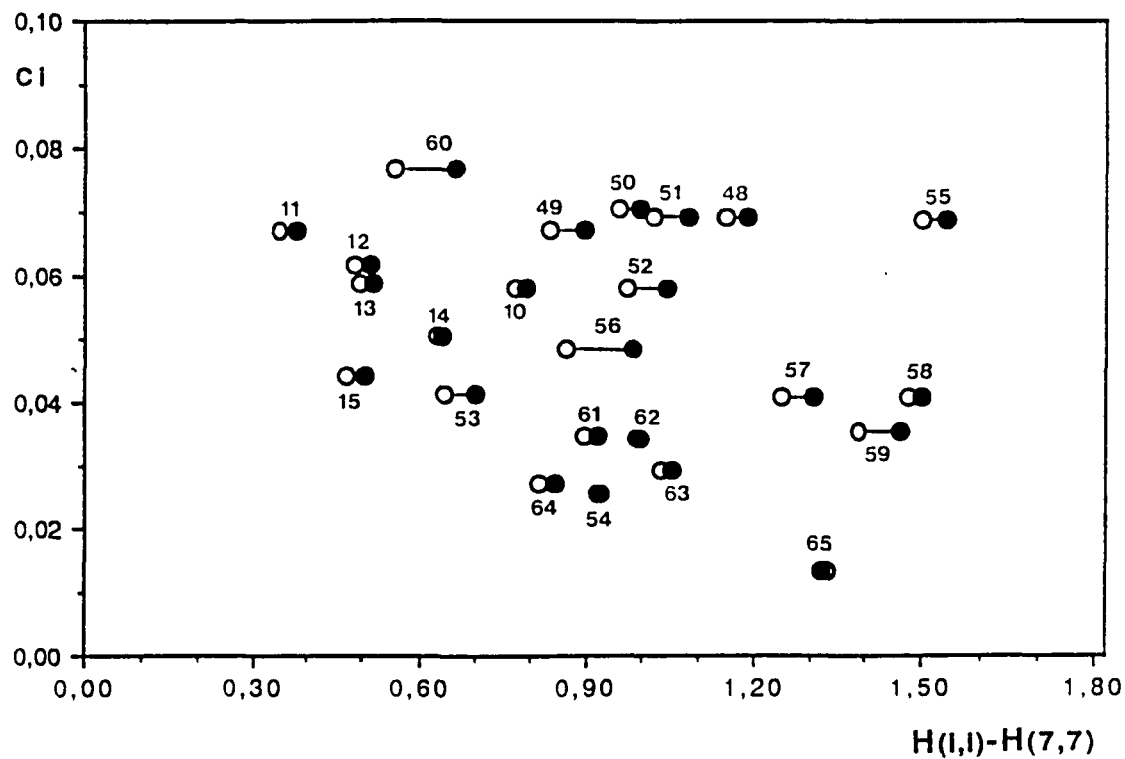
A



B



C



D

nombre d'electrons associat a cada àtom), essent l'energia efectiva menys modificada ($\sim 8.5\text{eV}$) la corresponent al determinant etiquetat com (56). Aquest efecte és similar a l'observat en la molècula de nitrogen. En aquell sistema varem observar també que l'abillament produïa una reducció de l'espaiament energètic total. Aquí la situació és una mica diferent.

En la Figura 6.36 s'ha representat l'energia de cada determinant menys l'energia del determinant neutre amb energia més baixa, l'etiquetat (7), vers el coeficient del determinant tant abans com després de l'abillament, just com en la Figura 5.17 per a la molècula de nitrogen. En el cas del N_2 , per ser un sistema homonuclear, la reducció de l'espaiament per a la ionicitat més gran coincidia amb la reducció de l'espaiament per a la funció completa. En el cas del monòxid de carboni no és així. La situació energèticament més allunyada del determinant de referència (7), que correspon òbviament a una situació $\text{C}^{-4}\text{O}^{+4}$ (concretament la (87)), es situa abans de l'abillament 5.54 hartrees per sobre d'aquell. Amb la inclusió perturbativa de la correlació dinàmica, aquest mateix determinant és el més discriminat respecte al determinant de referència, però es redueix la diferència fins a 5.30 hartrees. Aquesta reducció de només 6.5 eV contrasta amb l'obtinguda per a la molècula de nitrogen (25 eV).

Per a un sistema heteronuclear cal analitzar cada ionicitat per separat per a comprendre l'efecte essencial de la correlació externa. Per aquest motiu la representació s'ha desglossat per ionicitats, mantenint però la mateixa escala relativa. Examinant la variació per determinant en les Figures 6.36A i B un es pot adonar que les tendències són similars al cas del N_2 . Tots els determinants d'ionicitat negativa sobre l'oxigen redueixen les diferències energètiques vers al determinant de referència. La variació més gran correspon al determinant (1), altament iònic, que redueix llur posició en una quantitat (28eV) similar al determinant $\text{N}^{-3}\text{N}^{+3}$ (25 eV). Per contra, tots els determinants O^{+}C^{-} (D) augmenten llurs diferències vers el determinant neutre de referència, tot i que les variacions són petites (no superen els 3 eV), mentre que entre els determinants neutres (C), que són els que presenten variacions en general més petites, alguns determinants redueixen diferències mentre que d'altres les augmentan. (Val a dir que donat el petit pes de les estructures amb ionicitat +2, +3 i +4 sobre l'oxigen no es donen els resultats gràficament; com és lògic les estructures +2 es comporten de manera similar a les neutres, i les +3 i +4

redueixen sempre el rang d'energies ja que, com les ionicitats -2 i -1, presenten un nombre elevat de parelles $\alpha\beta$ d'electrons sobre el mateix OA, que són situacions altament afectades per la correlació, però les variacions són més menudes per a aquestes estructures d'ionicitat positiva sobre l'oxigen).

Aquestes diferències s'hauran de traduir en un augment del pes de les estructures amb més electrons sobre l'oxigen, i un a disminució del pes dels determinants neutres i de tipus C^-O^+ , com es pot comprovar en els gràfics A i B de la Figura 6.32 (comparar-hi DOVB amb OVB).

D'entre els elements no-diagonals, els més importants corresponen als acoblaments de determinants associats per transferències de càrrega interatòmiques. A diferència del cas de la molècula de nitrogen, abans d'incorporar la correlació externa, no totes les integrals de transferència de càrrega tenen el mateix valor. En valor absolut, tant les integrals de transferència σ com les π disminueixen a mesura que disminueix el nombre d'electrons sobre l'àtom d'oxigen, no obstant, com es pot veure en les Figura 6.37, en terme mig, s'observa que la variació és també lineal (allí s'ha representat en abcises la ionicitat del determinant de partida considerant la transferència des de l'àtom d'oxigen cap al de carboni).

L'abillament pertorbatiu redueix, en valor absolut, l'extensió en magnitud tant de les integrals de transferència σ com de les π . Les interaccions menys afectades per la correlació dinàmica són aquelles en les que un dels dos determinants acoblats presenta el mateix nombre d'electrons sobre cada àtom, situacions menys correlacionades, mentre que la reducció de l'acoblament efectiu augmenta a mesura que la diferència en el nombre d'electrons d'ambdós àtoms augmenta, essent destacable la reducció de prop del 40% de tant la transferència d'un electró σ com d'un electró π des d'un centre O^{-2} . Excepte en els acoblaments neutre- C^-O^+ , la variació és més important en el sistema π -direccional que en el σ -direccional. La correlació externa imposa una variació quadràtica de les integrals de transferència monoelectrònica amb la ionicitat, de manera que el màxim, o mínim, acoblament es dona per a les situacions de partida neutres.

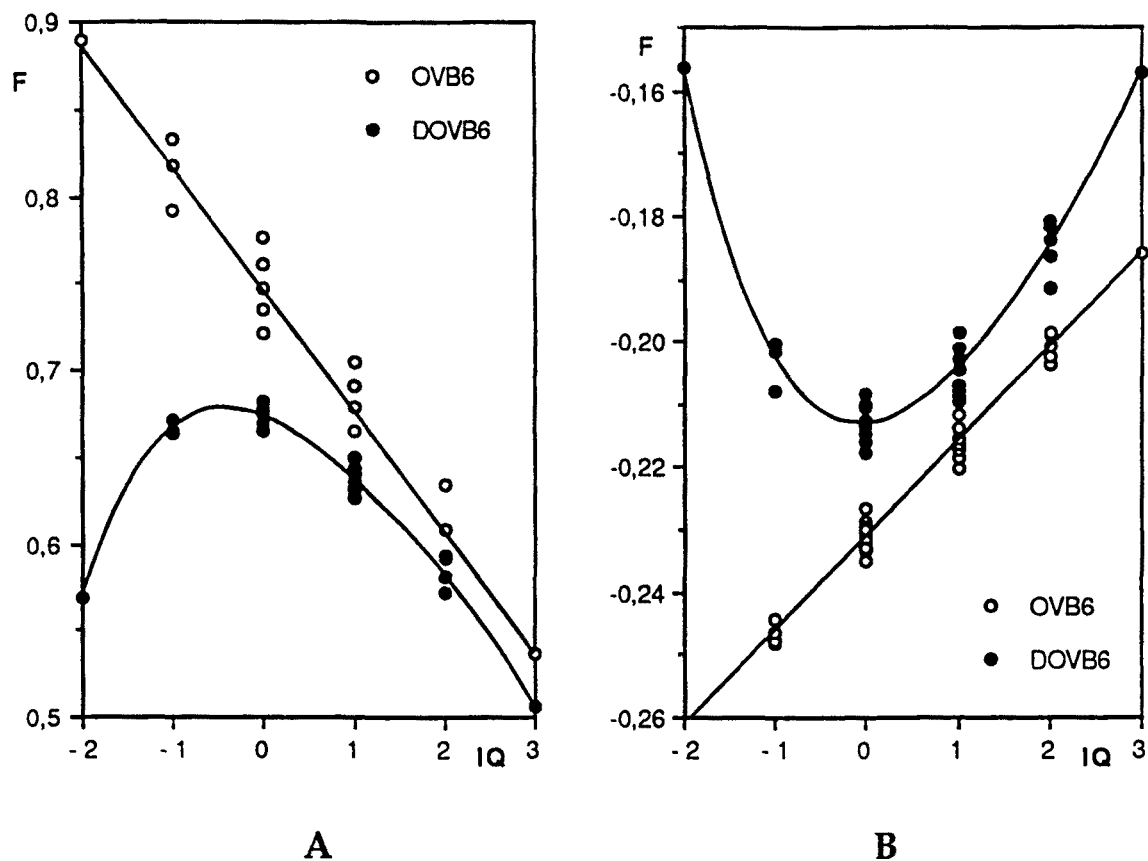


Figura 6.37. Integrals de transferència de càrrega : A) Sistema σ ; B) Sistema π .

La magnitud dels acoblaments entre determinants lligats per una doble transferència de càrrega, tant en el mateix sentit com en sentit contrari, són de petita magnitud. La correlació externa redueix més si cab aquestes interaccions.

En l'espai OVB6, els elements no-diagonals següents en importància corresponen a l'acoblament entre determinants relacionats per un bescanvi monocèntric. Els bescanvis monocèntrics impliquen un determinant, que anomenarem inicial, que presenta coeficient no nul en la funció HF, i un determinant (final) que o bé viola l'aparellament α - β per enllaç o bé presenta quatre electrons en un enllaç, i que per tant té coeficient nul en l'expansió OVB de la funció monodeterminantal. La funció CASSCF només distingeix si el bescanvi es produeix en l'àtom d'oxigen o en el de carboni, i també si el bescanvi implica dos electrons π ($K_{\pi\pi}$) o un electró π i un σ ($K_{\sigma\pi}$). Com es pot observar en la Taula 6.20:

$$K_{\sigma\pi}^C > K_{\sigma\pi}^O > K_{\pi\pi}^O > K_{\pi\pi}^C \quad (6.75)$$

La incorporació de la correlació externa, mitjançant l'abillament pertorbatiu de la matriu CASCI, estableix més diferències. En primer lloc, el valor numèric, tant del bescanvi $K_{\sigma\pi}$ com del $K_{\pi\pi}$, és diferent en funció de la ionicitat dels determinants implicats. En segon lloc, es diferencien els bescanvis tipus $a(\alpha)b(\beta) \rightarrow b(\alpha)a(\beta)$ dels $a^2 \rightarrow b^2$, i com en el cas del nitrogen trobem que:

$$\tilde{K}_{x\bar{z} \rightarrow z\bar{x}} > \tilde{K}_{x^2 \rightarrow z^2} > \tilde{K}_{z^2 \rightarrow x^2} \quad (6.76)$$

$$\tilde{K}_{x\bar{y} \rightarrow y\bar{x}} > \tilde{K}_{x^2 \rightarrow y^2} \quad (6.77)$$

variacions que es poden explicar pels mateixos arguments que en el cas del N_2 . El fet que per a la funció DDOVB6 es mantinguin o augmentin aquestes diferències indica la validesa dels arguments donats en l'apartat 5.2, car en l'expansió DDOVB6 només són possibles determinants que impliquin vacants en els orbitals quasiatòmics $2s_O$ i $2s_C$. Per altra banda, si abans d'incloure la correlació dinàmica es distinguien perfectament els bescanvis en funció del centre atòmic on tenien lloc, després d'incorporar la correlació externa no és pot establir una sèrie com la donada abans que sigui vàlida per a tots els casos.

Les integrals de bescanvi bicèntric són molt més petites que les monocèntriques (especialment K_{π}). La correlació externa també redueix llur amplitud, establint també una diferenciació segons la ionicitat del determinant (essent les situacions inicials amb més electrons sobre l'àtom d'oxigen les més fortament modificades).

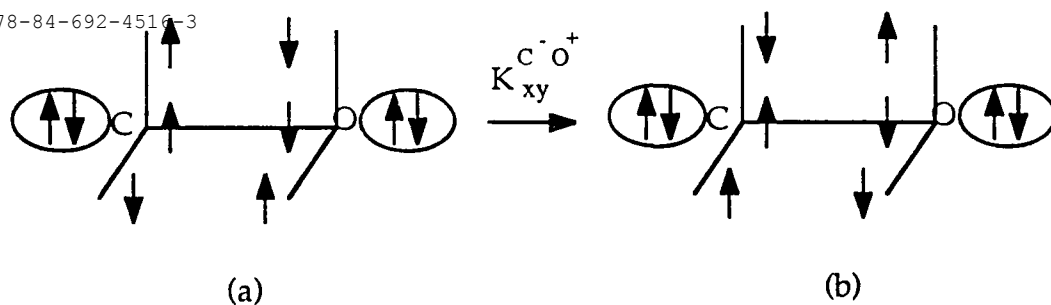
La diagonalització de la matriu CASCI abillada per la correlació externa implica un augment en els coeficients dels determinants amb màxim nombre d'electrons sobre l'àtom d'oxigen, i disminueix el pes dels determinants neutres i iònics positius sobre l'oxigen. Com a conseqüència, augmenta el nombre mig d'electrons sobre l'àtom d'oxigen i la seva fluctuació. Respecte al nombre d'electrons actius mig per NAMO i la seva fluctuació no existeix una tendència clara, si bé les variacions són molt petites. Per altra banda, si s'observa

Taula 6.20. Integrals de bescanvi monocèntriques.

		O			O ⁺		O ⁺²	
		OVB	DOVB	DDOVB	DOVB	DDOVB	DOVB	DDOVB
$K_{\sigma\pi}$	$x\bar{z} \rightarrow z\bar{x}$	0.0634	0.0417	0.0398	0.0505	0.0481	0.0538	0.0568
	$x^2 \rightarrow z^2$		0.0423	0.0320	0.0495	0.0395	0.0452	0.0551
	$z^2 \rightarrow x^2$		0.0175	0.0111	0.0367	0.0261	0.0359	0.0483
$K_{\pi\pi}$	$x\bar{y} \rightarrow y\bar{x}$	0.0441	0.0410	0.0451	0.0450	0.0458	0.0473	0.0461
	$x^2 \rightarrow y^2$		0.0258	0.0220	0.0362	0.0288	0.0415	0.0327
		C			C ⁻		C ⁻²	
		OVB	DOVB	DDOVB	DOVB	DDOVB	DOVB	DDOVB
$K_{\sigma\pi}$	$x\bar{z} \rightarrow z\bar{x}$	0.0747	0.0515	0.0629	0.0516	0.0624	0.0516	0.0621
	$x^2 \rightarrow z^2$		0.0439	0.0564	0.0459	0.0566	0.0473	0.0568
	$z^2 \rightarrow x^2$		0.0467	0.0560	0.0480	0.0562	0.0490	0.0564
$K_{\pi\pi}$	$x\bar{y} \rightarrow y\bar{x}$	0.0356	0.0318	0.0400	0.0309	0.0372	0.0304	0.0356
	$x^2 \rightarrow y^2$		0.0290	0.0303	0.0292	0.0292	0.0294	0.0290

un augment de la fluctuació del moment d'spin atòmic local.

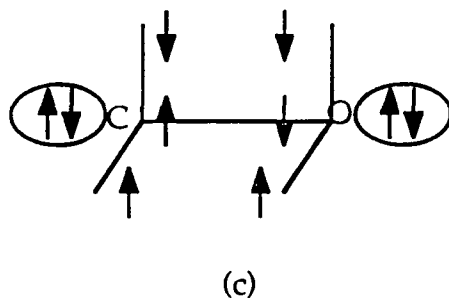
En general, com es pot veure en les diferents taules per a aquesta molècula i en l'Apèndix A, la reducció de l'espai OVB al conjunt de determinants VB amb coeficient no nul en l'expansió monodeterminantal (OVB-HF), no afecta a la descripció física. La diferència més important és que, sota tal restricció, no són possibles els bescanvis monocèntrics que hem vist que eren de magnitud considerable. Així doncs, si s'inactiven els orbitals virtuals no-de-valència, i es permet que l'abillament només s'efectui per als determinants amb coeficient zero en la funció HF, llavors determinants amb més de dues diferències, com per exemple:



presentes ambdós en l'expansió HF, i que sens dubte impliquen un element no-diagonal nul:

$$\begin{aligned} \langle a | H | b \rangle &= \langle \dots x_o \bar{y}_o \bar{x}_c y_c \dots | H | \dots y_o \bar{x}_o \bar{y}_c x_c \dots \rangle = \\ &= \langle x_o \bar{y}_o \bar{x}_c y_c | H | y_o \bar{x}_o \bar{y}_c x_c \rangle = 0 \end{aligned} \quad (6.78)$$

degut a l'existència en l'espai extern del determinant:



que en l'espai OVB complet pertany al CAS, permetrà que a segon ordre de pertorbació:

$$\langle a | \tilde{H} | b \rangle = 0 + \frac{K_{xy}^C K_{xy}^{O^+}}{2(\epsilon_x^o + \epsilon_x^c - \epsilon_y^o - \epsilon_y^c)} \neq 0 \quad (6.79)$$

En aquest exemple concret: $H_{ab}=0$ i $H_{ab}(\text{DDOVB10-HF}) = -0.0068$, $H_{ab}(\text{DCASOVB10-HF}) = -0.0041$, $H_{ab}(\text{DOVB10-HF}) = -0.0037$; aquests valors són molt petits en extensió, però cal recordar que les situacions que violen l'aparellament α - β o l'existència de quatre electrons per enllaç, i que com hem vist permeten els bescanvis monocèntrics, a mesura que augmenti la distància d'enllaç tendiran a tenir un coeficient cada cop menys negligible, ja que a distàncies prou grans les situacions (b) i (c), per exemple, seran pràcticament

iguals en pes. Per això val la pena ressaltar que la reducció a l'espai OVB-HF només és possible en les regions properes a la distància d'equilibri, i per tant podem afirmar que els espais OVB-HF, com tot espai no complert, implicarà la pèrdua de l'anomenda "size-consistency", i en el pitjor dels casos además la no convergència de la sèrie de pertorbació o la impossibilitat de l'obtenció del paràmetre E_0 per a vestir la matriu CASCI reduïda.

Finalment val a dir, que la comparació dels resultats DOVB amb els OVB i els DDOVB indiquen que els efectes més importants, a la distància d'enllaç, es deuen a la correlació externa de l'espai de valència, demostrant la validesa de l'aproximació DDOVB per a examinar els efectes diferenciadors.

Universitat Rovira i Virgili

Departament de Química

**ANÀLISI OVB DE LA
CORRELACIÓ ELECTRÒNICA.
APLICACIÓ A SISTEMES MODEL**

MEMÒRIA PRESENTADA PER ANNA CLOTET i ROMEU
PER OPTAR AL GRAU DE DOCTOR EN CIÈNCIES
QUÍMIQUES

Tarragona, Desembre 1992

CAPÍTOL 7

SISTEMES MODEL PER A LA QUIMISORCIÓ SOBRE METALLS

Els agregats petits d'àtoms han estat ampliament utilitzats per tal de simular la superfície d'un sòlid i estudiar la interacció (podem parlar de quimisorció) d'àtoms i de molècules amb el model. Des del punt de vista teòric, els models de cluster s'han utilitzat per a simular processos de quimisorció sobre superfícies de metalls, semiconductors i òxids [306,311-313], ja que s'assumeix que la majoria d'interaccions són de caràcter local. A més, un estudi en detall d'aquestes interaccions permetrà racionalitzar els efectes físics dominants i obrirà un camí per a comprendre la catàlisi heterogènia. Utilitzant aquests models s'han estudiat diverses propietats del sistema: distància d'enllaç, energia d'enllaç, freqüència de vibració del adsorbat perpendicular a la superfície, i recentment s'ha incidit en la natura del enllaç de quimisorció, fonamentalment el caràcter iònic/neutre de la interacció i les transferències de càrrega adsorbat/substrat.

En quant als metalls, unes de les superfícies més estudiades han estat les cares (100) de coure i plata sobre les quals s'adsorbeixen àtoms com hidrogen, oxigen, halògens, etc. Segurament el fet d'utilitzar aquests sistemes tan senzills es degut a les simplificacions que presenten; per exemple, tant el coure com la plata són metalls de transició, però es pot considerar que la seva configuració fonamental és de capes tancades en els orbitals d, la qual cosa simplifica enormement els càlculs, i encara més si pensem en la possibilitat d'emprar pseudopotencials que poden incloure aquests orbitals dintre del cor i deixar així únicament un electró a tractar de forma explícita.

Un dels models més emprats per simular la superfície (100) consisteix en una piràmide quadrada. Aquest és el model més senzill que permet estudiar la quimisorció sobre la posició on top (del hidrogen per exemple) o bé la posició tetracoordinada (del oxigen atòmic, que d'altra banda és la posició asumida experimentalment [314-316]).

En quant al nivell de càlcul, s'han emprat funcions d'ona Hartree-Fock i

també sofisticats tractaments de correlació electrònica, fent èmfasi en la separació entre la correlació dinàmica i no dinàmica [317].

Abans de considerar pròpiament el problema del procés de quimisorció, analitzarem els clusters des del punt de vista de la Teoria VB. Ens centrarem concretament en els sistemes Cu_5 i Ag_5

7.1. CLUSTERS AÏLLATS.

El model estudiat en aquest treball és el mateix de les referències [318-320]. Consisteix en quatre àtoms de metall en una capa i un en l'altra. Aquesta disposició dóna lloc a una geometria de piràmide quadrada amb simetria C_{4v} .

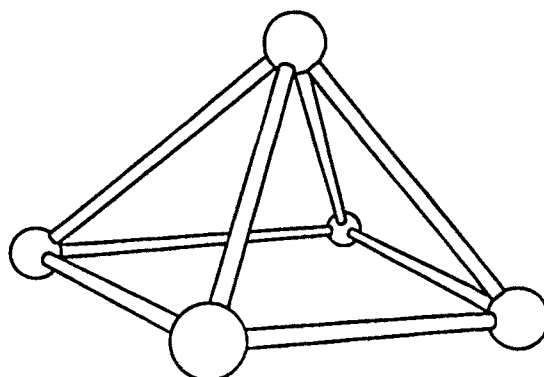


Figura 7.1. Model per als cluster aïllats.

Aquesta geometria del model es manté fixa segons els paràmetres experimentals de l'empaquetament metàl·lic i no es tenen en compte els efectes de relaxació i reconstrucció perquè es considera un model molt petit.

Per tal de dur a terme l'estudi s'han emprat pseudopotencials pels àtoms metàl·lics que inclouen els cors d'Ar (per al Cu) i Kr (per la Ag), més els electrons nd^{10} dintre del cor, per tant, deixen explícit únicament en el càlcul l'electró del nivell s. Els anomenarem 1e-PS.

La base emprada ha estat de qualitat doble- ζ per la capa s, amb 4 GTO's contretes segons un esquema 2+2, a les que s'ha afegit un orbital p de polarització.

La caracterització de l'estat fonamental ha estat objecte de controvèrsia. Els primers treballs donaven [333,334] com estat fonamental un 2E amb una ocupació $va_1^2ve^3$. D'altres treballs [318] han caracteritzat un estat electrònic 4A_2 , pràcticament degenerat amb l'anterior, amb una ocupació $va_1^2ve^2v'a_1^1$, de la qual s'obtenen diferents estats electrònics: 4A_2 , 2B_2 , 2A_1 i 2B_1 , essent el més estable el 4A_2 .

Si considerem els electrons ns de l'àtom M des del punt de vista físic, la funció d'ona per al cluster M_5 per a l'estat electrònic 2E ha de venir dominada per les components VB iòniques ($Cu_4^- - Cu^+$), i el corresponent estat electrònic 4A_2 respon a la descripció VB en la qual dominen les formes neutres. Aquest argument és una conseqüència directa de la configuració electrònica definida per cadascun d'aquests dos estats. Segons aquesta definició, l'orbital molecular va_1 s'obté a partir de la interacció enllaçant dels cinc orbitals ns del metall. L'orbital ve es construeix per mitjà de combinacions dels quatre orbitals atòmics de la primera capa i l'orbital atòmic ns de la segona. Amb tot això es pot pensar que l'estat 4A_2 s'obté a partir de la interacció d'un fragment plaquadrat de M_4 i un àtom de M amb l'esquema de correlació donat a la Figura 7.2.

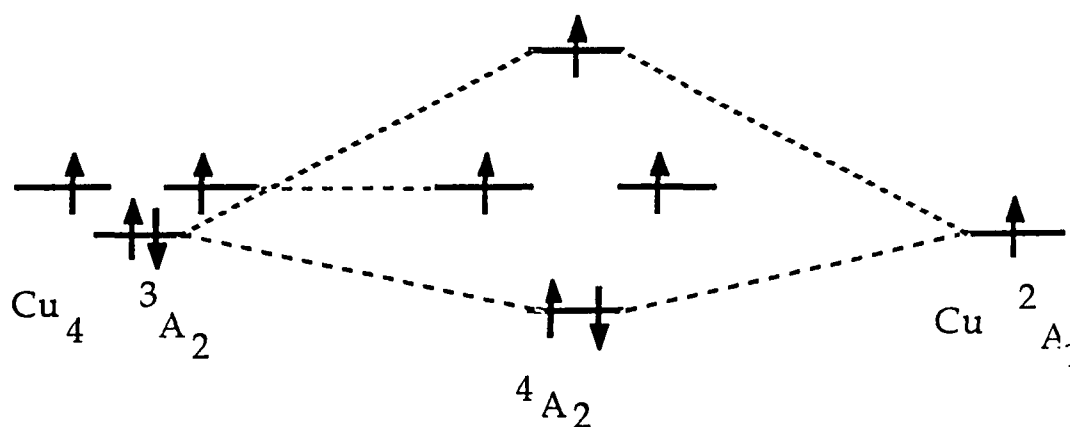


Figura 7.2. Interacció d'orbitals $Cu_4 ({}^3A_2) \oplus Cu ({}^2A_1)$ corresponents als fragments neutres.

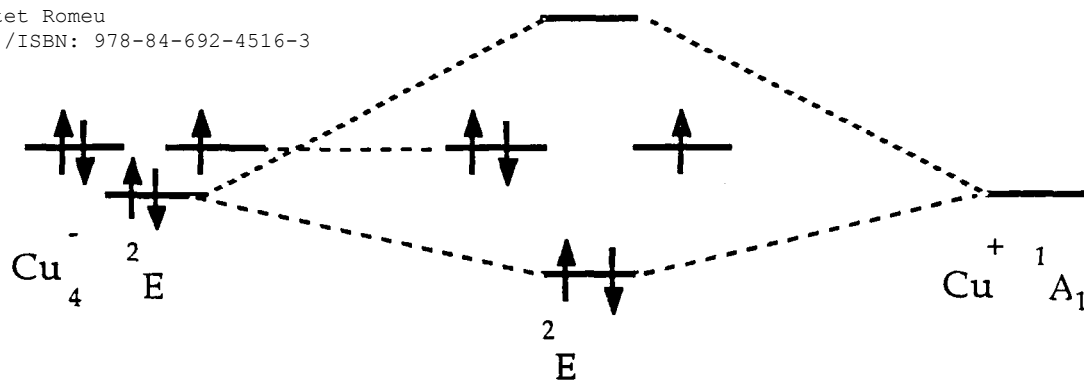


Figura 7.3. Interacció d'orbitals $\text{Cu}_4^- (^2E) \oplus \text{Cu}^+ (^1A_1)$ corresponents als fragments iònics.

Per altra banda, l'estat 2E tan sols el podem obtenir si interaccionen el 2E ($a_1^2e^3$) del Cu_4^+ amb el 1A_1 del Cu^+ , com es veu a la Figura 7.3.

Per tant, la funció d'ona SCF del 4A_2 ve més dominada per les components neutres que la corresponent a l'estat electrònic 2E .

- Anàlisi OVB.

En primer terme es va decidir fer una anàlisi del sistema considerant només un electró ns per àtom (tractant la resta d'electrons amb pseudopotencials), i examinar la millor funció de valència possible per a cada estat, és a dir, una funció CASSCF amb cinc orbitals i cinc electrons actius.

La controvèrsia en la caracterització de l'estat fonamental per als sistemes Cu_5 i Ag_5 es fa evident en la Taula 7.1. Per a ambdós sistemes, la diferència d'energia entre els dos estats és molt petita (sobre tot per a la funció CASSCF), i val a dir que només amb la inclusió de la correlació dinàmica dels electrons ns l'estat fonamental esdevé el 2E , resultat lògic si es considera aquest com a un estat amb un contingut iònic més gran, i per tant més correlacionat.

Taula 7.1. Energia (ua) dels estats 4A_2 i 2E per als clusters Cu_5 i Ag_5 a diferents nivells de correlació, i diferents pseudopotencials. Δ correspon a la diferència d'energia entre ambdós estats. (a: refs. [320,321]; b: electrons nd10 inactius).

M_5	PS	Estat	E_{HF}	E_{CASSCF}	E_{CASSCF}	FCI ^a
Cu_5	1e-	4A_2	-1.22330	-1.22886	-1.23120	-1.28127
		2E	-1.21182	-1.22035	-1.23001	-1.28685
		Δ	0.01148	0.00851	0.00119	-0.00558
	11e-	4A_2	-249.81436	-249.81929 ^b	---	-249.86556 ^b
		2E	-249.80619	-249.81618 ^b	---	-249.87021 ^b
		Δ	0.00817	0.00311	---	-0.00465
Ag_5	1e-	4A_2	-1.18724	---	-1.19523	-1.24128
		2E	-1.17678	---	-1.19419	-1.24603
		Δ	0.01046	---	0.00109	-0.00475

La lectura OVB de la funció d'ona associada a cada estat pot quantificar les idees anteriorment exposades. A tal efecte, per analitzar els resultats OVB, considerarem el cluster formalment dividit en dos fragments : M (que anomenarem àtom 1) i M_4 (format pels quatre àtoms metàl·lics situats en la base de la piràmide). Així doncs, a la Taula 7.2 es donen els pesos, en percentatge, associats a les estructures $M^+M_4^-$, MM_4 i $M^-M_4^+$, per a les funcions monodeterminantal CASSCF, CASSCF i CASSCF abillada per la correlació dinàmica, corresponents als dos estats per a cada un dels clusters metàl·lics.

Dels resultats, cal destacar que cap dels dos estats és covalent en el sentit estricte de la paraula, doncs són ben diferents els pesos associats a les ionicitats $M^+M_4^-$ i $M^-M_4^+$.

Taula 7.2. Pesos (en %) per a les diferents funcions CASSCF (5x5).

Estat	Ψ	Cu^+Cu_4^-	CuCu_4	Cu^-Cu_4^+	Ag^+Ag_4^-	AgAg_4	Ag^-Ag_4^+
$^4\text{A}_2$	HF	0.00	74.11	25.89	0.00	72.96	27.04
	OVb	0.00	77.08	22.92	0.00	76.80	23.20
	DOVb	0.00	74.29	25.71	0.00	74.10	25.90
^2E	HF	46.37	43.45	10.18	47.51	42.83	9.66
	OVb	38.99	51.43	9.58	49.69	51.24	9.07
	DOVb	40.55	48.52	10.93	41.06	48.34	10.60

Taula 7.3. Pesos (en %) per a les diferents funcions CASCI (5x5).

PS		1e-			11e-		
Estat	Ψ	Cu^+Cu_4^-	CuCu_4	Cu^-Cu_4^+	Cu^+Cu_4^-	CuCu_4	Cu^-Cu_4^+
$^4\text{A}_2$	HF	0.00	75.12	24.88	0.00	72.18	27.82
	OVb	0.00	75.52	24.48	0.00	72.62	27.38
	DOVb	0.00	74.46	25.54	0.00	72.42	27.58
^2E	HF	51.00	40.83	8.17	45.34	43.99	10.67
	OVb	49.51	43.93	6.66	42.73	48.77	8.49
	DOVb	---	---	---	41.70	47.84	10.46

L'estat $^4\text{A}_2$ es caracteritza per ser essencialment neutre ($\approx 75\%$), amb una contribució de prop del 25% de les estructures M^-M_4^+ i contribució nul·la de les M^+M_4^- . El fet que cada un dels determinants que impliquen l'orbital quasi atòmic de l'àtom 1 buit tingui coeficient nul en la funció d'ona, per a aquest estat, en un espai model només configurat pels orbitals ns de valència, es pot explicar examinant, aïlladament, el fragment M_4^- . Els quatre orbitals moleculars

de valència per al M_4^- són de simetria a_1 , e i b_1 : No existeix cap possibilitat amb quatre electrons alfa i un electró beta que proporcioni un estat 4A_2 per al M_4^- , i per tant és clar que els determinants amb cinc electrons en el M_4^- tinguin un coeficient nul en aquesta elecció de l'espai model. La incorporació dels orbitals np (o [n-1]d) permetrien que les estructures $M^+M_4^-$ tinguessin una certa participació (segurament amb un pes molt petit) en la descripció d'aquest estat, ja que aquests orbitals podrien rebre el "cinqué" electró, i actuar com a "orbitals metàl·lics" en el sentit donat per Pauling [322].

Per la seva banda, l'estat 2E es caracteritza per ser iònic, en el sentit $M^+M_4^-$, això sí, amb un contingut important de les estructures neutres (similar, per cert, a la caracterització de l'estat fonamental del LiH). Aquests resultats són ben d'acord amb els arguments del paràgraf anterior, sobre tot si tenim en compte que, precisament, l'estat fonamental del sistema M_4^- per a aquests metalls és un 2E .

Les diferències, com era d'esperar (per la semblant electronegativitat de coure i plata), entre el cluster de coure i el de plata són molt petites. Al mateix nivell de correlació, tots dos estats contenen un pes una mica més petit de les estructures neutres MM_4 per al cluster Ag_5 , essent les diferències respecte al cluster de coure en cap cas superiors al 2%. Per tant, a partir d'aquí es donaran els resultats per al cluster de coure, assumint que les conclusions extretes per al sistema de coure són també legítimes en el cas de la plata.

Les conclusions respecte a la caracterització per ionicitat d'aquests dos estats no es modifiquen al canviar la sofisticació de la funció d'ona. L'efecte de la correlació no-dinàmica dels electrons s es tradueix en un augment del pes de les estructures neutres, més important per al 2E (18%) que per al 4A_2 (només un 4%), i la conseqüent disminució de les estructures iòniques. L'anàlisi dels coeficients dels diferents determinants VB per a les funcions monodeterminantal CASSCF i CASSCF, que es donen en l'Apèndix B (Taula B.1 per al 4A_2 i Taula B.2 per al 2E), ens permet dir que aquestes variacions són el fruit de que tots els determinants amb un electró per centre (etiquetades: 2 (Taula B.1), i 7 i 11 (Taula B.2)) multipliquen llurs coeficients HF per un factor

ben superior a 1 (concretament 1.3 per al quadruplet i 1.60 per al doblet) quan s'inclou la correlació de valència. Per a l'estat 2E , les situacions amb dos centres carregats negativament són les més modificades per la correlació de valència, ja que aquesta divideix els coeficients d'aquests determinants pràcticament a la meitat. Per al 4A_2 , on donada l'alta multiplicitat són impossibles les situacions doblement iòniques, totes les situacions iòniques redueixen llur coeficient, si bé com a molt es multipliquen per un factor de 0.77.

Per als dos estats s'ha vestit la matriu CASCI amb la correlació dinàmica pel procediment DOVB (partició MP), optimitzant el paràmetre E_0 a partir de les energies (veure Taula 7.1) dels corresponents càlculs *full-CI*. Com és habitual, l'efecte de la correlació dinàmica passa essencialment per la disminució del pes de les estructures neutres i l'augment del de les estructures iòniques $M^-M_4^+$ i $M^+M_4^-$ (en el 2E). L'augment del contingut iònic de cada un dels estats és conseqüència de:

- a) L'augment de l'espaiament energètic de les diferents situacions iòniques respecte a les situacions amb un electró per centre (la 2 per al quadruplet i la 11 per al doblet), com es veu en les Figures 7.4 i 7.5, per al 4A_2 i el 2E respectivament. Tant per a l'estat quadruplet com per al doblet, la reducció de l'energia d'un determinant amb un centre mono-iònic negatiu es troba en l'interval de 0.8 a 1.60 eV. Per al 2E , la disminució de l'energia és més important, essent de l'ordre de 2 a 3 eV.
- b) La reducció del valor absolut dels elements no diagonals associats a una transferència monoelectrònica de càrrega entre àtoms de diferent capa; val a dir que aquestes són les integrals de transferència de càrrega més importants, juntament amb les integrals de transferència de càrrega entre els àtoms situats en una mateixa aresta de la base de la piràmide, que també disminueixen com a efecte de la correlació dinàmica (aquesta disminució, no obstant, afectarà en major extensió a la disminució del pes de les estructures amb un electró com a màxim per centre en el fragment Cu_4). Alguns exemples de transferències monoelectròniques es donen a la Taula 7.4.

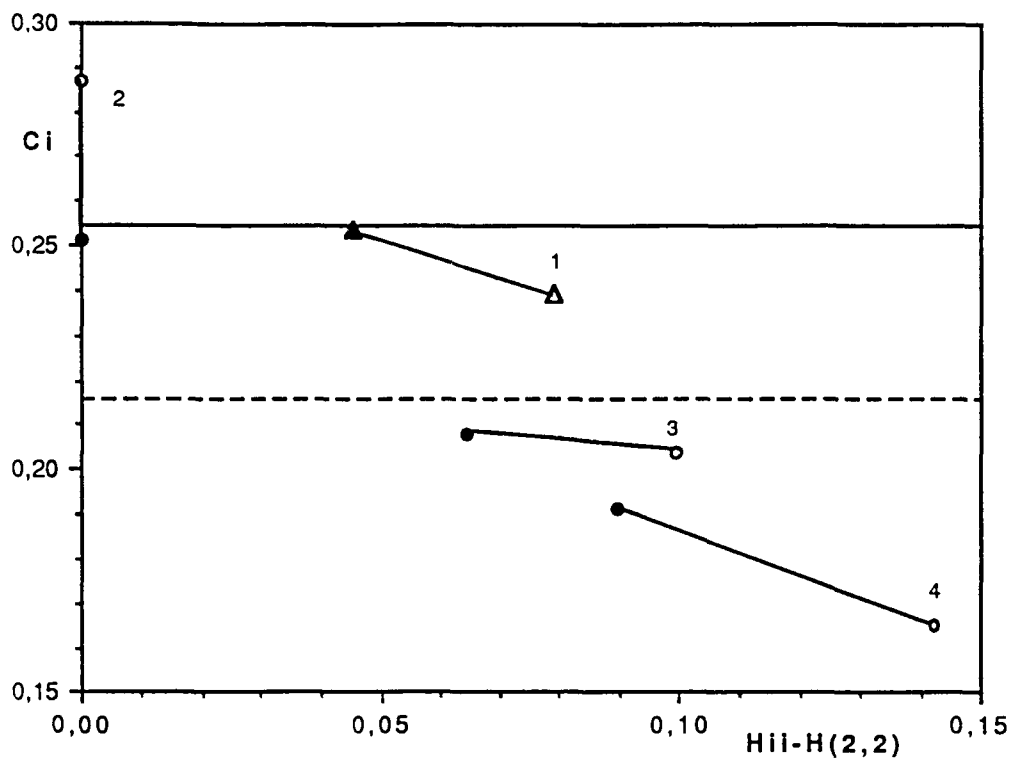


Figura 7.4. Coeficient front la diferència d'energia efectiva vers al determinant (2) abans i després d'abillar. Línies horitzontals per als coeficients HF. Cercles i línia contínua: CuCu_4 ; Triangles i guions: Cu^-Cu_4^+ .

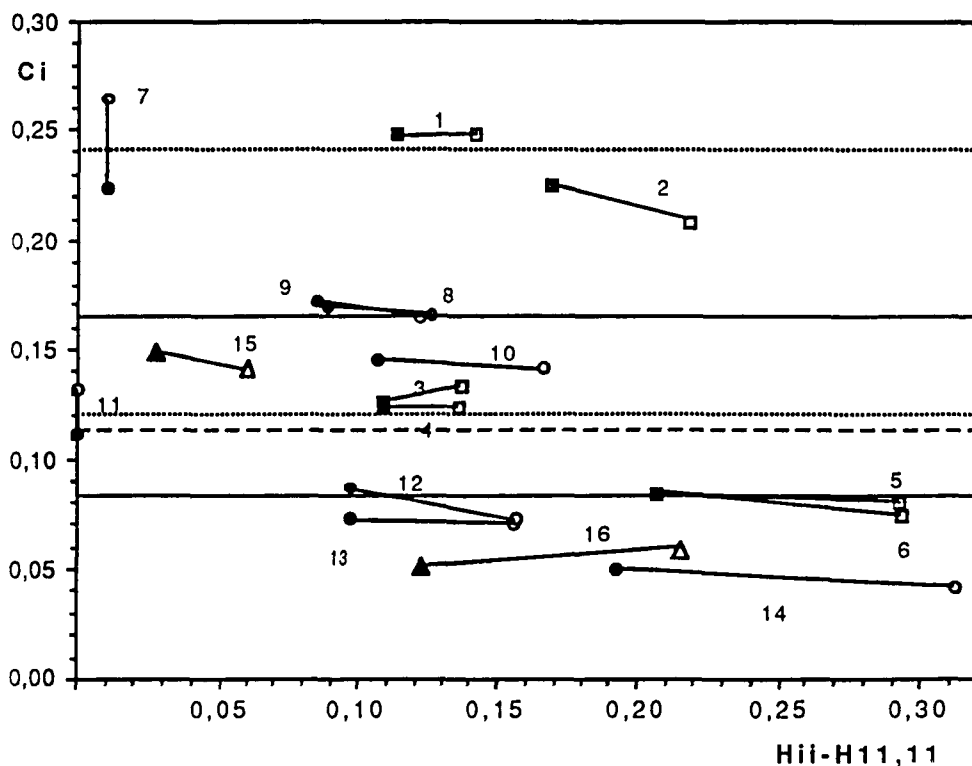


Figura 7.5. Coeficient front la diferència d'energia efectiva vers al determinant (11) abans i després d'abillar. Línies horitzontals per als coeficients HF. Cercles i línia contínua: CuCu_4 ; Triangles i guions: Cu^-Cu_4^+ ; Quadrats i punts: Cu^+Cu_4^- .

Taula 7.4. Alguns exemples d'integrals de transferència de càrrega per a les funcions CASSCF (OVB) i CASSCF abillada (DOVB), per als dos estats del Cu_5 .

LBL	Transferència	F(OVB)	F(DOVB)	F/U(OVB)	F/U(DOVB)
4A_2					
2 → 1	N → Cu^-	0.0431	0.0410	0.54	0.91
2 → 3	N → N_c	0.0570	0.0535	0.57	0.83
2 → 4	N → N_d	0.0043	0.0045	0.05	0.16
2E					
7 → 3	N → Cu^+	0.0649	0.0615	0.51	0.62
7 → 15	N → Cu^-	0.0481	0.0463	0.98	2.70
7 → 8	N → N_c	0.0435	0.0414	0.37	0.53
7 → 10	N → N_d	0.0144	0.0146	0.09	0.15

c) L'augment del cocient F/U, com es veu en els exemples de la Taula 7.4, resultat de la combinació dels efectes anteriors.

Aquestes variacions permeten explicar que en el 4A_2 tots els determinants iònics en algun centre augmentin llur pes, i que només disminueixi el percentatge de l'estructura estrictament neutra a l'abillar amb la correlació dinàmica la matriu CASCI (veure Taula B.1).

Per a les estructures CuCu_4 del doblet, com en el cas del quadruplet, totes les estructures amb un electró per centre, és a dir, les estrictament neutres (7 i 11, que en conjunt només representen un pes en torn al 15%), disminueixen llur coeficient, mentre que tant les estructures $\text{Cu}(\text{Cu}^-\text{Cu}_3^+)$ com les $\text{Cu}(\text{Cu}_2^{+2}\text{Cu}_2^{-2})$ augmenten, sense excepció, el seu coeficient. Les estructures Cu^+Cu_4^- també

augmenten el seu pes al incorporar la correlació dinàmica; entre elles, totes les situacions amb dos centres bielectrònics redueixen llur pes, mentre que les estructures amb tots els centres del pla ocupats redueixen la seva participació en aquest estat, això sí, amb variacions molt petites. La variació de les estructures Cu^-Cu_4^+ (15 i 16) és una mica especial, i fins i tot pot semblar contradictòria als efectes usuals de la correlació dinàmica. Considerant el pla format pels quatre coures, l'estructura 15, que presenta els electrons repartits al màxim en el pla, hauria de disminuir llur pes, i la 16, amb una parella d'electrons en un centre, hauria d'augmentar-lo. L'efecte de la correlació electrònica externa és a l'inrevés. Per una banda, com es pot veure en la Figura 7.4, les dues estructures disminueixen llurs energies, i també redueixen la diferència entre les seves energies efectives. Examinant la relació F/U veiem que, al tenir cura de la correlació externa, aquest quocient també augmenta. La integral de transferència de càrrega entre dos coures en diagonal en el pla Cu_4 augmenta. La diferència cal cercar-la en la petita amplitud del quocient $2F^2/U$ ($\approx 10^{-3}$) que és més petit que la integral de bescanvi entre dos centres en dos vèrtex oposats del pla de la base de la piràmide ($\approx 3 \cdot 10^{-3}$), mentre que, com s'explica en la referència [186], normalment el comportament és l'invers ($2F^2/U > K$).

A la Taula 7.5 s'hi presenten els valors per a les integrals de bescanvi bicèntriques, que com es veu, són molt petits. En general, abans de l'abillament, les integrals de bescanvi entre un àtom del pla Cu_4 i l'àtom 1 situat fora del pla (K_{fp}), són més grans que entre centres d'una aresta del pla (K_{ap}) i aquestes més grans que les associades a dos centres en la diagonal del pla (K_{dp}), com en el cas de les transferències de càrrega. Com ja hem vist en sistemes anteriors, abans de vestir la matriu CASCI, els acoblaments entre determinants associats a bescanvis tipus $a(\alpha)b(\beta) \rightarrow b(\alpha)a(\beta)$ són iguals als del tipus $a(\alpha)a(\beta) \rightarrow b(\alpha)b(\beta)$ (que es poden associar també a una doble transferència de càrrega). La correlació dinàmica, com a efecte més important, trenca aquesta igualtat, augmentant les integrals tipus $\langle a(\alpha)a(\beta) \mid b(\alpha)b(\beta) \rangle$ i reduint les $\langle a(\alpha)b(\beta) \mid b(\alpha)a(\beta) \rangle$, com a conseqüència de que les primeres són afectades per la correlació radial i angular, mentre que les segones ho són per la correlació dita de dispersió.

Tots els efectes de la correlació es poden unificar i quantificar examinant el valor mig i la fluctuació del nombre d'electrons en l'àtom 1 (veure Taula 7.6).

Taula 7.5. Integrals de bescanvi abans i després de l'abillament per al Cu_5 . Les etiquetes entre parèntesi es refereixen a l'àtom 1).

		4A_2		2E	
		OVB	DOVB	OVB	DOVB
K_{fp}	$a \bar{b} \rightarrow b \bar{a}$	0.0108	0.0083	0.0127	0.0101
	$a \bar{a} \rightarrow b \bar{b}$	0.0108	0.0140	0.0127	0.0156
K_{ap}	$a \bar{b} \rightarrow b \bar{a}$	0.0110	0.0080	0.0079	0.0051
	$a \bar{a} \rightarrow b \bar{b}$	---	---	0.0079	0.0107 (Cu)
					0.0099 (Cu ⁻)
					0.0114 (Cu ⁺)
K_{dp}	$a \bar{b} \rightarrow b \bar{a}$	0.0012	0.0003	0.0026	0.0003
	$a \bar{a} \rightarrow b \bar{b}$	---	---	0.0026	0.0042 (Cu)
					0.0026 (Cu ⁻)
					0.0054 (Cu ⁺)

Comprovem un cop més que el caràcter iònic per al doblet és més gran que per al quadruplet i en sentit contrari. El valor mig concorda amb l'anàlisi de població de Mulliken. És important ressaltar que la fluctuació d'aquest operador és més gran per a l'estat doblet, fet que indica que la deslocalització electrònica és en ell més important. L'efecte de la correlació no-dinàmica es tradueix, també en aquest cas, en una disminució de la fluctuació del nombre d'electrons per àtom, mentre que la conseqüència directa de la correlació dinàmica és l'augment d'aquesta fluctuació. Val la pena ressaltar que l'efecte combinat de la correlació interna i externa és pràcticament inapreciable per al 4A_2 .

Tenint en compte que per a l'estudi de sistemes més grans (com el que presentarem més tard respecte a la quimisorció d'oxigen), amb molts més electrons de valència, es pot fer difícil el càlcul de la funció CASSCF de valència, s'ha cregut convenient examinar les funcions construïdes a partir dels orbitals naturals provinents dels càlculs CASCI (5x5). Tanmateix, aprofitant el reduït

cost d'aquestes funcions s'ha examinat l'efecte de l'ús de pseudopotencials a onze electrons, això si, mantenint inactius els electrons d en l'expansió OVB.

A la Taula 7.3 s'han donat els pesos corresponents a les estructures Cu^+Cu_4^- , CuCu_4 i Cu^-Cu_4^+ . Es comprova que, la caracterització de la ionicitat no canvia, ni per l'ús de funcions CASCI, ni per l'ús de pseudopotencials a onze electrons. Tant en la descripció a un electró com en la descripció a onze electrons, s'observa que l'augment del percentatge de les estructures neutres per la correlació no-dinàmica és més petit que quan aquesta ve aportada per una descripció CASSCF. Per altra banda, val a dir que l'ús de pseudopotencials a onze electrons caracteritza l'estat $^4\text{A}_2$ una mica més iònic, mentre que l'estat doblet esdevé un xic més neutre.

Taula 7.6. Valor mig i fluctuació del nombre d'electrons per a l'àtom 1 del cluster Cu_5 .

Estat	Ψ	$\langle n_s(\text{Cu}1) \rangle$	$\Delta n_s(\text{Cu}1)$	$n_s(\text{Cu}1)$ Mulliken
$^4\text{A}_2$	HF	1.259	0.192	1.168
	OVB	1.229	0.177	1.139
	DOVB	1.257	0.191	---
^2E	HF	0.638	0.434	0.682
	OVB	0.706	0.399	0.682
	DOVB	0.704	0.427	---

L'abillament de les funcions CASCI implica les mateixes conseqüències que en el cas de les funcions CASSCF: la disminució del pes de les estructures neutres. Malauradament, per a la descripció amb pseudopotencials a un electró no va ser possible optimitzar el paràmetre E_0 . La causa s'ha de cercar en el fet que per a aquesta descripció, la diferència d'energia entre els dos estats és la més

petita, i com a conseqüència, en funció del valor del paràmetre E_0 , la diagonalització de la matriu CASCI proporcionava un estat fonamental doblet o quadruplet. Aquest fet és una prova més de la quasi-degeneració d'aquests dos estats.

Un altre punt en controvèrsia en els clusters metàl·lics és la caracterització de l'estat fonamental en funció del tamany del cluster. Per exemple, per al Cu_9 , sigui quina sigui la sofisticació de la funció d'ona, l'estat fonamental és un doblet. Aquest fet estaria d'acord, tenint en compte els resultats per al cluster de cinc àtoms, amb que l'estat fonamental del Cu_9 (2B_2) fós iònic, en el sentit Cu^+Cu_8^- , i fins i tot menys neutre que l'estat doblet d'energia més baixa del Cu_5 . Una anàlisi preliminar d'aquest sistema ho confirma. Per a la funció monodeterminantal CASCI (9x9) s'obtenen els següents pesos per ionicitat: Cu^+Cu_8^- (48%), CuCu_8 (36%) i Cu^-Cu_8^+ (16%); resultats que confirmen les prediccions anteriors. A la vista d'aquests resultats preliminars sembla interessant aplicar l'anàlisi OVB a clusters més grans. El principal problema esdevindrà, sens dubte, la dimensió creixent del nombre de determinants OVB; per al Cu_5 la dimensió de la matriu CASCI era de 25 determinants per al quadruplet o de 100 determinants per al 2E ; per al Cu_9 la dimensió de l'espai OVB és quasi de 16000 determinants. Si bé l'abillament de la respectiva matriu H_{ij} és ara per ara impossible, serà possible examinar la funció CASCI, o com a mínim caracteritzar la ionicitat dels clusters a partir de l'anàlisi OVB de les funcions monodeterminantals, que com hem vist no és molt diferent, a grans trets, de les funcions correlacionades. Com a dada addicional, val a dir que l'anàlisi OVB de la funció monodeterminantal per al cluster Cu_9 va tenir un cost inferior a 30 segons (sobre un IBM-Risc 6000).

7.2. QUIMISORCIÓ D'HIDROGEN.

Com s'apuntava en la introducció al capítol, la quimisorció sobre un sòlid metàl·lic s'ha simplificat sovint, per a llur estudi teòric, a la interacció d'un àtom d'adsorbat sobre un petit agregat metàl·lic. Concretament, l'estudi de les interaccions bàsiques s'ha iniciat, en la quimisorció d'hidrogen sobre les cares (100) de coure i plata, amb el model M_5 -H, amb el que és possible modelitzar dos tipus d'interacció (veure Figura 7.6): la quimisorció àtom-àtom, sovint anomenada "on top" i la quimisorció en posició tetracoordinada, "open" o "four fold". Tot i ser un model ben reduït, en aquest sistema s'hi han focalitzat gran part dels estudis mecanoquàntics, i cal entendre que es tracta d'un sistema model que constitueix un primer pas en l'estudi de les interaccions adsorbat-superfície.

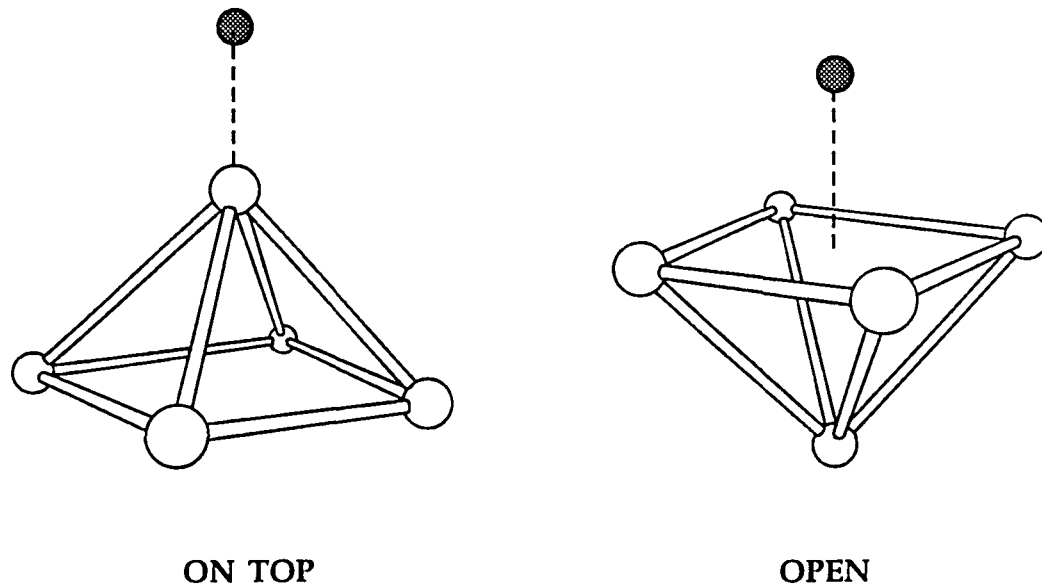


Figura 7.6. Models M_5 H per a la quimisorció d'hidrogen sobre les cares (100) de coure i plata.

Les constants espectroscòpiques i l'efecte que sobre elles causa la correlació dels electrons n_s (tant no-dinàmica com dinàmica), així com l'ús de

l'aproximació de pseudopotencials a un o a onze electrons, han estat ja força estudiades [318-320]. La geometria associada a cada sistema s'ha extret d'aquests treballs previs.

Per a les dues posicions de quimisorció l'estat fonamental és un 3A_2 , amb configuració $(1a_1^2 2a_1^2 1e_x^1 1e_y^1 3a_1^0 1b_1^0 \dots)$. La Taula 7.7 dóna les energies associades a dit estat fonamental. Per a aquest model reduït, l'àtom d'hidrogen prefereix la situació "on top" més que la "open", sigui quin sigui el nivell de correlació. Per al mateix nivell de correlació, i tenint en compte els resultats per als clusters aïllats (Taula 7.1), la correlació diferencial (la contribució de l'energia de correlació a l'enllaç de quimisorció) és més gran per a la quimisorció en posició open que en posició on top, i més gran per a la plata que per al coure. Per a la posició on top, la correlació diferencial total és més petita que la diferència d'energies de correlació entre els supersistema i el cluster, a nivell CASSCF, mentre que per a la quimisorció tetracoordinada esdevé a l'inrevés, d'aquí que l'energia de dissociació vers $M_5(^4A_2)$ i $H(^2S)$ augmenti amb la correlació no-dinàmica. Per contra, la correlació dinàmica augmenta l'energia de dissociació en open i disminueix per a la quimisorció en posició on top. Els càlculs CASSCF o CASCI impliquen sis orbitals i sis electrons actius.

Taula 7.7. Energia (ua) per als estats 3A_2 dels sistemes Cu_5-H i Ag_5-H . a) Resultats CASSCF (2x2); d(Å) és la distància perpendicular de l'àtom d'hidrogen a la superfície.

Cu_5H d(Å)		1.55	1.36	Ag_5H d(Å)		1.80	1.52
QS:		ONTOP	OPEN	ONTOP		OPEN	
Ψ :	HF	-1.76700	-1.75144			-1.72024	-1.70038
	CASCI	-1.78173	-1.76502			-1.73916	-1.71253
	CASSCF	-1.79220	-1.77918			-1.74838	(-1.73950) ^a
	FCI ^a)	-1.83936	-1.82928			-1.79011	-1.77809

Darrerament ha sorgit un gran interès per l'estudi de la ionicitat de la interacció. Aquest estudi es basa en la utilització de diferents tècniques, concretades en l'estudi de la corba de moment dipolar de l'adsorbat sobre la superfície, així com d'una càrrega puntual en substitució de l'adsorbat a efectes de tenir en compte només els efectes electrostàtics i de polarització; també s'ha estudiat l'efecte d'un camp elèctric sobre la distància adsorbat-substrat. Aquests estudis s'han realitzat recentment per als sistemes Cu(100)O, Cu(100)K, Ag(111)F, Ag(111)Cl i d'altres [323-326]. Per les pròpies característiques de l'anàlisi OVB, aquest pot donar una informació addicional important.

Abans de donar els resultats OVB per a aquests sistemes, cal apuntar que l'expansió VB de la funció CASSCF (6x6) implica 225 determinants. D'entre ells, n'existeixen 108 amb coeficient no nul en la descomposició OVB de la funció monodeterminantal, els coeficients dels quals es donen, reagrupats en dinou classes, en els Apèndix B.3 (quimisorció on top) i B.4 (quimisorció open).

La Taula 7.8 dona els pesos (en tant per cent) per a la quimisorció on top i open per al sistema Cu₅H. La Taula 7.9 correspon al sistema Ag₅H. Analitzem en primer lloc la ionicitat relativa dels fragments H i M₅ (en negreta a les Taules 7.8 i 7.9).

En la descomposició OVB de la funció monodeterminantal CASSCF (6x6), domina l'estructura M₅⁺H⁻, tant per a la quimisorció en posició on top com en posició open, i tant per al coure com per la plata. El pes associat als determinants M₅⁺H⁻ és més gran per al coure que per la plata i més gran per a la quimisorció open que per la quimisorció on top.

La correlació electrònica de valència (només s) introdueix canvis importants en la caracterització d'aquests sistemes. Per a la quimisorció on top: la correlació augmenta el pes de les estructures neutres multiplicant-les per un factor superior a 1.3, disminueix en més del 20% el pes de les estructures iòniques M₅⁺H⁻, i redueix pràcticament a la meitat el pes de les estructures M₅⁻H⁺, que resten amb un pes inferior al 5%. Com a conseqüència d'aquestes variacions, canvia la caracterització: cal parlar d'un enllaç neutre fortament polaritzat cap a M₅⁺H⁻, especialment en el cas del coure.

Taula 7.8. Pesos per ionicitat per al sistema Cu_5H (${}^3\text{A}_2$).

		HF	OVb	DOVB	
ONTOP	$\text{H}^- \text{Cu}^- \text{Cu}_4^{+2}$	0.64	0.43	0.14	
	$\text{H}^- \text{Cu} \text{Cu}_4^+$	9.98	8.41	9.19	
	$\text{H}^- \text{Cu}^+ \text{Cu}_4$	38.81	31.28	31.04	
	$\text{H}^- \text{Cu}_5^+$	49.43	40.12	40.37	
	$\text{H} \text{Cu}^- \text{Cu}_4^+$	4.75	6.22	7.52	
	$\text{H} \text{Cu} \text{Cu}_4$	37.00	49.09	47.27	
	$\text{H} \text{Cu}^+ \text{Cu}_4^-$	0.00	0.01	0.00	
	$\text{H} \text{Cu}_5$	41.75	55.32	54.79	
	$\text{H}^+ \text{Cu}^- \text{Cu}_4$	8.82	4.55	4.84	
	$\text{H}^+ \text{Cu} \text{Cu}_4^-$	0.00	0.00	0.00	
	$\text{H}^+ \text{Cu}^+ \text{Cu}_4^{-2}$	0.00	0.00	0.00	
	$\text{H}^+ \text{Cu}_5^-$	8.82	4.55	4.84	
	OPEN	$\text{Cu}^- \text{Cu}_4^{+2} \text{H}^-$	15.17	11.39	11.38
		$\text{Cu} \text{Cu}_4^+ \text{H}^-$	29.93	25.61	27.28
		$\text{Cu}^+ \text{Cu}_4 \text{H}^-$	14.76	12.48	10.41
$\text{Cu}_5^+ \text{H}^-$		59.86	49.48	49.07	
$\text{Cu}^- \text{Cu}_4^+ \text{H}$		17.63	21.82	20.87	
$\text{Cu} \text{Cu}_4 \text{H}$		17.39	26.40	27.80	
$\text{Cu}^+ \text{Cu}_4^- \text{H}$		0.00	0.51	0.24	
$\text{Cu}_5 \text{H}$		35.02	48.73	48.91	
$\text{Cu}^- \text{Cu}_4 \text{H}^+$		5.12	1.67	1.98	
$\text{Cu} \text{Cu}_4^- \text{H}^+$		0.00	0.11	0.04	
$\text{Cu}^+ \text{Cu}_4^{-2} \text{H}^+$		0.00	0.01	0.01	
$\text{Cu}_5^- \text{H}^+$		5.12	1.79	2.03	

Taula 7.9. Pesos per ionicitat per al sistema $\text{Ag}_5\text{H} (^3\text{A}_2)$.

		HF	OVb	DOVB	
ONTOP	$\text{H}^- \text{Ag}^- \text{Ag}_4^{+2}$	0.64	0.41	0.16	
	$\text{H}^- \text{Ag} \text{Ag}_4^+$	9.59	7.62	8.57	
	$\text{H}^- \text{Ag}^+ \text{Ag}_4$	36.05	27.53	27.19	
	$\text{H}^- \text{Ag}_5^+$	46.28	35.56	35.92	
	$\text{H} \text{Ag}^- \text{Ag}_4^+$	5.11	6.74	7.86	
	$\text{H} \text{Ag} \text{Ag}_4$	38.39	52.72	50.86	
	$\text{H} \text{Ag}^+ \text{Ag}_4^-$	0.00	0.01	0.00	
	$\text{H} \text{Ag}_5$	43.50	59.47	58.72	
	$\text{H}^+ \text{Ag}^- \text{Ag}_4$	10.22	4.97	5.36	
	$\text{H}^+ \text{Ag} \text{Ag}_4^-$	0.00	0.00	0.00	
	$\text{H}^+ \text{Ag}^+ \text{Ag}_4^{-2}$	0.00	0.00	0.00	
	$\text{H}^+ \text{Ag}_5^-$	10.22	4.97	5.36	
	OPEN	$\text{Ag}^- \text{Ag}_4^{+2} \text{H}^-$	14.44	10.09	10.10
		$\text{Ag} \text{Ag}_4^+ \text{H}^-$	29.57	23.61	25.31
		$\text{Ag}^+ \text{Ag}_4 \text{H}^-$	15.14	11.95	10.11
$\text{Ag}_5^+ \text{H}^-$		59.15	45.66	45.52	
$\text{Ag}^- \text{Ag}_4^+ \text{H}$		17.55	22.70	21.60	
$\text{Ag} \text{Ag}_4 \text{H}$		17.97	29.39	30.80	
$\text{Ag}^+ \text{Ag}_4^- \text{H}$		0.00	0.64	0.30	
$\text{Ag}_5 \text{H}$		35.52	52.72	52.69	
$\text{Ag}^- \text{Ag}_4 \text{H}^+$		5.33	1.49	1.75	
$\text{Ag} \text{Ag}_4^- \text{H}^+$		0.00	0.11	0.04	
$\text{Ag}^+ \text{Ag}_4^{-2} \text{H}^+$		0.00	0.01	0.01	
$\text{Ag}_5^- \text{H}^+$		5.33	1.62	1.79	

Examinem ara l'efecte de la correlació de valència per a la quimisorció open. La reducció del pes de les estructures $M_5^-H^+$ és molt similar al trobat per al cas de la quimisorció on top. L'augment de les estructures neutres és més important en aquest cas: les estructures neutres es multipliquen per un factor entre 1.4 (Cu_5H) i 1.5 (Ag_5H). Les estructures de polaritat inversa a la dominant es redueixen a una tercera part quan s'inclou la correlació de valència, quedant llur pes reduït a una quantitat inferior al 2%. Com en el cas de la quimisorció en posició on top, l'efecte de la correlació no-dinàmica és lleugerament més gran per a la plata que per al sistema que implica àtoms de coure, de manera que per a la plata canvia la caracterització de l'enllaç i tenim una interacció neutra fortament polaritzada, mentre que per al sistema $Cu_5H(open)$, l'estructura predominant continua essent la $M_5^+H^-$ després d'incloure la correlació no-dinàmica, aixó sí, però ara amb un contingut neutre quasi bé de la mateixa amplitud.

Sens dubte pot resultar interessant analitzar els pesos associats als fragments en la direcció perpendicular a la superfície, és a dir, als fragments H, M i M_4 , que es donen també a les Taules 7.8 i 7.9. Un dels fets més remarcables, tant per a la quimisorció en posició open com per a la on top, és que les estructures que impliquen més de quatre electrons en el pla M_4 tenen pes zero (o quasi bé nul quan s'inclou la correlació) en la descripció de l'estat fonamental. Recordant que per als clusters aïllats era l'estat 4A_2 qui presentava aquesta mateixa característica, aquest anàlisi indica que la dissociació dels supersistema M_5H és vers $M_5 (^4A_2)$ i $H (^2S)$, i que és respecte a aquest estat del cluster que cal considerar les energies de dissociació.

Aquests resultats estan en bona concordància amb els obtinguts de les corbes de moment dipolar, que es mostren a la Taula 7.10 per al cas del sistema Cu_5H .

Per a la quimisorció on top, el pendent M_1 és quelcom menys de la meitat del valor corresponent al cas d'una càrrega puntual, i la curvatura M_2 és petita; a nivell CI disminueix lleugerament el pendent i augmenta la curvatura: la correlació decreix la ionicitat en un 20% i destaca la neutralitat. En el cas open, la situació és similar, però ara és més iònica que abans.

Taula 7.10. Coeficients (ua) en l'ajust $\mu=M_0 + M_1 (d-d_{eq}) + M_2 (d-d_{eq})^2$ per al Cu_5H (H) i Cu_5 amb una càrrega puntual (c.p.).

Adsorbat			M_0	M_1	M_2
ON TOP	H	HF	-2.505	-0.664	0.076
		CI	-2.217	-0.448	-0.200
	c.p.	HF	-3.603	-1.528	0.052
		CI	-3.613	-1.525	0.045
OPEN	H	HF	0.145	-0.846	0.001
		CI	0.159	-0.641	0.077
	c.p.	HF	-0.502	-1.107	-0.153
		CI	-0.702	-1.107	-0.100

Taula 7.11. Efecte d'un camp elèctric sobre la distància (u.a.) hidrogen-superfície per al Cu_5H (en parèntesi es donen les variacions en la distància respecte a la distància d'equilibri en absència de camp elèctric).

		$E=+0.01$	$E=-0.01$
ON TOP	HF	2.941 (-0.054)	2.995
	CI	3.031 (-0.027)	3.058
OPEN	HF	2.195 (-0.363)	2.558
	CI	2.274 (-0.321)	2.595

L'estudi de l'efecte d'un camp elèctric dona una diferència entre les dues posicions de quimisorció més important. A la Taula 7.11 es mostren els resultats d'aplicar un camp de ± 0.01 u.a. perpendicular a la superfície. Es pot veure que l'efecte és més important en el cas de la quimisorció en open, i també es comprova com la introducció de la correlació electrònica disminueix lleugerament el caràcter iònic però sense afectar als resultats qualitius.

L'altra característica més important versa sobre l'anomenat caràcter local de l'enllaç de quimisorció. Dins de cada ionicitat M_5H , els pesos associats a les diferents ionicitats respecte a H, M i M_4 són repartits de manera ben diferent si la posició de l'hidrogen quimisorbit és mono o tetracoordinada. Aquest fet ha d'implicar necessàriament que la segona capa d'àtoms metàl·lics tingui un paper i una importància diferenciadora segons el punt d'adsorció. Per a la quimisorció en posició on top, el pes de les estructures que resten amb la segona capa neutra (és a dir, la suma dels pesos corresponents a $H^-M^+M_4$, HMM_4 i $H^+M^-M_4$) constitueixen entre el 83% i el 85% del total. Aquest alt percentatge ens permet afirmar que la interacció és local. Si en lloc de projectar els sis orbitals atòmics ns sobre l'espai de valència $1a_1$ $2a_1$ e $3a_1$ $1b_1$, projectem només els orbitals implicats directament en l'enllaç, és a dir, l'orbital s del hidrogen i el s del coure 1, sobre els orbitals $2a_1$ i $3a_1$ (els corresponents a σ_{Cu1-H} i σ^*_{Cu1-H}), podem fer una anàlisi OVB d'aquesta funció CASSCF (2x2), i tractar el sistema com si d'una molècula diatòmica senzilla es tractés. Aquesta anàlisi s'ha realitzat per al sistema $HAgAg_4$. Els resultats :

- $(1a_1)^2(e)^2 s_H^2$: $H^-Ag^+(Ag_4)$ = 34.14%
- $(1a_1)^2(e)^2 s_H^1 s_{Ag1}^1$: $H Ag (Ag_4)$ = 60.17%
- $(1a_1)^2(e)^2 s_{Ag1}^2$: $H^+Ag^-(Ag_4)$ = 5.70%

no són molt diferents dels obtinguts per a la funció CASSCF (6x6), i val a dir que tampoc difereixen gaire (veure Taula 6.6) de la simple molècula AgH a la mateixa distància internuclear (la principal diferència és que allà les dues estructures neutres eren equivalents, mentre que aquí, com era d'esperar, no ho són pas), fets que donen una prova més d'aquest caràcter local.

Per a la quimisorció open, la situació és ben diferent. El pes de les estructures amb el coure de la segona capa neutre (és a dir, la suma dels pesos corresponents a $H^-M_4^+M$, HM_4M i $H^+M_4^-M$) no arriba al 50% per a la descomposició monodeterminantal i just el supera quan s'inclou la correlació electrònica. Per tant, en aquest model, el paper de l'àtom de la segona capa té una gran importància en la interacció adsorbat-superfície.

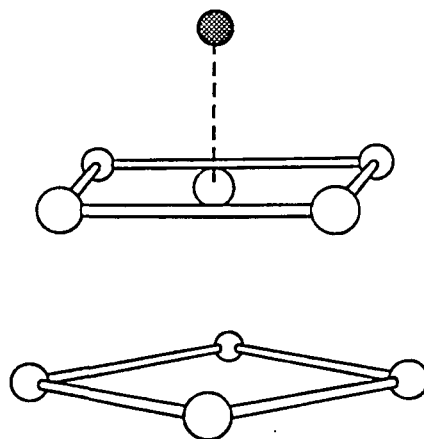


Figura 7.7. Model Cu₉H per a l'estudi de la quimisorció on top.

Com a conseqüència dels resultats precedents, cal pensar en una ampliació diferent del cluster cas que es vulgui estudiar una posició de quimisorció o un altra. Per a la quimisorció on top, seria preferible ampliar el nombre d'àtoms metàl·lics de la primera capa, i emprar un cluster tipus Cu₉ (5:4) (veure Figura 7.7), mentre que per a la quimisorció en open seria millor utilitzar un model de cluster amb tres capes d'àtoms metàl·lics, be mitjançant un cluster M₁₃ (A en la Figura 7.8) o com a mínim un cluster M₉ (B en la Figura 7.8), a efectes de no sobreestimar la transferència de càrrega del M₁ vers al hidrogen, com veiem que esdevé en el reduït model M₅H.

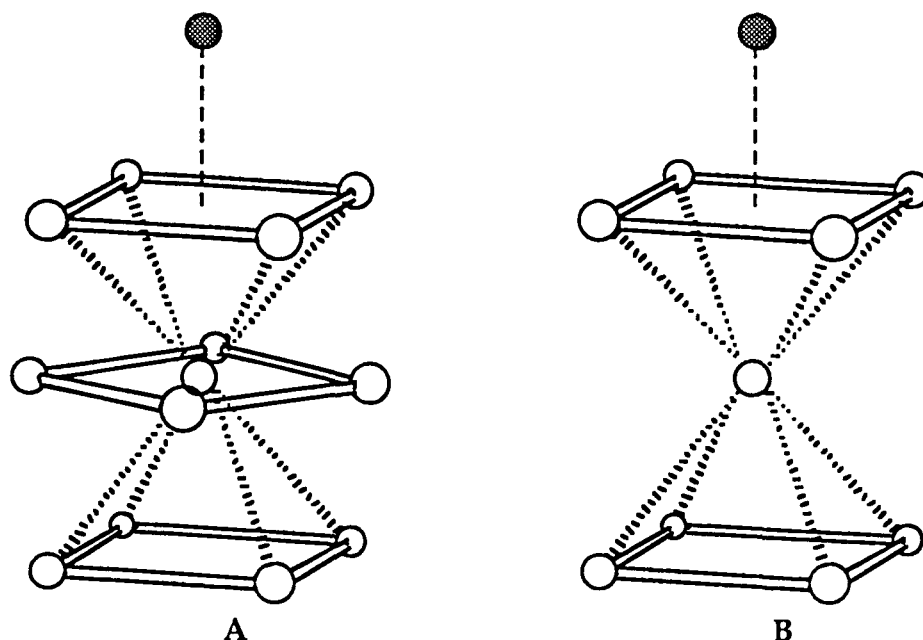


Figura 7.8. Models, Cu₁₃H (A) i Cu₉H (B), per a l'estudi de la quimisorció open.

Abans d'analitzar l'efecte de la correlació dinàmica, examinem quins són els efectes més importants de la correlació no-dinàmica sobre les diferents situacions instantànies. Com es veu examinant els coeficients de les diferents situacions VB més importants (Apèndix B.3 i B.4), s'observa que la correlació trenca les degeneracions imposades per la descripció monodeterminantal. La descripció HF només distingeix les situacions amb un nombre d'electrons diferents en cada fragment, H, M i M_4 (excepte en el cas que el fragment M_4 conté només tres electrons, i és doncs M_4^+ formalment, on a més a més hi distingeix si la multiplicitat en el pla dels quatre metalls és dos o quatre; comparar els coeficients de les estructures 5-6 respecte a la 4, o la 14 vers 15 i 16, tant per a la quimisorció on top com per a la open).

L'augment més significatiu, resultat de la correlació no-dinàmica dels electrons s, és l'espectacular augment de les estructures que podriem anomenar "estrictament neutres" (etiquetades 8 i 9 en els Apèndix B.3 i B.4), que es multipliquen per factors superiors a 3/2. És important assenyalar en aquest punt que aquestes estructures (en total vuit determinants OVB), tenen un pes relativament petit en la funció d'ona; en el millor dels casos, quan s'inclou la correlació interna, representen només un 20% per a la quimisorció on top i un 10% per a la quimisorció open (una dada addicional per afirmar que la interacció en posició on top és més neutra).

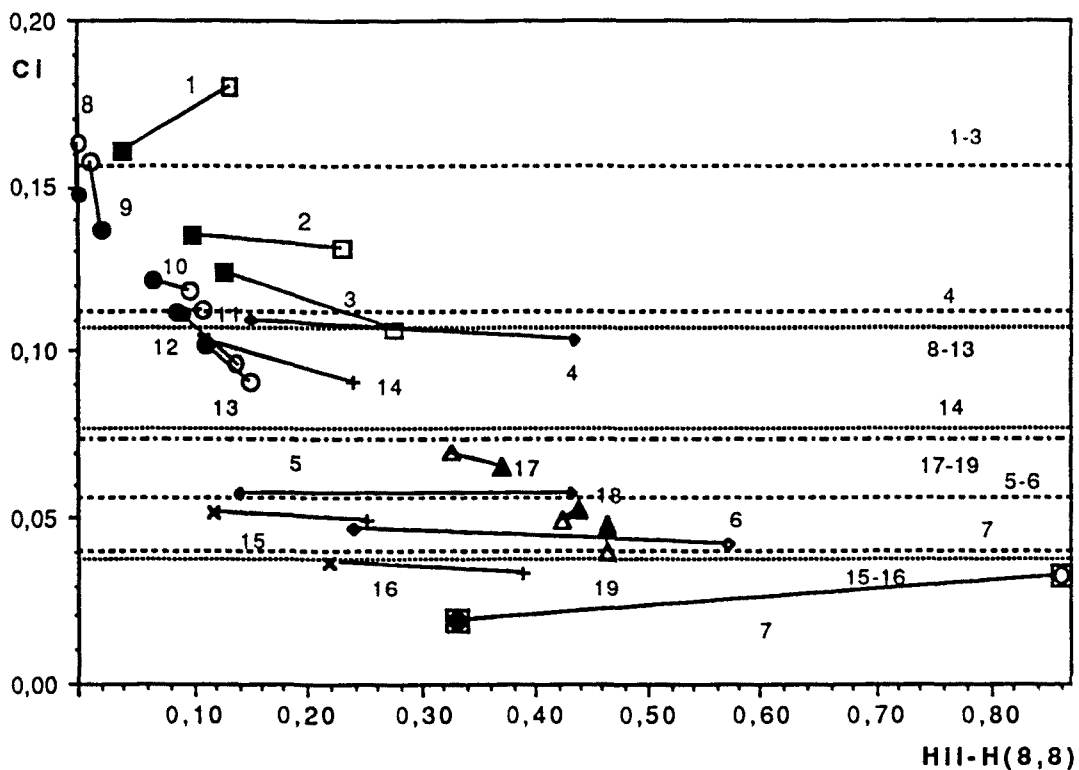
Per altra banda, tots aquells determinants que impliquen dos centres doblement ocupats (2, 3, 6, 7, 16, 18 i 19) disminueixen els seus pesos quan es té en compte la correlació no-dinàmica, mentre que entre les situacions amb un sol centre iònic negatiu unes augmenten i les altres disminueixen. Examinant les diferents situacions com el resultat d'una transferència de càrrega a partir d'un determinant "estrictament neutre", es pot dir en general que aquells determinants que "provenen" de les transferències d'un electró del metall anomenat M_1 al H (F_{MH}), d'un àtom del pla M_4 al M_1 (F_{PM}) o d'un àtom del pla M_4 a un situat al seu costat (F_C) augmenten el seu pes, mentre que aquells que són el resultat d'una transferència monoelectrònica del pla al hidrogen (F_{PH}), entre metalls del pla situats en diagonal (F_d) o del H al M_1 (F_{HM}) redueixen el seu pes.

Finalment, cal fer esment als 117 nous determinants que possibilita la

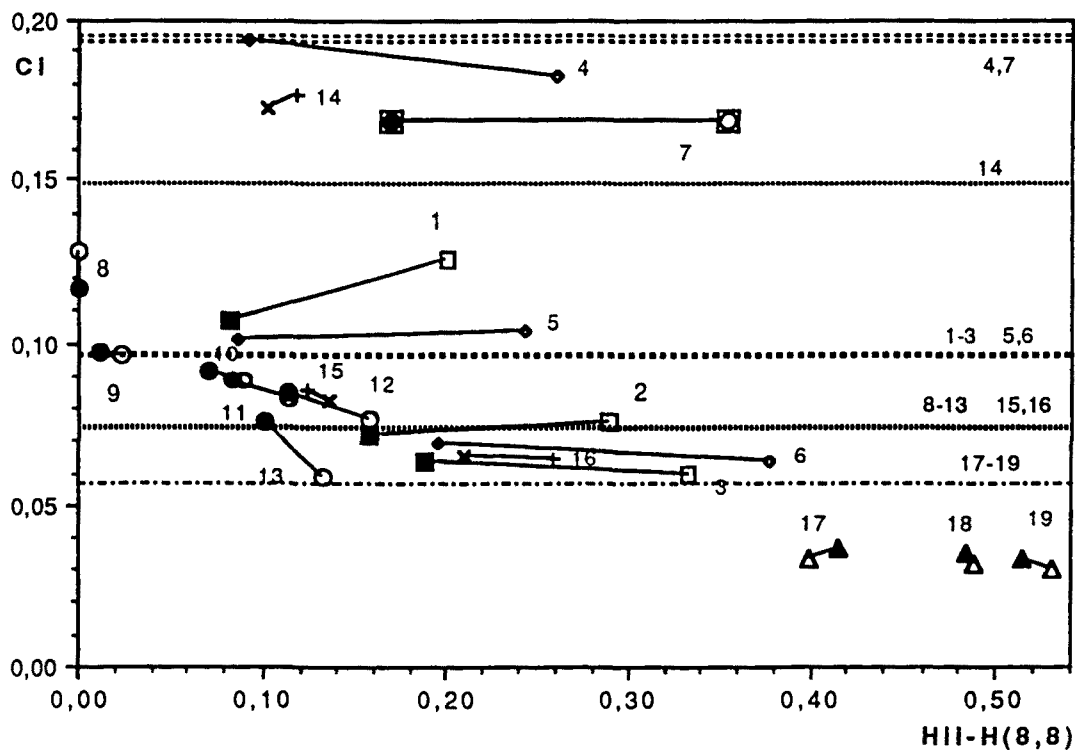
inclusió de la correlació no-dinàmica. En general, corresponen a distribucions electròniques que impliquen electrons paral·lels entre l'àtom d'hidrogen i el metàl·lic M_1 . Per a la quimisorció on top el coeficient més gran d'aquests determinants és 0.0053, sis cops més petit que el coeficient més petit amb coeficient no nul en la funció monodeterminantal ($C(7)=0.0328$). Per a la quimisorció open la contribució d'aquests determinants segueix essent petita, però donat que la distància entre aquests dos àtoms és més gran, fins i tot el coeficient més gran d'aquests determinants (Cu_5H : 0.0316; Ag_5H : 0.0362) pot ser més gran que el coeficient més petit dels determinants "HF" (etiquetat 19, i amb coeficient 0.0306 (Cu) i 0.0289 (Ag)).

L'efecte de la correlació dinàmica sobre l'estat fonamental no és, avancem, molt espectacular. El joc únic d'orbitals de valència per a descriure totes les situacions OVB, mitjançant la "respiració orbitalica", s'adapta en cada situació instantànea i com a conseqüència reajusta la probabilitat associada a cada situació front les altres.

Començarem per analitzar l'efecte de la correlació dinàmica sobre les energies efectives dels determinants. La Figura 7.9 dóna la variació de les energies efectives respecte al determinant "estrictament neutre" amb coeficient OVB més gran (etiquetat 8) front els coeficients, tant abans (símbols blancs o creus) com després (símbols negres o x) de l'abillament de la matriu H_{ij} . En aquestes figures, a més a més, s'han representat línies horitzontals que indiquen el coeficient de la lectura OVB de la funció monodeterminantal CASSCF (guió per a les estructures HM_5 , punts per a $H^-M_5^+$, i guió-punt per a les $H^+M_5^-$). En general, la diferència d'energia vers aquest determinant, amb un electró per centre, disminueix, la qual cosa indica que la relació c_1/c_8 augmenta quan s'inclou la correlació dinàmica, i creixerà doncs una mica el contingut iònic de la funció. A grans trets (i només a grans trets), la representació de la Figura 7.9.A recorda la distribució trobada per al N_2 (Figura 5.2.3), mentre que la Figura 7.9.B per a la quimisorció open s'assembla més a la donada per als sistemes heteronuclears com el monòxid de carboni (Figura 6.3.7); extrapol·lant podriem dir que aquesta semblança aporta una dada més per a considerar la quimisorció en posició open més iònica que la quimisorció en on top.



A



B

Figura 7.9. Variació de les energies efectives (abans i després d'abillar), respecte al determinant etiquetat 8 en els Apèndixs B.3 i B.4, front el coeficient (OVb o DOVB) per a la quimisorció on top (A) i open (B) per al Cu_3H . (Veure text).

Com en els casos precedents, la variació en les energies efectives no està deslligada de la variació dels elements no diagonals de la matriu CASCI.

Donat el gran nombre de possibles interconnexions entre els determinants, resumirem aquí les característiques més importants. Per a la quimisorció on top, emprant la notació utilitzada uns paràgrafs més amunt, s'observa que la variació dels acoblaments entre determinants associats a una transferència monoelectrònica segueix la sèrie:

$$F_{M \rightarrow H} > F_{M \rightarrow P} > F_c > F_{H \rightarrow P} > F_d$$

(0.21-0.15) (0.09-0.05) (0.06-0.05) (≈0.01) (<0.009)

(en parèntesi és dona l'interval aproximat en quant als valors numèrics) en la que cal destacar que, lògicament, les transferències de càrrega més importants impliquen els àtoms directament lligats a l'enllaç d'adsorció. L'efecte de la correlació dinàmica passa precisament per la reducció d'aquesta integral (tot i que continuen essent les de magnitud més gran), per capgirar l'ordre d'ordenació entre F_c i F_{MP} , i per la reducció de totes aquestes integrals de manera que:

$$F_{M \rightarrow H} > F_c > F_{M \rightarrow P} > F_{H \rightarrow P} > F_d$$

(0,08-0,13) (0.05-0.07) (0.04-0.05) (≈0.008) (<0.007)

(adonar-se que per a les integrals F_{MH} s'ha invertit l'ordre de l'interval, amb el que es vol indicar que aquelles integrals amb valors iguals o superior a 0.20 són les que més es modifiquen per la correlació dinàmica, i són les que corresponen a situacions en les que l'hidrogen és ocupat en els dos determinants implicats en l'acoblament).

Per a la quimisorció en open, abans de l'abillament tenim:

$$F_{M \rightarrow H} > F_{P \rightarrow M} > F_{P \rightarrow H} > F_c > F_d \approx F_{H \rightarrow M}$$

(0.13-0.12) (0.12-0.10) (0.09-0.06) (≤0.04) (≤0.03)

i després:

$$F_{P \rightarrow M} \approx F_{P \rightarrow H} \approx F_{M \rightarrow H} > F_c > F_d \approx F_{H \rightarrow M}$$

(≈0.06) (≈0.05) (≈0.02)

Excepte en el cas de transferències de càrrega entre àtoms veïns del pla (F_C), que augmenta amb la inclusió de la correlació dinàmica, les transferències de càrrega disminueixen com a conseqüència de vestir la matriu H_{ij} . Cal ressaltar que la correlació tendeix a igualar el valor de les integrals en la direcció perpendicular al pla de la "superfície", i considerar que la transferència de càrrega entre l'àtom representant de la segona capa metàl·lica i el adsorbat (F_{MH}) té una magnitud considerable, la qual cosa dóna un nou suport a la participació d'aquest en la interacció, i per tant la necessitat d'ampliar aquest model per a considerar l'entorn "real" de l'àtom i així ponderar adequadament la seva relació vers l'adsorbat.

Les integrals de bescanvi, que com en tot sistema amb un orbital actiu per centre són per definició bicèntriques, són molt més petites que les anteriors integrals de transferència de càrrega. L'efecte de la correlació dinàmica és apropar els valors d'aquestes integrals cap al valor asimptòtic i discriminar entre les integrals $K[a(\alpha)b(\beta) \rightarrow b(\alpha)a(\beta)]$ i $K[a(\alpha)a(\beta) \rightarrow b(\alpha)b(\beta)]$ que eren iguals a ordre zero de pertorbació.

La diagonalització de la matriu CAS abillada modifica en alguna extensió la funció d'ona corresponent a l'estat fonamental. Les variacions, com en el cas dels sistemes diatòmics que impliquen els mateix tipus d'àtoms, no són molt importants (com es pot veure examinant els resultats DOVB en les Taules 7.8 i 7.9 i també en els Apèndix B.3 i B.4), més aviat constitueixen petites variacions per a suavitzar els contrastos imposats per a la correlació de valència per a paliar les democràcies dins de cada ionicitat inherents a la descripció monodeterminantal.

Com venim fent en els sistemes polieletrònics, els efectes generals de la correlació electrònica es poden examinar a la vista del valor mig del nombre d'electrons per àtom i la seva fluctuació. Les Taules 7.10 i 7.11 donen els resultats per Cu_5H i Ag_5H , respectivament. En primer lloc és estrictament general el fet de que els valors màxims de les fluctuacions corresponen a la descripció monodeterminantal. La correlació no-dinàmica disminueix sempre la fluctuació del nombre d'electrons per àtom. La correlació dinàmica dels electrons actius augmenta la fluctuació per a cada àtom en la descripció on top, mantenint-la però més propera al valor OVB que al HF. Per a la quimisorció en

posició open, la correlació dinàmica augmenta la fluctuació de l'àtom més electronegatiu, l'hidrogen, mentre que disminueix la fluctuació per al coure de la segona capa (però cal adonar-se que precisament aquest augment està lligat a un augment de la càrrega neta vers al valor HF). Els resultats en quant al valor mig indiquen novament que la quimisorció on top [$\approx H(-0.3) M(+0.2) M_4(+0.1)$] es pot considerar com una interacció menys iònica que la open [$\approx H(-0.5) M_4(+0.7) M(-0.2)$], dins les limitacions d'aquest model reduït.

Finalment, per a aquests sistemes s'han estudiat les funcions CASCI (6x6) i les corresponents funcions abillades, així com les funcions CASCI (6x6) per a la descripció amb pseudopotencials a onze electrons en els àtoms metàl·lics (on s'ha fet també un estudi en la regió propera a la distància d'equilibri). Donat que els resultats donen una descripció extremadament similar a la donada per a les funcions CASSCF hem optat per omitir els resultats, si bé quedi constància de la utilitat de les funcions CASCI (molt més econòmiques), com a un mínim, per a la identificació de les ionicitats associades a la interacció.

Taula 7.12. Valor mig i fluctuació de l'operador nombre d'electrons per al Cu_5H , per a cada tipus d'àtom (H, Cu_1 , Cu_p) i per al fragment Cu_4 , a diferents nivells de correlació (HF, OVb I DOVB).

ON TOP								
Ψ	$\langle H \rangle$	$\langle Cu_1 \rangle$	$\langle Cu_p \rangle$	$\langle Cu_4 \rangle$	Δn_H	Δn_{Cu1}	Δn_{Cu_p}	Δn_{Cu4}
HF	1.406	0.754	0.960	3.840	0.418	0.470	0.374	0.147
OVb	1.356	0.799	0.961	3.845	0.320	0.385	0.295	0.140
DOVB	1.355	0.814	0.957	3.830	0.326	0.401	0.330	0.144
OPEN								
Ψ	$\langle H \rangle$	$\langle Cu_1 \rangle$	$\langle Cu_p \rangle$	$\langle Cu_4 \rangle$	Δn_H	Δn_{Cu1}	Δn_{Cu_p}	Δn_{Cu4}
HF	1.547	1.232	0.805	3.221	0.350	0.473	0.356	0.476
OVb	1.477	1.219	0.826	3.304	0.285	0.431	0.296	0.452
DOVB	1.470	1.236	0.823	3.294	0.290	0.393	0.312	0.441

Taula 7.13. Valor mig i fluctuació de l'operador nombre d'electrons per al Ag_5H , per a cada tipus d'àtom (H, Ag_1 , Ag_p) i per al fragment Ag_4 , a diferents nivells de correlació (HF, OVB I DOVB).

ON TOP								
Ψ	$\langle \text{H} \rangle$	$\langle \text{Ag}_1 \rangle$	$\langle \text{Ag}_p \rangle$	$\langle \text{Ag}_4 \rangle$	Δn_{H}	Δn_{Ag_1}	Δn_{Ag_p}	Δn_{Ag_4}
HF	1.361	0.799	0.960	3.840	0.435	0.480	0.374	0.147
OVB	1.306	0.846	0.961	3.848	0.312	0.373	0.288	0.137
DOVB	1.306	0.862	0.958	3.832	0.319	0.387	0.321	0.143
OPEN								
Ψ	$\langle \text{H} \rangle$	$\langle \text{Ag}_1 \rangle$	$\langle \text{Ag}_p \rangle$	$\langle \text{Ag}_4 \rangle$	Δn_{H}	Δn_{Ag_1}	Δn_{Ag_p}	Δn_{Ag_4}
HF	1.538	1.222	0.810	3.240	0.355	0.475	0.357	0.471
OVB	1.440	1.217	0.835	3.343	0.279	0.422	0.293	0.443
DOVB	1.437	1.230	0.833	3.332	0.282	0.386	0.312	0.431

7.3. QUIMISORCIÓ D'OXIGEN.

De la mateixa manera que per a la quimisorció d'hidrogen, la quimisorció d'oxigen sobre la superfície (100) de coure s'ha estudiat mitjançant un model reduït: utilitzant el sistema Cu_5O , que ha estat objecte d'atenció en diversos treballs [317,319,323,327-331].

Donat que l'evidència experimental [316] sembla indicar que la posició de l'oxigen sobre la superfície és tetracoordinada, s'ha estudiat només la quimisorció en posició open (veure Figura 7.6).

Com a estudi preliminar, s'ha utilitzat l'aproximació de pseudopotencials a un electró per als àtoms de coure. Per a l'oxigen s'ha optat per una base de qualitat doble- ζ , (441/221), essent els electrons 1s descrits per un pseudopotencial [284]. Aquest tractament ja ha estat utilitzat [319] tot i que per descriure correctament el sistema des del punt de vista energètic cal afegir els efectes de polarització del cor, que en [319] s'han tractat d'una forma aproximada. La distància de l'àtom d'oxigen a la superfície s'ha mantingut fixa a 0.95 Å, resultat de l'optimització a nivell CIPSI amb aquesta base (aquest petit valor de la distància adsorbat-superfície està d'acord amb les darreres dades experimentals que indiquen que la quimisorció implica una reconstrucció de les primeres capes de la superfície metàl·lica, que aquí no considerarem).

La configuració electrònica de l'àtom d'oxigen és $1s^2 2s^2 2p^4$, que correspon a un estat ${}^3P_g; {}^3A_2 + {}^3E$ dins els grup puntual C_{4v} del nostre sistema amb les configuracions $p_x^1 p_y^1 p_z^2$ (3A_2) o bé $p_x^2 p_y^1 p_z^1$ (3E). Els estat que provenen del 2E del cluster són ${}^4A_2, {}^2A_1, {}^2B_1, {}^2B_2$ o 2E i 4E , essent els estats 4A_2 i 2E els que presenten interaccions enllaçants més grans. Si considerem l'estat 4A_2 del cluster tenim estats de simetria A_1 o E amb multiplicitat 2, 4 6. Els estats més estudiats [327] són els ${}^2E, {}^4A_2$ i 2A_1 . A nivell SCF, l'estat fonamental correspon

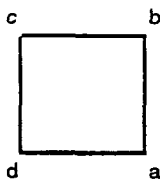
a un 4A_2 [327], mentre que en incloure la correlació electrònica és l'estat 2E el que esdevé el fonamental. És aquest estat el que estudiarem.

L'orbital 2s de l'oxigen és molt localitzat ja en la base d'orbitals moleculars adaptats a la simetria, i per tant s'ha considerat inactiu. Així doncs, en l'espai CAS s'inclouen els cinc electrons i els cinc orbitals actius del cluster metàl·lic, i tres orbitals i quatre electrons actius per a l'àtom d'oxigen. Per tant, tindrem un espai CAS de nou electrons i vuit orbitals actius, (9x8), d'un total d'onze electrons i 38 funcions de base. L'obtenció del millor conjunt d'orbitals de valència, l'optimitzat variacionalment, requereix quasi 1000 determinants tot i treballant amb orbitals adaptats a la simetria, fet que requeria una nova ampliació de les dimensions del programa MCSCF. Donat que l'algorisme MCSCF de per sí ja era prou lent, i en vista als resultats obtinguts en d'altres sistemes per a la funció CASCI, es va desestimar la funció CASSCF i es va optar per utilitzar una funció CASCI (9x8) per definir l'espai de valència (els orbitals naturals es van construir a partir de la diagonalització de la matriu densitat mitjana de les dues components del 2E) i realitzar l'anàlisi OVB de l'estat fonamental.

Per altra banda, la traducció a una base d'orbitals localitzats implica, per a aquest sistema, un nombre de l'ordre dels 4000 determinants OVB. Aquest ha estat el motiu pel que no s'ha abillat la matriu CASCI per la correlació dinàmica. Tampoc ha estat possible fer, com en el cas del monòxid de carboni (10x8), el vestiment de la funció d'ona OVB-HF, ja que aquesta, tot i implicar un nombre més reduït de determinants OVB (1704), encara era massa gran (en l'expansió OVB, els determinants amb coeficient no nul per a la funció Hartree-Fock representen un 99.8% del total).

Establirem, abans de continuar, la nomenclatura que es seguirà per nombrar les diferents parts del sistema. Utilitzarem:

- CAPA 1: • Cu_4 : per a referir-nos al conjunt dels quatre àtoms que la componen.
- Cu_p : per a designar a un àtom qualsevol.
- a, b, c, d: per a designar un àtom concret tal que :



- **CAPA 2** : • Cu_5 : per a designar l'únic àtom d'aquesta segona capa.
- **ADSORBAT** : • O : al conjunt dels tres namos (x,y,z) de l'oxigen.
 - z : Namo $2p_z(\text{O})$, perpendicular a la superfície.
 - x : Namo $2p_x(\text{O})$, paral.lel a la superfície.
 - π : al conjunt dels namos $2p_x$ i $2p_y$ de l'oxigen.

A la Taula 7.14 es donen els pesos per ionicitat per a les diferents capes en la direcció perpendicular a la superfície, tant per a la funció monodeterminantal com per a la CASCI. Examinen en primer lloc quina és la ionicitat relativa de l'adsorbat vers al cluster en la descripció HF i en la correlacionada.

La interacció de l'oxigen amb el Cu_5 és ben lluny de ser neutra, doncs les estructures neutres tan sols pesen un 13%. Predominen les estructures en les que l'oxigen està carregat negativament, i entre elles les que corresponen a $\text{O}^{-2}\text{Cu}_5^{+2}$. La correlació no-dinàmica augmenta el pes de les estructures O^{-} (multiplicant-les per un factor 1.4) i disminueix el pes de totes les altres ionicitats (factors 0.75 per $\text{O}^{-2}\text{Cu}_5^{+2}$, 0.62 per OCu_5 i 0.15 per $\text{O}^{+}\text{Cu}_5^{-}$). Respecte al que hem vist fins al moment, l'efecte de la correlació de valència és un tant especial, si bé no essencialment diferent. Ho explicarem. Especial perquè, per primer cop en els sistemes que hem analitzat, la correlació electrònica en l'espai actiu redueix el pes de les estructures neutres. Similar perquè l'efecte global és la disminució de la ionicitat del sistema.

A la Taula 7.15 es donen els coeficients VB per a les funcions HF i la CASCI. S'han seleccionat aquelles situacions instantànies en les que el coeficient VB era superior a 0.05 després d'incloure la correlació electrònica dels electrons actius (o un coeficient superior a 0.06 en l'expansió HF). El conjunt d'aquests determinants, tenint en compte el nombre d'estructures equivalents, representen més del 90% per a la funció OVB i més del 85% per a la funció

monodeterminantal, tot i que només impliquen part de les situacions O^{-2} (1-12) i O^{-} (13-39). Per una banda, s'observen les poques diferències que és capaç d'establir la funció HF, i per l'altra com, en general, la correlació de valència tendeix a disminuir el pes de les estructures O^{-2} i augmentar els pes de les O^{-} .

Examinem ara com varien els pesos per ionicitat en el Cu_4 . Destaca l'augment de les estructures Cu_4^+ així com el de les estructures neutres, mentre que totes les altres ionicitats disminueixen per l'efecte de la correlació interna. No obstant, la correlació no-dinàmica no canvia la jerarquia, en aquests termes, existent en la funció d'ona HF.

Fragment	Ionicitat	HF	CI	n
O	$O^{-2}Cu_5^{+2}$	44.55	33.35	6
	$O^{-}Cu_5^{+}$	41.34	58.47	5
	OCu_5	12.79	7.98	4
	$O^{+}Cu_5^{-}$	1.32	0.20	3
Cu_4	Cu_4^{-2}	0.39	0.06	6
	Cu_4^{-}	4.46	2.59	5
	Cu_4	18.93	21.47	4
	Cu_4^{+}	36.42	42.13	3
	Cu_4^{+2}	30.61	27.30	2
	Cu_4^{+3}	0.18	6.44	1
Cu_5	Cu_5^{-}	20.63	16.49	2
	Cu_5	49.58	55.40	1
	Cu_5^{+}	29.79	28.11	0

Taula 7.14. Pesos per ionicitat per a les diferents capes perpendiculars a la superfície, abans (HF) i després (CI) d'incloure la correlació no-dinàmica, per a l'estat 2E del Cu_5O ($d=0.95\text{\AA}$). n indica el nombre d'electrons actius en el fragment.

Taula 7.15. Coeficients per alguns determinants OVb (etiquetats amb lbl) per a la funció HF i la CASCI. Els determinants es donen mitjançant les ocupacions de cada NAMO: un 0 indica un orbital buit; un 2 un orbital amb dos electrons; un 1 indica un orbital atòmic monoocupat, essent 1 per a un electró alfa i -1 per a un electró beta.

lbl	HF	CI	O			Cu ₄				Cu ₅
			z	x	y	a	b	c	d	
1	0.2143	0.1793	2	2	2	1	0	0	0	2
2	0.2350	0.2348	2	2	2	1	0	1	0	-1
3	0.1175	0.1174	2	2	2	1	0	-1	0	1
4	0.1175	0.1111	2	2	2	1	-1	0	0	1
5	0.1175	0.1013	2	2	2	1	1	0	0	-1
6	0.1175	0.0629	2	2	2	2	0	0	0	1
7	0.1288	0.1151	2	2	2	1	-1	1	0	0
8	0.0644	0.0876	2	2	2	1	-1	0	1	0
9	0.1288	0.0785	2	2	2	2	0	1	0	0
10	0.0644	0.0604	2	2	2	1	0	-1	1	0
11	0.0644	0.0274	2	2	2	2	0	0	1	0
12	0.0644	0.0127	2	2	2	0	2	1	0	0
13	0.0842	0.0916	2	2	-1	1	0	0	1	2
14	0.0842	0.0880	2	2	1	1	0	0	-1	2
15	0.0842	0.0852	2	2	1	0	1	0	-1	2
16	0.0842	0.0663	2	2	1	0	2	0	0	2
17	0.0924	0.1361	2	2	-1	1	1	1	0	-1
18	0.0924	0.1349	2	2	1	1	-1	0	-1	1
19	0.0924	0.1312	2	2	1	1	-1	1	0	-1
20	0.0924	0.1006	2	2	1	0	2	0	1	-1
21	0.0924	0.0898	2	2	1	0	2	0	-1	1
22	0.0462	0.0706	2	2	-1	1	-1	0	1	1
23	0.0462	0.0682	2	2	1	-1	1	1	0	1
24	0.0462	0.0655	2	2	1	-1	0	1	-1	1
25	0.0462	0.0653	2	2	1	1	-1	0	1	-1
26	0.0462	0.0586	2	2	1	-1	-1	0	1	1
27	0.0462	0.0580	2	2	1	1	1	0	-1	-1
28	0.1013	0.1610	2	2	1	1	-1	1	-1	0
29	0.1013	0.0860	2	2	1	0	2	0	2	0
30	0.0506	0.0840	2	2	-1	1	1	-1	1	0
31	0.0506	0.0592	2	2	-1	1	2	0	1	0
32	0.0506	0.0587	2	2	1	0	2	1	-1	0
33	0.0506	0.0554	2	2	1	0	2	-1	1	0
34	0.0506	0.0545	2	2	-1	1	2	1	0	0
35	0.0253	0.0527	2	2	1	1	1	-1	-1	0
36	0.0506	0.0526	2	2	-1	2	1	1	0	0
37	0.0506	0.0513	2	2	1	2	0	1	-1	0
38	0.0506	0.0489	2	2	1	1	2	0	-1	0
39	0.0506	0.0401	2	2	-1	2	1	0	1	0

L'àtom de la segona capa és molt més neutre que no pas els de la primera capa, com ho demostra el fet que les estructures $(OCu_4)Cu_5$ tinguin un pes en torn al 50%. La correlació interna augmenta en un 12% el pes de les estructures amb un electró en aquest àtom; augment degut bàsicament a l'augment quasi general de les estructures $O^-Cu_4^+Cu_5$ (veure especialment la variació en el coeficient de les estructures etiquetades 17-19 en la Taula 7.15), i a la forta reducció de les estructures amb dos electrons en aquest centre (especialment de l'estructura etiquetada 1, que correspon a una situació $O^{-2}(Cu_4)^+3Cu_5^-$).

Com acabem de veure, la correlació electrònica introdueix variacions en la ionicitat dels fragments que no són més que el reflexe de la jerarquia que aquella introdueix en la distribució dels electrons per centre. Un efecte habitual introduït per la correlació interna és la disminució del coeficient de les situacions amb dos electrons per centre. Per al sistema Cu_5O no és diferent, si tenim en compte que per les pròpies característiques del sistema (que determinen com a mínim dues parelles d'orbitals doblement ocupats en l'àtom d'oxigen per a que el coeficient OVB associat tingui un pes rellevant). Per un cantó en destaca la disminució de totes les estructures amb quatre parelles d'electrons (les estructures 1, 6, 9, 11, 12 i, 16 i 29), i per l'altre l'augment de les estructures amb només dues parelles d'electrons mantinguts junts en el mateix orbital (17-27 i 28,30 i 35). En aquest sistema també es pot observar com la correlació no-dinàmica tendeix en general a mantenir els centres monocupats tant allunyats com sigui possible, especialment si s'observa la distribució electrònica en el pla Cu_4 , preferint aquelles situacions en les que els electrons estan disposats en vèrtex oposats (2 i 3) sobre les que contenen dos electrons en àtoms un al costat de l'altre (4 i 5), especialment en el cas que siguin del mateix spin.

Com ja és costum, podem quantificar l'efecte de la correlació electrònica examinant el valor mig i la fluctuació del nombre d'electrons per fragment (O), per àtom (O, p i s) i per NAMO (x,z) , que es donen en la Taula 7.16. La correlació electrònica tendeix a disminuir la ionicitat de l'àtom d'oxigen i de l'anomenat Cu_y , i a augmentar una mica en conseqüència el nombre mig d'electrons en els àtoms de la segona capa. Les variacions són però molt petites i ens permeten afirmar que si un enllaç és molt idèntic en una descripció monodeterminantal, aquesta descripció no canviarà pels efectes de la correlació. L'efecte més

important de la correlació no-dinàmica segueix essent la disminució de la fluctuació del nombre d'electrons per àtom (especialment la del més electronegatiu, que es redueix en quasi el 35%). El valor mig i la fluctuació del nombre d'electrons per al NAMO $2p_z(O)$ ens indiquen clarament que aquest es pot considerar com a un parell lliure en el sistema, indicant que per a posteriors estudis es podria mantenir inactiu, com l'orbitals $2s(O)$, en l'expansió CAS, per tal de reduir l'extraordinària dimensió d'aquest espai i facilitar tant el càlcul com l'anàlisi posterior. Per als NAMOs de l'oxigen tipus π , s'observa un lleuger augment del seu valor mig i una reducció del 15% en la fluctuació.

Taula 7.16. Valor mig i fluctuació de l'operador nombre d'electrons actius per àtom (O, p= Cu_p , $Cu_s=s$) i per NAMO (z, x(y)).

	$\langle O \rangle$	$\langle p \rangle$	$\langle s \rangle$	$\langle z \rangle$	$\langle x \rangle$
HF	5.291	0.700	0.884	2.000	1.628
CI	5.250	0.717	0.908	1.993	1.646
	Δn_O	Δn_p	Δn_s	Δn_z	Δn_x
HF	0.542	0.259	0.496	0.001	0.271
CI	0.359	0.209	0.432	0.007	0.234

Aquests resultats estan en perfecte acord amb els obtinguts en un treball anterior [317] que utilitzava la tècnica de projecció d'orbitals [303], metodologia que proporciona una mesura de l'ocupació dels orbitals en el supersistema. Així s'obté una ocupació de 1.91 per a l'orbital $2p_z$ de l'oxigen i de 1.82 per als $2p_x$ i $2p_y$. En aquest treball també es van obtenir els límits per a la ionicitat de l'oxigen (-q): $1.33 < q < 1.55$, en clara concordància amb els nostres resultats, que portava a definir la interacció adsorbat-cluster com fortament iònica amb una significant contribució "covalent", en particular per a l'enllaç π .

Finalment, podem comparar la polarització de les diferents capes en la

quimisorció en posició open cas que l'adsorbat sigui oxigen o hidrogen. Prenent un valor aproximat per a la població o càrrega per capa, com s'ha fet en la Figura 7.10, es pot veure la major ionicitat de l'enllaç quan implica àtoms d'oxigen quimisorbits, i mostrar com de diferent en resulta afectat l'àtom de la segona capa, que en el cas de la quimisorció d'hidrogen té caràcter Cu^- mentre que en presència d'un adsorbat més electronegatiu es polaritza en el mateix sentit que els àtoms directament lligats a l'enllaç, i permet així explicar que la distància de l'adsorbat a la superfície sigui més petita en el cas de l'oxigen que en el cas del hidrogen.

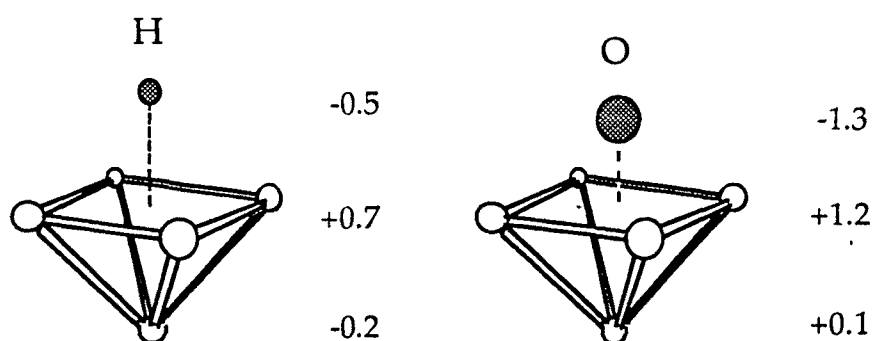


Figura 7.10. Esquema comparatiu de la polarització per capes en la quimisorció en posició open per al Cu_5H ($^3\text{A}_2$) i Cu_5O (^2E).

Vists els resultat, poden concloure que l'anàlisi OVB aporta una nova tècnica per a examinar la ionicitat en sistemes de quimisorció, i que caldria afegir a les ja esmentades com a una metodologia standard en l'anàlisi d'aquests sistemes.

També en aquest cas s'han estudiat les corbes de moment dipolar i l'efecte d'un camp elèctric, tant a nivell SCF com CI [317]. Així, la corba de moment dipolar dóna un pendent de -0.913 a nivell SCF i -0.77 a nivell CI (electrons s), amb un terme quadràtic de -0.327 i -0.265 respectivament, el que indica un enllaç molt iònic, amb una disminució d'aquest caràcter quan s'inclou la correlació electrònica.

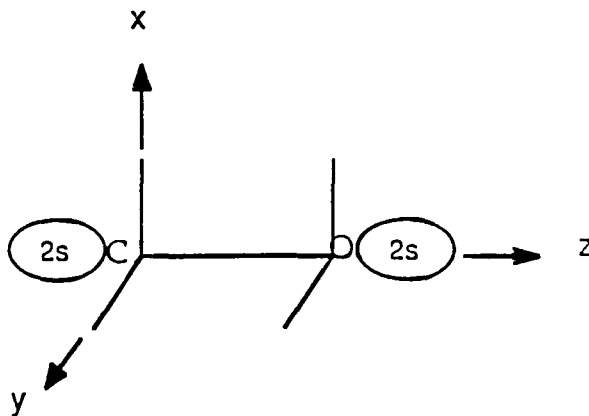
CAPÍTOL 8

APÈNDIXS

APÈNDIX A

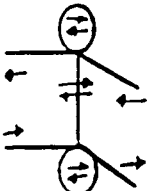
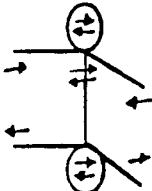
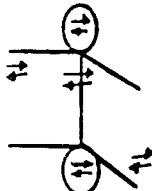
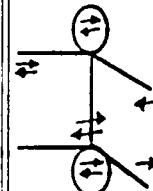
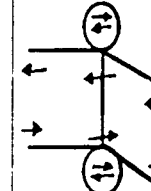
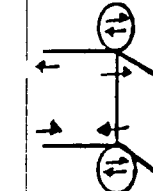
COEFICIENTS OVB PER AL CO

- **LBL** : Etiqueta de referència per a cada tipus de determinat OVB.
- **IQ(O)**: Ionicitat associada al determinant, referida a l'oxigen.
- n_i : Nombre de determinants per a cada tipus d'estructura OVB.
- Per a la definició dels noms de les funcions veure pags. 253-254.
- Per a les figures associades a cada estructura OVB considerar l'esquema següent:



LBL	IQ(O)	n _i	HF10	OVB10HF	DCAŞOVB10HF	DDOVB10HF	OVB10	DOVB10	HF6	OVB6	DDOVB6	DOVB6
1	-2	1	0.2244	0.1225	0.1237	0.1244	0.1232	0.1324	0.3525	0.2119	0.2114	0.2443
2	-1	2	0.1497	0.1269	0.1278	0.1284	0.1275	0.1326	0.2526	0.2038	0.2049	0.2165
3	-1	4	0.1329	0.1404	0.1404	0.1401	0.1399	0.1441	0.2142	0.2310	0.2308	0.2362
4	0	1	0.0999	0.0912	0.0929	0.0951	0.0919	0.0947	0.1810	0.1559	0.1588	0.1623
5	0	4	0.0887	0.1132	0.1126	0.1119	0.1125	0.1119	0.1535	0.1861	0.1844	0.1810
6	0	4	0.0887	0.1078	0.1081	0.1082	0.1075	0.1078	0.1535	0.1765	0.1772	0.1743

I.BL IQ(O) n_i

	HF10	OVB10HF	DCASOVB10HF	DDOVB10HF	OVB10	DOVB10	HF6	OVB6	DDOVB6	DOVB6			
	7	0	2	0.0787	0.1136	0.1121	0.1110	0.1114	0.1100	0.1301	0.1779	0.1788	0.1781
	8	0	2	0.0787	0.1032	0.1030	0.1028	0.1023	0.1010	0.1301	0.1636	0.1634	0.1563
	9	0	2	0.0787	0.0887	0.0908	0.0923	0.0899	0.0884	0.1301	0.1406	0.1418	0.1359
	10	1	4	0.0592	0.0558	0.0559	0.0559	0.0556	0.0579	0.1099	0.1089	0.1095	0.1086
	11	1	2	0.0525	0.0681	0.0669	0.0660	0.0667	0.0672	0.0932	0.1170	0.1150	0.1103
	12	1	2	0.0525	0.0617	0.0613	0.0609	0.0607	0.0617	0.0932	0.1053	0.1060	0.1019

LBL	IQ(O)	n _i	HF10	OVB10HF	DCASOVB10HF	DDOVB10HF	OVB10	DOVB10	HF6	OVB6	DDOVB6	DOVB6
13	1	4	0.0525	0.0590	0.0588	0.0586	0.0585	0.0589	0.0932	0.1021	0.1011	0.0975
14	1	4	0.0525	0.0507	0.0515	0.0517	0.0512	0.0508	0.0932	0.0876	0.0878	0.0844
15	1	4	0.0466	0.0457	0.0461	0.0462	0.0456	0.0443	0.0790	0.0702	0.0710	0.0667
16	2	2	0.0351	0.0212	0.0209	0.0207	0.0208	0.0232	0.0668	0.0511	0.0509	0.0511
17	2	2	0.0351	0.0194	0.0192	0.0191	0.0192	0.0210	0.0668	0.0470	0.0467	0.0469
18	2	2	0.0351	0.0166	0.0171	0.0173	0.0169	0.0180	0.0668	0.0405	0.0407	0.0406

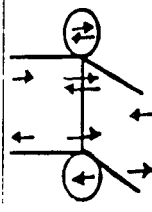
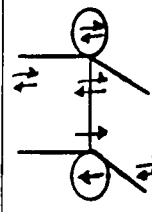
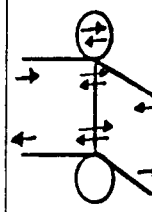
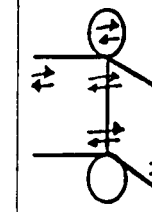
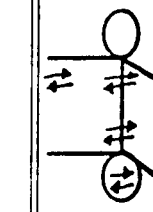
LBL	IQ(O)	n _i	HF10	OVB10HF	DCASOVB10HF	DDOVB10HF	OVB10	DOVB10	HF6	OVB6	DDOVB6	DOVB6
19	2	4	0.0311	0.0186	0.0186	0.0185	0.0185	0.0184	0.0566	0.0350	0.0349	0.0336
20	2	4	0.0311	0.0178	0.0177	0.0176	0.0176	0.0175	0.0566	0.0333	0.0335	0.0322
21	2	1	0.0273	0.0128	0.0132	0.0133	0.0130	0.0119	0.0480	0.0199	0.0203	0.0186
22	3	4	0.0208	0.0032	0.0033	0.0033	0.0032	0.0032	0.0466	0.0117	0.0118	0.0117
23	3	2	0.0184	0.0032	0.0032	0.0032	0.0032	0.0025	0.0344	0.0073	0.0074	0.0067
24	4	1	0.0123	0.0001	0.0001	0.0002	0.0001	0.0002	0.0246	0.0018	0.0018	0.0014

LBL	IQ(O)	n _i	HF10	OVB10HF	DCASOVB10HF	DDOVB10HF	OVB10HF	DOVB10	HF6	OVB6	DDOVB6	DOVB6
25	-2	2	0.1581	0.0997	0.0996	0.0997	0.0989	0.1108				
26	-2	1	0.1114	0.0746	0.0745	0.0747	0.0739	0.0766				
27	-1	2	0.1587	0.1064	0.1062	0.1058	0.1061	0.1129				
28	-1	2	0.1118	0.0801	0.0801	0.0806	0.0795	0.0795				
29	-1	2	0.1055	0.0935	0.0935	0.0941	0.0928	0.0953				
30	-1	4	0.0936	0.1046	0.1038	0.1035	0.1031	0.1069				

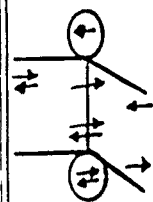
LBL IQ(O) n_i HF10 OVB10HF DCASOVB10HF DDOVB10HF OVB10 DOVB10 HF6 OVB6 DDOVB6 DOVB6

	31	-1	4	0.0936	0.1011	0.1012	0.1014	0.1001	0.1023
	32	-1	4	0.0660	0.0680	0.0679	0.0679	0.0672	0.0642
	33	0	1	0.1122	0.0766	0.0802	0.0868	0.0770	0.0818
	34	0	2	0.1059	0.0922	0.0921	0.0926	0.0918	0.0937
	35	0	4	0.0940	0.1105	0.1099	0.1094	0.1096	0.1096
	36	0	4	0.0940	0.1045	0.1047	0.1043	0.1040	0.1050

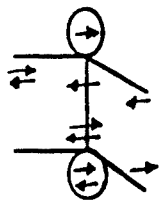
LBL IQ(O) n_i HF10 OVB10HF DCASOVB10HF DDOVB10HF OVB10 DOVB10 HF6 OVB6 DDOVB6 DOVB6

	43	0	4	0.0555	0.0679	0.0679	0.0679	0.0672	0.0664
	44	0	4	0.0555	0.0588	0.0592	0.0597	0.0584	0.0572
	45	0	2	0.0391	0.0433	0.0430	0.0429	0.0426	0.0396
	46	0	2	0.0391	0.0394	0.0395	0.0395	0.0392	0.0364
	47	0	2	0.0391	0.0344	0.0364	0.0394	0.0348	0.0330
	48	1	4	0.0665	0.0701	0.0709	0.0716	0.0698	0.0687

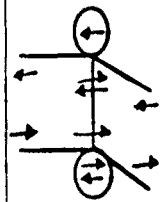
LBL IQ(O) n_i HF10 OVB10HF DCASOVB10HF DDOVB10HF OVB10 DOVB10 HF6 OVB6 DDOVB6 DOVB6



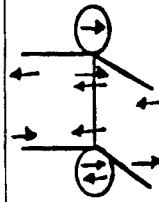
49 1 4 0.0627 0.0701 0.0698 0.0697 0.0695 0.0694



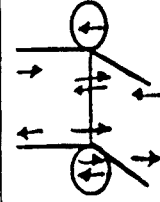
50 1 4 0.0627 0.0699 0.0699 0.0700 0.0694 0.0692



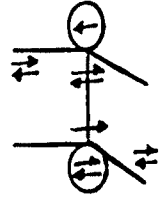
51 1 2 0.0557 0.0806 0.0794 0.0787 0.0790 0.0767



52 1 2 0.0557 0.0727 0.0726 0.0721 0.0718 0.0704



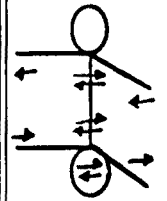
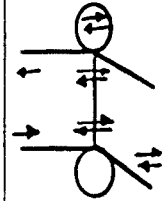
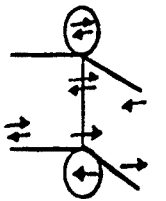
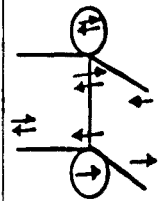
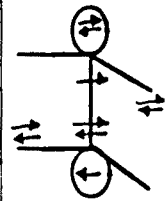
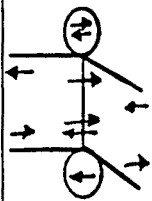
53 1 4 0.0557 0.0696 0.0696 0.0694 0.0691 0.0674



54 1 4 0.0557 0.0600 0.0607 0.0611 0.0602 0.0582

LBL	IQ(O)	n_i	HF10	OVB10HF	DCASOVB10HF	DDOVB10HF	OVB10	DOVB10	HF6	OVB6	DDOVB6	DOVB6
55	1	2	0.0392	0.0515	0.0506	0.0501	0.0502	0.0487				
56	1	4	0.0392	0.0426	0.0427	0.0424	0.4240	0.0408				
57	1	2	0.0392	0.0426	0.0428	0.0424	0.4240	0.0405				
58	1	4	0.0392	0.0370	0.0374	0.0380	0.0369	0.0354				
59	1	2	0.0370	0.0422	0.0414	0.0409	0.0415	0.0410				
60	1	4	0.0370	0.0348	0.0349	0.0347	0.0346	0.0343				

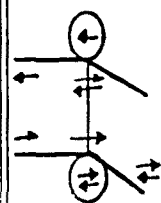
LBL	IQ(O)	n_i	HF10	OVB10HF	DCASOVB10HF	DDOVB10HF	OVB10HF	DOVB10	HF6	OVB6	DDOVB6	DOVB6
61	1	2	0.0370	0.0346	0.0348	0.0346	0.0344	0.0342				
62	1	4	0.0370	0.0302	0.0302	0.0300	0.0300	0.0292				
63	1	4	0.0329	0.0281	0.0280	0.0280	0.0275	0.0268				
64	1	4	0.0329	0.0267	0.0269	0.0269	0.0264	0.0254				
65	1	4	0.0232	0.0141	0.0151	0.0159	0.0144	0.0134				
66	2	2	0.0394	0.0152	0.0448	0.0444	0.0444	0.0426				



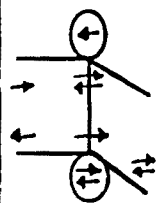
LBL IQ(O) n; HF10 OVB10HF DCASOVb10HF DDOVB10HF OVB10 DOVB10 HF6 OVB6 DDOVB6 DOVB6

	67	2	2	0.0394	0.0410	0.0410	0.0408	0.0407	0.0390
	68	2	2	0.0394	0.0355	0.0361	0.0365	0.0356	0.0340
	69	2	2	0.0372	0.0361	0.0358	0.0356	0.0354	0.0361
	70	2	2	0.0372	0.0356	0.0352	0.0350	0.0350	0.0359
	71	2	4	0.0372	0.0326	0.0326	0.0326	0.0323	0.0329
	72	2	4	0.0372	0.0281	0.0283	0.0284	0.0282	0.0282

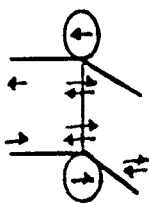
LBL IQ(O) n_i HF10 OVB10HF DCASOVB10HF DDOVB10HF OVB10 DOVB10 HF6 OVB6 DDOVB6 DOVB6



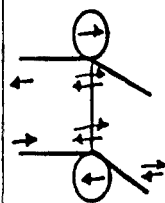
73 2 4 0.0330 0.0280 0.0279 0.0277 0.0267



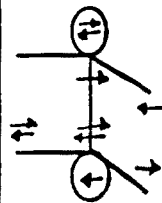
74 2 4 0.0330 0.0267 0.0268 0.0265 0.0256



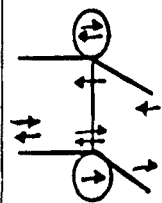
75 2 4 0.0232 0.0161 0.0612 0.0158 0.0152



76 2 4 0.0232 0.0146 0.0148 0.0145 0.0138

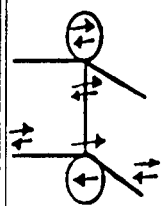


77 2 4 0.0219 0.0092 0.0091 0.0092 0.0088

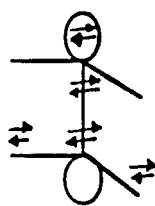


78 2 4 0.0219 0.0103 0.0101 0.0101 0.0097

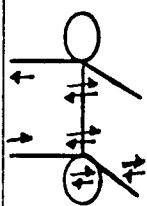
LBL IQ(O) n_i HF10 OVB10HF DCASOVB10HF DDOVB10HF OVB10 DOVB10 HF6 OVB6 DDOVB6 DOVB6



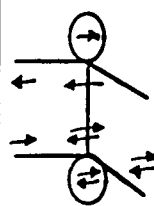
79 2 2 0.0195 0.0071 0.0072 0.0069 0.0062



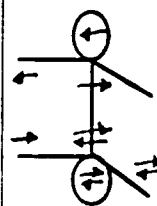
80 2 1 0.0137 0.0033 0.0042 0.0036 0.0031



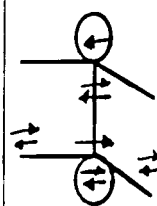
81 3 4 0.0233 0.0145 0.0145 0.0144 0.0138



82 3 4 0.0220 0.0088 0.0088 0.0088 0.0088

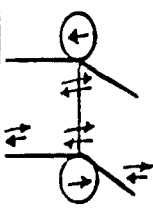
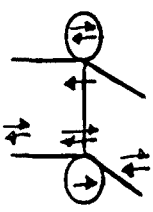
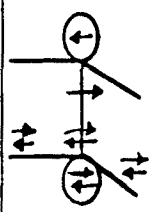
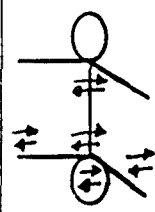


83 3 4 0.0220 0.0086 0.0086 0.0086 0.0086



84 3 2 0.0195 0.0068 0.0069 0.0068 0.0061

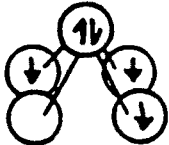
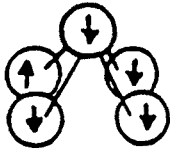
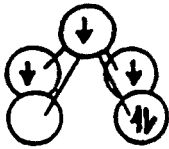
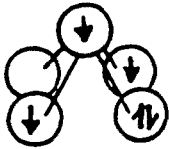
LBL IQ(O) n_i HF10 OVB10HF DCASOVB10HF DDOVB10HF OVB10 DOVB10 HF6 OVB6 DDOVB6 DOVB6

	85	3	2	0.0138	0.0035	0.0036	0.0036	0.0036	0.0035	0.0031
	86	3	2	0.0130	0.0016	0.0015	0.0015	0.0016	0.0016	0.0016
	87	4	1	0.0138	0.0032	0.0033	0.0033	0.0032	0.0032	0.0029
	88	4	2	0.0130	0.0013	0.0013	0.0013	0.0013	0.0013	0.0010

APÈNDIX B

COEFICIENTS OVB PER A LA QUIMISORCIÓ SOBRE METALLS

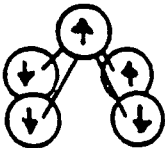
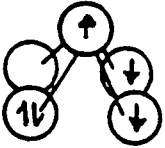
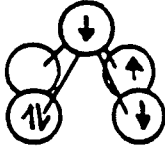
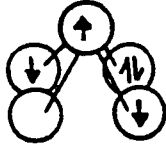
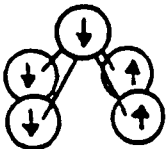
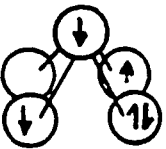
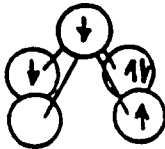
Taula B.1. Coeficients dels determinants OVB per a l'estat 4A_2 dels clusters M_5 . a) Funció monodeterminantal CASSCF; b) Funció CASSCF; c) Funció CASSCF abillada.

LBL		n_i	Ψ	Cu_5	Ag_5
$M\Gamma M_4^+$					
1		4	a	0.2544	0.2600
			b	0.2394	0.2408
			c	0.2535	0.2545
MM_4					
2		4	a	0.2152	0.2135
			b	0.2870	0.2910
			c	0.2511	0.2556
3		8	a	0.2152	0.2135
			b	0.2038	0.2910
			c	0.2076	0.2556
4		4	a	0.2152	0.2134
			b	0.1651	0.1622
			c	0.1911	0.1886

Taula B.2. Coeficients dels determinants OVb per a l'estat 2E dels clusters M_5 . a) Funció monodeterminantal CASSCF; b) Funció CASSCF; c) Funció CASSCF abillada.

LBL		n_i	Ψ	Cu_5	Ag_5
$M^+M_4^-$					
1		2	a	0.2407	0.2437
			b	0.2476	0.2514
			c	0.2475	0.2513
2		2	a	0.2407	0.2437
			b	0.2089	0.2082
			c	0.2249	0.2222
3		4	a	0.1204	0.1219
			b	0.1332	0.1357
			c	0.1264	0.1294
4		4	a	0.1204	0.1219
			b	0.1238	0.1257
			c	0.1237	0.1257
5		4	a	0.1204	0.1219
			b	0.0802	0.0797
			c	0.0832	0.0821
6		4	a	0.1204	0.1219
			b	0.0741	0.0735
			c	0.0851	0.0843

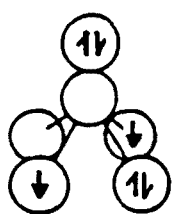
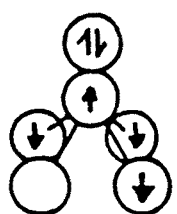
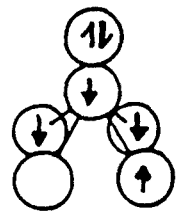
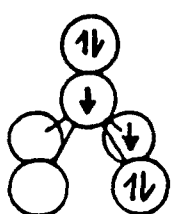
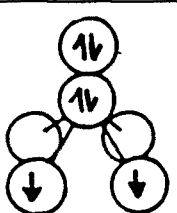
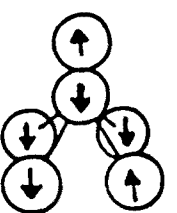
MM₄

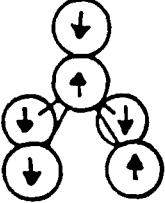
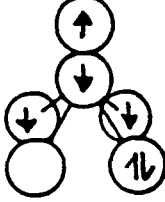
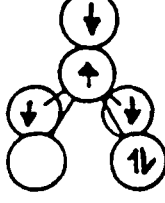
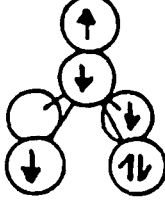
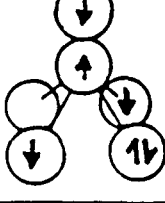
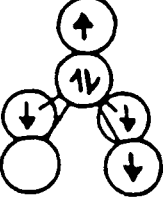
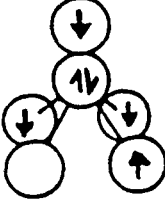
7		2	a	0.1648	0.1636
			b	0.2638	0.2689
			c	0.2233	0.2272
8		4	a	0.1648	0.1636
			b	0.1654	0.1636
			c	0.1688	0.1676
9		4	a	0.1648	0.1636
			b	0.1644	0.1614
			c	0.1720	0.1693
10		2	a	0.1648	0.1636
			b	0.1411	0.1388
			c	0.1448	0.1448
11		4	a	0.0824	0.0818
			b	0.1319	0.1344
			c	0.1116	0.1136
12		4	a	0.0824	0.0818
			b	0.0722	0.0698
			c	0.0870	0.0861
13		4	a	0.0824	0.0818
			b	0.0705	0.0694
			c	0.0724	0.0724

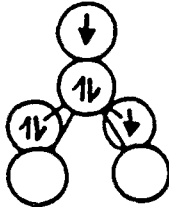
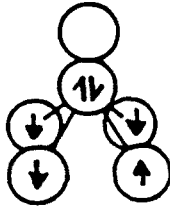
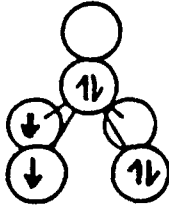
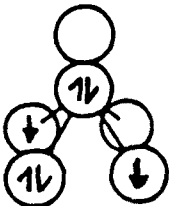
14		4	a	0.0824	0.0818
			b	0.0421	0.0402
			c	0.0498	0.0468
<hr/>					
$M^+M_4^+$					
15		4	a	0.1128	0.1099
			b	0.1411	0.1377
			c	0.1490	0.1468
<hr/>					
16		4	a	0.1128	0.1099
			b	0.0586	0.0567
			c	0.0506	0.0514

Taula B.3. Coeficients dels determinants OVB per a l'estat 3A_2 dels sistemes M_5H en la posició "on top". a) Funció monodeterminantal CASSCF; b) Funció CASSCF; c) Funció CASSCF abillada.

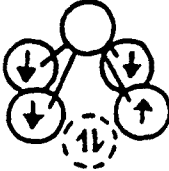
LBL	n_i	Ψ	Cu_5H	Ag_5H	
<hr/>					
$H^+M^+M_4$					
1		4	a	0.1558	0.1501
			b	0.1800	0.1715
			c	0.1611	0.1540
<hr/>					
2		8	a	0.1558	0.1501
			b	0.1312	0.1219
			c	0.1346	0.1252

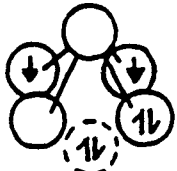
3		4	a	0.1558	0.1501
			b	0.1068	0.0986
			c	0.1241	0.1137
$H^-MM_4^+$					
4		4	a	0.1117	0.1095
			b	0.1033	0.0990
			c	0.1098	0.1092
5		8	a	0.0558	0.0547
			b	0.0574	0.0550
			c	0.0572	0.0555
6		8	a	0.0558	0.0547
			b	0.0426	0.0393
			c	0.0467	0.0409
$H^-M^-M_4^{+2}$					
7		4	a	0.0400	0.0399
			b	0.0328	0.0320
			c	0.0185	0.0200
HMM_4					
8		4	a	0.1075	0.1095
			b	0.1632	0.1716
			c	0.1475	0.1557

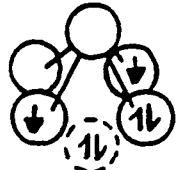
9		4	a	0.1075	0.1095
			b	0.1579	0.1666
			c	0.1362	0.1453
10		8	a	0.1075	0.1095
			b	0.1183	0.1211
			c	0.1219	0.1248
11		8	a	0.1075	0.1095
			b	0.1131	0.1162
			c	0.1118	0.1156
12		4	a	0.1075	0.1095
			b	0.0963	0.0980
			c	0.1117	0.1133
13		4	a	0.1075	0.1095
			b	0.0908	0.0927
			c	0.1022	0.1045
$HM^+M_4^+$					
14		4	a	0.0771	0.0799
			b	0.0912	0.0955
			c	0.1039	0.1075
15		8	a	0.0385	0.0399
			b	0.0493	0.0516
			c	0.0514	0.0528

16		8	a	0.0385	0.0399
			b	0.0340	0.0343
			c	0.0369	0.0354
<hr/>					
$H^+M^+M_4$					
17		4	a	0.0742	0.0799
			b	0.0698	0.0740
			c	0.0649	0.0697
18		8	a	0.0742	0.0799
			b	0.0496	0.0514
			c	0.0528	0.0511
19		4	a	0.0742	0.0799
			b	0.0399	0.0410
			c	0.0481	0.0498

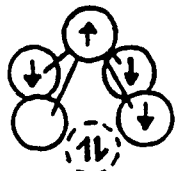
Taula B.4. Coeficients dels determinants OVB per a l'estat 3A_2 dels sistemes M_5H en la posició "open". a) Funció monodeterminantal CASSCF; b) Funció CASSCF; c) Funció CASSCF abillada.

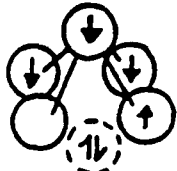
LBL	n_i	Ψ	Cu_5H	Ag_5H	
<hr/>					
$M^+M_4H^-$					
1		4	a	0.0960	0.0973
			b	0.1254	0.1259
			c	0.1070	0.1069

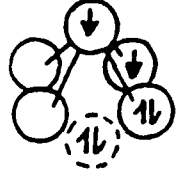
2		8	a	0.0960	0.0630
			b	0.0763	0.0733
			c	0.0724	0.0703

3		4	a	0.0960	0.0973
			b	0.0600	0.0573
			c	0.0639	0.0630

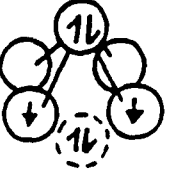
$MM_4^+H^-$

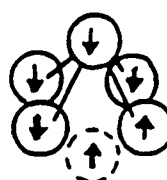
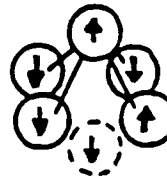
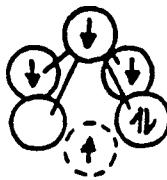
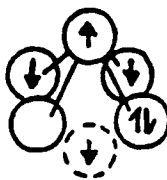
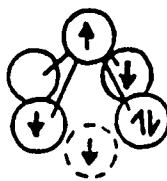
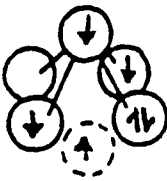
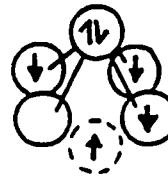
4		4	a	0.1934	0.1923
			b	0.1824	0.1743
			c	0.1940	0.1860

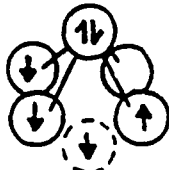
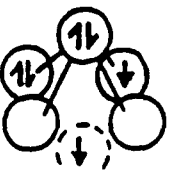
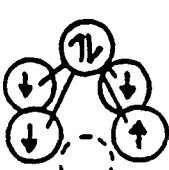
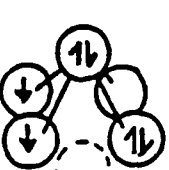
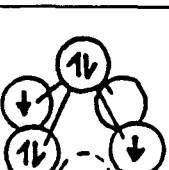
5		8	a	0.0967	0.0961
			b	0.1044	0.1010
			c	0.1019	0.0984

6		8	a	0.0967	0.0961
			b	0.0642	0.0612
			c	0.0696	0.0679

$MM_4^{+2}H^-$

7		4	a	0.1948	0.1900
			b	0.1687	0.1588
			c	0.1687	0.1589

MM ₄ H					
8		4	a	0.0737	0.0749
			b	0.1288	0.1376
			c	0.1170	0.1251
9		4	a	0.0737	0.0749
			b	0.0970	0.1023
			c	0.0973	0.1011
10		8	a	0.0737	0.0749
			b	0.0885	0.0934
			c	0.0923	0.0981
11		8	a	0.0737	0.0749
			b	0.0831	0.0862
			c	0.0891	0.0920
12		4	a	0.0737	0.0749
			b	0.0766	0.0792
			c	0.0850	0.0883
13		4	a	0.0737	0.0749
			b	0.0593	0.0617
			c	0.0761	0.0814
M'M ₄ ⁺ H					
14		4	a	0.1485	0.1481
			b	0.1770	0.1811
			c	0.1727	0.1767

15		8	a	0.0742	0.0741
			b	0.0858	0.0876
			c	0.0827	0.0840
16		8	a	0.0742	0.0741
			b	0.0651	0.0654
			c	0.0657	0.0655
$M\Gamma M_4 H^+$					
17		4	a	0.0566	0.0577
			b	0.0340	0.0322
			c	0.0367	0.0345
18		8	a	0.0566	0.0577
			b	0.0323	0.0305
			c	0.0351	0.0329
19		4	a	0.0566	0.0577
			b	0.0306	0.0289
			c	0.0339	0.0318

PART IV

CONCLUSIONS I PERSPECTIVES

CONCLUSIONS:

Els efectes físics de la correlació electrònica es poden caracteritzar mitjançant una lectura de la funció d'ona en termes de determinants "Valence Bond" ortogonals (OVB).

Els determinants OVB es poden construir a partir d'orbitals moleculars quasi-atòmics (NAMOs), que s'obtenen per la projecció dels orbitals atòmics (o fragments) dels àtoms lliures sobre els orbitals moleculars de valència i posterior ortogonalització simètrica. Els NAMOs estan essencialment localitzats en els àtoms, i tot i presentar petites cues es pot acceptar el caràcter atòmic d'aquests OMs transformats.

Es confirma a través d'una lectura OVB de la funció d'ona CASSCF. és a dir, el millor espai de valència per a la descripció de l'estat fonamental, variacionalment optimitzat i de definició única, que la correlació interna o no-dinàmica corregeix els desordres introduïts per l'aproximació monodeterminantal del camp promig (Hartree-Fock).

L'anàlisi OVB de la funció CASSCF de valència en base extesa confirma les tendències observades prèviament a partir d'una descomposició no-ortogonal de la funció d'ona *full-CI* en base mínima.

Els principals efectes de la correlació interna o no-dinàmica es poden quantificar, assumint el caràcter atòmic dels NAMOS, a partir de l'examen del valor mig i la fluctuació dels operadors nombre d'electrons per àtom, nombre d'electrons per NAMO i moment d'spin atòmic total per àtom.

Respecte a la descripció monodeterminantal, la correlació interna implica sempre:

- Una reducció de la fluctuació del nombre d'electrons per àtom, com a conseqüència de la disminució dels coeficients associats a situacions instantànies iòniques (o multiiòniques).

- Una reducció de la fluctuació del nombre d'electrons per NAMO, ja que els electrons prefereixen estar escampats en els diferents orbitals atòmics de valència més que concentrar-se per parelles en alguns d'ells.
- Una augment de la fluctuació del moment d'spin total atòmic, com el resultat de l'augment dels coeficients dels determinants que compleixen les regles de Hund atòmiques.

Sobre la base de la Teoria dels Hamiltonians Efectius, els principals efectes de la correlació dinàmica o externa es poden incorporar mitjançant un abillament pertorbatiu de la matriu CASCI, limitat a segon ordre i escalat per a reproduir la millor estimació variacional de l'energia de l'estat fonamental (DOVB).

L'aproximació DOVB mostra que el paper de la correlació dinàmica es pot entendre com a una sèrie d'accions sobre l'energia dels determinants OVB i els seus acoblaments.

El principal efecte, sens dubte, de la correlació dinàmica és la reducció de les energies efectives de les diferents situacions instantànies, especialment les de les estructures iòniques. Aquesta variació va acompanyada d'un canvi significatiu dels elements no-diagonals de la matriu CASCI.

Aquestes modificacions són el resultat de tenir en compte les monoexcitacions vers l'espai extern, que suposen la relaxació radial instantània dels orbitals atòmics de valència i la polarització dinàmica dels anions en el camp instantani creat pels cations, així com de les diexcitacions des dels determinats OVB que introdueixen efectes de correlació essencialment atòmics (correlació radial i angular) i els efectes interatòmics de dispersió.

El resultat de la diagonalització de la matriu H_{ij} abillada es pot resumir dient que, respecte a la funció CASSCF, s'observa:

- Un augment lleuger de la fluctuació del nombre d'electrons per àtom.

- Un augment lleuger de la fluctuació del nombre d'electrons per NAMO.
- Una disminució lleugera de la fluctuació del moment d'spin atòmic per àtom.

és a dir: l'efecte essencial de la correlació dinàmica és suavitzar els efectes exagerats introduïts per la correlació no-dinàmica, i com a resultat la funció d'ona abillada és menys contrastada que la funció d'ona que incorpora només la correlació de valència.

Per als sistemes en que no tots els electrons de valència es consideren actius en l'espai CAS, la diferenciació aproximada de la correlació pròpiament externa de la correlació dels electrons inactius vers l'espai CAS pot realitzar-se mitjançant l'anàlisi DDOVB (emprant el mateix paràmetre E_0 que en la lectura DOVB però mantenint els orbitals virtuals no de valència inactius en l'expansió pertorbativa), com s'en dedueix de l'estudi sobre el monòxid de carboni.

Una bona aproximació a la funció CASSCF de valència és la funció CASCI de valència (en la que l'espai de valència es defineix a partir dels OHPs), ja que com aquella introdueix els efectes essencials de la correlació no-dinàmica però d'una forma menys contrastada, com s'en dedueix de l'estudi de l'amoniac i dels sistemes model per a la quimisorció d'àtoms sobre metalls.

Els determinants amb coeficient zero en l'expansió OVB de la funció monodeterminantal (que són situacions que violen l'aparellament d'electrons α - β per enllaç o situacions instantànies amb quatre electrons per enllaç) romanen amb un pes molt petit tant abans com després de la inclusió de la correlació electrònica, i per tant en les geometries properes a la d'equilibri poden ser exclosos de l'espai de valència sense que això comporti una pèrdua significativa.

El mètode OVB proporciona una eina útil en la caracterització de la ionicitat relativa dels fragments d'un sistema, com es dedueix dels resultats obtinguts per als sistemes estudiats.

Per als hidrurs de liti, coure i plata s'ha demostrat el lligam entre l'energia relativa associada als determinants neutres i iònic i la ionicitat del sistema. La correlació dinàmica tendeix a augmentar la distància crítica en la que l'energia d'ambdues situacions és idèntica.

L'estudi de l'amoníac, ha revelat (a partir del quocient de coeficients de dos determinants acoblats per una monoexcitació $s \rightarrow p$, o bé a partir de l'anàlisi del valor mig i la fluctuació del nombre d'electrons actius per NAMO per classe de monoexcitació i per classe d'ionicitat) que l'aproximació HF proporciona una variació de la hibridació del parell lliure independent de la ionicitat. L'efecte de la correlació interna és trencar aquesta igualtat i proporcionar un augment del caràcter s per a les ionicitats negatives i una disminució per a les positives.

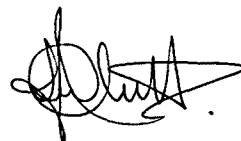
L'anàlisi OVB dona suport quantitatiu a la caracterització dels estats 4A_2 i 2E dels sistemes Cu_5 i Ag_5 , emprats com a models de quimisorció, com a fonamentalment neutre i iònic, respectivament. Aquesta conclusió no es modifica al canviar la sofisticació de la funció d'ona ni els pseudopotencials emprats.

L'estudi de la quimisorció d'hidrogen mostra clarament el diferent comportament de les dues posicions (on top i open) considerades. Tot i que en ambdós casos cal parlar d'un enllaç neutre fortament polaritzat cap a $M_5^+H^-$. Dins de cada ionicitat, els pesos associats a les diferents ionicitats respecte a H, M i M_4 són repartits de manera ben diferent segons la posició. Es demostra el caràcter local per la interacció on top, mentre que en el cas open, cal una bona descripció de l'àtom de la segona capa.

La interacció d'oxigen atòmic sobre el cluster Cu_5 és predominantment iònica. Dominen les estructures en les que l'oxigen està carregat negativament i, entre elles, les que corresponen a $O^{-2}Cu_5^{+2}$. La correlació no-dinàmica augmenta el pes de les estructures $O^-Cu_5^+$ i disminueix el pes de totes les altres ionicitats, inclús el de les estructures neutres, tot i que globalment disminueix la ionicitat del sistema. Tot i això, les variacions són molt petites i permeten afirmar que si un enllaç és molt iònic en una descripció monodeterminantal, aquesta descripció no canviarà al considerar els efectes de la correlació.

PERSPECTIVES:

El pas següent en el desenvolupament de la metodologia OVB per a l'estudi del efectes de la correlació electrònica hauria de consistir en introduir la correlació dinàmica d'una manera menys aproximada, evitant la inclusió del paràmetre E_0 . Per altra banda, aprofitant la metodologia ja disponible i les conclusions derivades d'aquest treball, es pensa continuar aquest tipus d'anàlisi en l'estudi de la quimisorció d'àtoms i molècules sobre metalls, sobre òxids i sobre semiconductors.



PART V.

BIBLIOGRAFIA

1. Frankland, E., *Phil. Trans. Roy. London*, 142 (1852) 417.
2. Kekulé, F. A., *Ann. Chem.*, 104 (1857) 129.
3. Kolbe, A. W. H., *Ann. Chem.*, 101 (1857) 257.
4. Kekulé, F. A., *Ann. Chem.*, 106 (1858) 129.
5. Couper, A. S., *Compt. Rend. Acad. Sci.*, 46 (1858) 417.
6. Couper, A. S., *Ann. Chim. Phys.*, 53 (1858) 469.
7. Butlerov, A. M., *Z. Chem. Pharm.*, 4 (1861) 549.
8. Kekulé, F. A., *Bull. Soc. Chim. (France)*, 3 (1865) 98.
9. Kekulé, F. A., *Bull. Acad. Roy. (Belgium)*, 19 (1865) 551.
10. Frankland, E., *J. Chem. Soc.*, 19 (1866) 372.
11. Van't Hoff, J. H., *Arch. Neder. Sci. exact. natur.*, 9 (1874) 445.
12. Le Bel, J. A., *Bull. Soc. Chim. (France)*, 22 (1874) 337.
13. Werner, A., *Z. Anorg. Chem.*, 3 (1893) 267.
14. Pauling, L., "The Nature of the Chemical Bond", Cornell University Press, New York, 1960.
15. Rutherford, E., *Phil. Mag.*, 21 (1911) 669.
16. Bohr, N., *Phil. Mag.*, 26 (1913) 1.
17. Bohr, N., *Phil. Mag.*, 26 (1913) 476.
18. Bohr, N., *Phil. Mag.*, 26 (1913) 857.
19. Planck, M., *Ann. Physik*, 4 (1901) 553.
20. Einstein, A., *Ann. Physik*, 17 (1905) 132.
21. Sommerfeld, A., *Ann. Physik*, 51 (1916) 1.
22. Kossel, W., *Ann. Physik*, 49 (1916) 229.
23. Lewis, G. N., *J.A.C.S.*, 38 (1916) 762.
24. Langmuir, I., *J.A.C.S.*, 41 (1919) 868.
25. Gerlach, W. i O. Stern, *Z. Phys.*, 8 (1922) 110.
26. Gerlach, W. i O. Stern, *Z. Phys.*, 9 (1922) 349.
27. Gerlach, W. i O. Stern, *Z. Phys.*, 9 (1922) 353.
28. De Broglie, L., Paris, 1924, Tesi Doctoral.
29. Broglie, L. d., *Ann. Physik. Paris*, 3 (1925) 22.
30. Davisson, C. J. i L. J. Germer, *Nature*, 119 (1927) 558.
31. Davisson, C. J. i L. J. Germer, *Phys. Rev.*, 30 (1927) 705.
32. Thomson, G. P., *Nature*, 120 (1927) 802.
33. Thomson, G. P., *Nature*, 122 279.
34. Uhlenbeck, G. E. i S. Goudsmit, *Naturwissen.*, 13 (1925) 953.
35. Uhlenbeck, G. E. i S. Goudsmit, *Nature*, 117 (1926) 264.
36. Pauli, W., *Z. Phys.*, 31 (1925) 765.
37. Stoner, E. C., *Phil. Mag.*, 48 (1924) 719.
38. Rusell, H. N. i F. A. Saunders, *Astrophys. J.*, 61 (1925) 38.
39. Hund, F., *Z. Phys.*, 33 (1925) 345.
40. Hund, F., *Z. Phys.*, 34 (1925) 296.
41. Schrödinger, E., *Ann. Physik*, 79 (1926) 361.
42. Schrödinger, E., *Ann. Physik*, 79 (1926) 489.
43. Schrödinger, E., *Ann. Physik*, 80 (1926) 437.
44. Schrödinger, E., *Ann. Physik*, 81 (1926) 109.
45. Schrödinger, E., *Ann. Physik*, 79 (1926) 734.
46. Heisenberg, W., *Z. Phys.*, 33 (1925) 879.
47. Heisenberg, W., *Z. Phys.*, 38 (1926) 411.
48. Born, M. i P. Jordan, *Z. Phys.*, 34 (1925) 858.
49. Born, N., W. Heisenberg i P. Jordan, *Z. Phys.*, 35 (1926) 537.

- DL:T-1556-2005/02/2005-07-28-09:24:50
50. Pauling, L. i E. B. Wilson, "Introduction to Quantum Mechanics", Mc Graw-Hill, New York, 1935.
 51. Epstein, P. S., Phys. Rev., 28 (1926) 695.
 52. Wentzel, G., Z. f. Phys., 38 (1926) 518.
 53. Waller, I., Z. f. Phys., 38 (1926) 635.
 54. Doi, S., Y. Ishida i S. Hiyama, Sci. Papers Tokyo, 9 (1928) 1.
 55. Heisenberg, W., Z. Phys., 39 (1926) 444.
 56. Heisenberg, W., Z. Phys., 38 (1926) 411.
 57. Heisenberg, W., Z. Phys., 39 (1926) 499.
 58. Heisenberg, W., Z. Phys., 41 (1926) 239.
 59. Dirac, P. A. M., Proc. Roy. Soc. London, A112 (1926) 661.
 60. Pauli, W., Phys. Rev., 58 (1940) 716
 61. Fermi, E., Z. Phys., 36 (1926) 902.
 62. Heisenberg, W., Z. Phys., 43 (1927) 172.
 63. Born, M., Z. Phys., 37 (1926) 863.
 64. Born, M., Z. Phys., 38 (1926) 803.
 65. Pauli, W., Z. Phys., 43 (1927) 601.
 66. Pauli, W., Z. Phys., 31 (1925) 765.
 67. Born, M. i J. R. Oppenheimer, Ann. Physik, 84 (1927) 457.
 68. Burrau, ø., Det. Kgl. Danske Vid. Selskab., 7 (1927) 1.
 69. Kauzmann, W., "Quantum Chemistry", Academic Press Inc., New York, 1957.
 70. Heitler, W. i F. London, Z. Phys., 44 (1927) 455.
 71. Sugiyura, Y., Z. Phys., 45 (1927) 455.
 72. Condon, E. U., Proc. Nat. Acad. Sci. U.S., 13 (1927) 466.
 73. Dirac, P. A. M., Proc. Roy. Soc. London, A117 (1928) 610.
 74. Dirac, P. A. M., Proc. Roy. Soc. London, A118 (1928) 351.
 75. Hartree, D. R., Proc. Camb. Phil. Soc., 24 (1928) 89.
 76. Fock, V., Z. Phys., 61 (1928) 126
 77. Fock, V., Z. Phys., 62 (1930) 795.
 78. Slater, J. C., Phys. Rev., 35 (1930) 210
 79. Slater, J. C., Phys. Rev., 34 (1929) 1293.
 80. Eckart, C., Phys. Rev., 36 (1930) 878
 81. Hund, F., Z. Phys., 40 (1927) 742
 82. Hund, F., Z. Phys., 42 (1927) 93.
 83. Hund, F., Z. Phys., 73 (1931) 24.
 84. Hund, F., Z. Phys., 73 (1931) 565.
 85. Hund, F., Z. Phys., 74 (1932) 429.
 86. Mulliken, R. S., Phys. Rev., 32 (1928) 186
 87. Lennard-Jones, J. E., Trans. Faraday Soc., 25 (1929) 668.
 88. Bloch, F., Z. Phys., 52 (1928) 555.
 89. Pauling, L., Chem. Rev., 5 (1928) 173.
 90. Mulliken, R. S., J. Chem. Phys., 3 (1935) 375.
 91. Hückel, E., Z. Phys., 70 (1931) 204.
 92. Hückel, E., Z. Phys., 76 (1932) 628.
 93. Slater, J. C., Phys. Rev., 37 (1931) 481.
 94. Slater, J. C., Phys. Rev., 38 (1931) 1109.
 95. Pauling, L., J.A.C.S., 53 (1931) 1367.
 96. Pauling, L., J.A.C.S., 53 (1931) 3225.
 97. Pauling, L., J.A.C.S., 54 (1932) 998.
 98. Pauling, L., J.A.C.S., 54 (1932) 3570.
 99. Pauling, L., J. Chem. Phys., 1 (1933) 280.
 100. Rumer, G., Göttingen Nach., (1932) 337.
 101. Weyl, H., "Gruppentheorie und Quantenmechanik", Hirzel, Leipzig, 1928.
 102. Wang, S. C., Phys. Rev., 31 (1928) 579.
 103. Rosen, N., Phys. Rev., 38 (1931) 2099.
 104. Weinbaum, S., J. Chem. Phys., 1 (1933) 593.
 105. James, H. M. i A. S. Coolidge, J. Chem. Phys., 1 (1933) 825.

106. Hylleraas, E., *Z. Phys.*, 65 (1930) 209.
107. Finkelstein, B. N. i Horowitz, *Z. Phys.*, 48 (1928) 118.
108. Dickenson, B. N., *J. Chem. Phys.*, 1 (1933) 317.
109. James, H. M., *J. Chem. Phys.*, 3 (1935) 9.
110. Van Vleck, J. H., *J. Chem. Phys.*, 1 (1933) 177.
111. Van Vleck, J. H., *J. Chem. Phys.*, 1 (1933) 219.
112. Van Vleck, J. H., *J. Chem. Phys.*, 2 (1934) 20.
113. Mulliken, R. S., *J. Chem. Phys.*, 2 (1934) 782.
114. Mulliken, R. S., *J. Chem. Phys.*, 3 (1935) 573.
115. Pritchard, H. O. i H. A. Skinner, *Chem. Rev.*, 55 (1955) 745.
116. Koopmans, T. A., *Physica*, 1 (1933) 104.
117. Pauling, L. i E. B. Wilson, "Introduction to Quantum Mechanics", Mc Graw-Hill, New York, 1963.
118. Mulliken, R. S., *Phys. Rev.*, 43 (1933) 279.
119. Brillouin, L., *Act. sci. et ind.*, 71 (1933) .
120. Brillouin, L., *Act. sci. et ind.*, 159 (1934) .
121. Hellmann, H., "Einführung in die quantenchemie", Franz Deuticke, Vienna, 1937.
122. Feynman, R. P., *Phys. Rev.*, 56 (1939) 340.
123. Jahn, H. A. i E. Teller, *Proc. Roy. Soc.*, A161 (1937) 220.
124. Maysen, F. A., *Adv. Quantum Chem.*, 1 (1964) 50.
125. Van Vleck, J. H. i A. Sherman, *Rev. Mod. Phys.*, 7 (1935) 167.
126. London, F., *Trans. Faraday Soc.*, 33 (1937) 8.
127. Coulson, C. A., *Trans. Faraday Soc.*, 33 (1937) 1479.
128. Coulson, C. A., *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 34 (1938) 204.
129. McWeeny, R., "Coulson's valence", University Press, Oxford, 1979.
130. Pilar, F. L., "Elementary Quantum Chemistry", Mc Graw-Hill, New York, 1968.
131. Coulson, C. A. i I. Fischer, *Phil. Mag.*, 40 (1949) 386.
132. Gurnee, E. F. i J. L. Magee, *J. Chem. Phys.*, 18 (1950) 142.
133. Hurley, A. C., *Proc. Roy. Soc.*, A226 (1954) 179.
134. Boys, S. F., *Proc. Roy. Soc. London*, A 201 (1950) 125.
135. Clementi, E. i D. R. Davis, *J. Comput. Phys.*, 1 (1966) 223.
136. Roothaan, C. C. J., *Rev. Mod. Phys.*, 23 (1951) 69.
137. Clementi, E.(ed.), "Modern Techniques in Computational Chemistry: MOTECC-90", ESCOM Science Publishers B.V., Leiden (The Netherlands), 1990.
138. Lennard-Jones, J. E. i J. A. Pople, *Phil. Mag.*, 43 (1952) 581.
139. Lennard-Jones, J. E. i J. A. Pople, *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.*, 38 (1952) 496.
140. Frost, A. i J. Braunstein, *J. Chem. Phys.*, 23 (1955) 360.
141. Callen, E., *J. Chem. Phys.*, 23 (1955) 360.
142. Kolos, W. i C. C. J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.*, 32 (1960) 205.
143. Kolos, W. i C. C. J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.*, 32 (1960) 219.
144. Kolos, W. i L. Wolniewicz, *J. Chem. Phys.*, 49 (1968) 404.
145. McLean, A. D., A. Weiss i M. Yoshimine, *Rev. Mod. Phys.*, 32 (1960) 211.
146. Barnett, M. P., F. W. Birss i C. A. Coulson, *Molec. Phys.*, 1 (1958) 44.
147. Hohenberg, P. i W. Kohn, *Phys. Rev.*, 136 (1964) B864.
148. Hunt, W. J., P. J. Hay i W. A. Goddard III, *J. Chem. Phys.*, 57 (1972) 738.
149. Goddard III, W. A., T. H. Dunning Jr, W. J. Hunt i P. J. Hay, *Acc. Chem. Res.*, 6 (1973) 368.
150. Cooper, D. L., J. Geratt i M. Raimondi, *Adv. Chem. Phys.*, 67 (1987) 319.
151. Beck, D. R. i C. A. Nicolaïdes, *Int. J. Quantum Chem.*, 58 (1974) 17.
152. Nicolaïdes, C. A. i D. R. Beck, *Chem. Phys. Lett*, 36 (1975) 79.
153. Frenkel, J., "Wave Mechanics", Clarendon, Oxford, 1934.
154. Das, G. i A. C. Wahl, *J. Chem. Phys.*, 44 (1966) 87.
155. Ruedenberg, K. i K. R. Sundberg, "Quantum Science", Plenum Press, New York, 1976.
156. Ruedenberg, K., M. W. Schmidt, M. M. Gilbert i S. T. Elbert, *Chem. Phys.*, 71 (1982) 41.
157. Ruedenberg, K., M. W. Schmidt, M. M. Gilbert i S. T. Elbert, *Chem. Phys.*, 71 (1982) 65.
158. Ruedenberg, K., M. W. Schmidt i M. M. Gilbert, *Chem. Phys.*, 71 (1982) 51.
159. Roos, B. O., P. R. Taylor i P. E. M. Siegbahn, *Chem. Phys.*, 48 (1980) 157.
160. Roos, B. O., *Adv. Chem. Phys.*, LXIX (1987) 339.

161. Huron, B., P. Rancurel i J. P. Malrieu, *J. Chem. Phys.*, 58 (1973) 5745.
162. Oliveros, E., M. Rivière, J. P. Malrieu i C. Teichteil, *Chem. Phys. Lett*, 57 (1978) 220.
163. Oliveros, E., M. Rivière, J. P. Malrieu i C. Teichteil, *J.A.C.S.*, 101 (1978) 318.
164. Pélissier, M., Toulouse, 1980, tesi doctoral
165. Spiegelmann, F. i J. P. Malrieu, *Chem. Phys. Lett*, 57 (1980) 214
166. Evangelisti, S., J. P. Malrieu i J. P. Daudey, *Chem. Phys.*, 75 (1983) 91.
167. Feng, X. i J. P. Dahl, *Int. J. Quantum Chem.*, 36 (1989) 689.
168. Knowles, P. J. i N. C. Handy, *J. Chem. Phys.*, 91 (1989) 2396
169. Liu, B. i A. D. McLean, *J. Chem. Phys.*, 91 (1989) 2348.
170. Olés, A. M., P. Fulde i M. C. Böhm, *Z. Phys. B - Condens. Matter*, 76 (1989) 239.
171. Nesbet, R. K., *Phys. Rev.*, 175 (1968) 2
172. Nesbet, R. K., *Adv. Chem. Phys.*, 14 (1969) 1.
173. Sinanoglu, O., *J. Chem. Phys.*, 36 (1962) 706.
174. Sinanoglu, O., *Adv. Chem. Phys.*, 61 (1964) 35.
175. Chambaud, G., M. Gérard-Aïn, E. Kassab, B. Lévy i P. Pernot, *Chem. Phys.*, 90 (1984) 271
176. Illas, F., M. Merchán, M. Pelissier i J. P. Malrieu, *Chem. Phys.*, 107 (1986) 361.
177. Handy, N. C., *Chem. Phys. Lett*, 74 (1980) 380.
178. Olsen, J., B. O. Roos, P. Jørgensen i H. J. A. Jensen, *J. Chem. Phys.*, 89 (1988) 2185.
179. Klein, D. J. i N. Trinajstić, "An introduction", a "Valence Bond Theory and Chemical Structure" editat per Klein, D. J. i N. Trinajstić, Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam, The Netherlands, 1990.
180. Coulson, C. A., *Rev. Mod. Phys.*, 32 (1960) 170.
181. Malrieu, J. P., "Conflicts dividing the VB tribu", a "Molecules in natural sciences and medicine" editat per Maksic, Z. B. i M. Eckert-Maksic, Ellis Horwood, New York, 1991.
182. McWeeny, R., *Pure & Appl. Chem.*, 61 (1989) 2087.
183. Coulson, C. A., "Valence", Oxford University Press, Oxford, 1961.
184. Karafiloglou, P. i J. P. Malrieu, *Chem. Phys.*, 104 (1986) 383
185. Clotet, A., J. P. Daudey, J. P. Malrieu, J. Rubio i F. Spiegelmann, *Chem. Phys.*, 147 (1990) 293.
186. Malrieu, J. P., "The hierarchy of VB determinants and how to exploit it through magnetic hamiltonians", a "Valence Bond Theory and Chemical Structure" editat per Klein, D. J. i N. Trinajstić, Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam, The Netherlands, 1990.
187. Longuet-Higgins, H. C., *Proc. Roy. Soc.*, 60 (1948) 270.
188. Szabo, A. i N.S. Ostlund, "Modern Quantum Chemistry", Macmillan Publishing Co., Inc., New York, 1982.
189. Blaise, P., J.P. Malrieu, D. Maynau i B. Oujia, *J. Mol. Structure (Theochem)*, 169 (1988) 469.
190. Gimarc, B. M., "Molecular structure and bonding : The qualitative Molecular Orbital approach", Academic Press, Inc., New York, 1979.
191. Woodward, R. B. i R. Hoffmann, "La conservación de la simetría orbital", Alhambra S. A., Madrid (1972), 1972.
192. Epiotis, N., J. R. Larson i H. L. Eaton, "Unified Valence Bond theory of electronic structure", Springer-Verlag, Berlin, 1982
193. Hiberty, P. C., *Int. J. Quantum Chem.*, 19 (1981) 259.
194. Hiberty, P. C., "Ab Initio Calculations", Barcelona, 1990.
195. Sini, G., S. S. Shaik, J. M. Lefour, G. Ohanessian i P. C. Hiberty, *J. Phys. Chem.*, 93 (1989) 5661.
196. Shaik, S. S., *J.A.C.S.*, 103 (1981) 3692.
197. Shaik, S. S. i A. Pross, *J.A.C.S.*, 104 (1982) 2708.
198. Sini, G., P. C. Hiberty i S. S. Shaik, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1989) 772
199. Mulliken, R. S., *Phys. Rev.*, 41 (1932) 49.
200. Slater, J. C., *J. Chem. Phys.*, 43 (1965) S11.
201. Hiberty, P. C. i D. L. Cooper, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 169 (1988) 437.
202. McDouall, J. J. W. i M. A. Robb, *Chem. Phys. Lett.*, 142 (1987) 131.
203. Spiegelmann, F., P. Blaise, J. P. Malrieu i D. Maynau, *Z. Phys. D - Atoms, Molecules and Clusters*, 12 (1989) 341.
204. Klein, D. J. i N. Trinajstić (ed.), "Studies in physical and theoretical chemistry. 64.

- Valence Bond Theory and Chemical Structure", Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam, The Netherlands, 1990.**
205. Ramasesha, S. i Z. G. Soos, *Int. J. Quantum Chem.*, 25 (1984) 1003.
 206. Alexander, S. A. i T. G. Schmalz, *J.A.C.S.*, 109 (1987) 6933.
 207. Löwdin, P. O., *J. Chem. Phys.*, 18 (1950) 365.
 208. Slater, J. C., *J. Chem. Phys.*, 19 (1951) 220.
 209. Bertran, J., "Introducció al curs «Nous desenvolupaments en el mètode enllaç-valència»", Barcelona, 1990.
 210. Hiberty, P. C. i C. Leforestier, *J.A.C.S.*, 100 (1978) 2012.
 211. Hiberty, P. C. i G. Ohanessian, *J.A.C.S.*, 104 (1982) 66.
 212. Lepetit, M. B., J. P. M. Malrieu, D. Maynau i B. Oujia, *Phys. Rev. A*, 39 (1989) 3274.
 213. Lepetit, M. B., J. P. M. Malrieu, D. Maynau i B. Oujia, *Phys. Rev. A*, 39 (1989) 3289.
 214. Ohanessian, G. i P. C. Hiberty, *Chem. Phys. Lett.*, 137 (1987) 437.
 215. McWeeny, R., *Nature*, 323 (1986) 666.
 216. McWeeny, R., "Old and new approaches in valence bond theory", a "Valence Bond Theory and Chemical Structure" editat per Klein, D. J. i N. Trinajstić, Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam, The Netherlands, 1990.
 217. Löwdin, P. O., *Adv. Chem. Phys.*, 2 (1959) 207.
 218. Carter, E. A. i W. A. Goddard III, *J. Phys. Chem.*, 88 (1984) 1485.
 219. Carter, E. A. i W. A. Goddard III, *J.A.C.S.*, 108 (1986) 2180.
 220. Carter, E. A. i W. A. Goddard III, *J.A.C.S.*, 108 (1986) 4746.
 221. Schilling, J. B., W. A. Goddard III i B. J. L., *J.A.C.S.*, 108 (1986) 582.
 222. Schilling, J. B., W. A. Goddard III i B. J. L., *J.A.C.S.*, 109 (1987) 5565.
 223. Schilling, J. B., W. A. Goddard III i B. J. L., *J.A.C.S.*, 109 (1987) 5573.
 224. Carter, E. A. i W. A. Goddard III, *J. Chem. Phys.*, 86 (1986) 862.
 225. Carter, E. A. i W. A. Goddard III, *J. Phys. Chem.*, 91 (1987) 4651.
 226. Carter, E. A. i W. A. Goddard III, *J. Chem. Phys.*, 88 (1988) 1752.
 227. Carter, E. A. i W. A. Goddard III, *J. Chem. Phys.*, 88 (1988) 3132.
 228. Miralles, J., R. Caballol i J. P. Malrieu, *Chem. Phys.*, 153 (1991) 25.
 229. Miralles, J., J. P. Daudey i R. Caballol, *Chem. Phys. Lett.*, en premsa.
 230. Miralles, J., Burjassot (València), 1989, Tesi Doctoral.
 231. Spiegelmann, F., J. P. Malrieu, D. Maynau i J. P. Zurrú, *J. Chim. Phys.*, 83 (1986) 69.
 232. Bunge, C., *Phys. Rev. A*, 14 (1965).
 233. Saxe, P., D. J. Fox, H. F. Schaefer III i N. Handy, *J. Chem. Phys.*, 77 (1982) 5584.
 234. McKoy, V. i O. Sinanoglou, "Modern Quantum Chemistry", Vol. 2, Academic Press, New York, 1965.
 235. Hiberty, P. C., "Analysis of MO-CI wavefunctions in terms of valence-bond structures", a "Valence Bond Theory and Chemical Structure" editat per Klein, D. J. i N. Trinajstić, Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam, The Netherlands, 1990.
 236. Craig, M. i R. S. Berry, *J.A.C.S.*, 89 (1967) 2801.
 237. Fakley, M. E., J. R. Jennings i M. S. Spencer, *J. Catal.*, 118 (1989) 483.
 238. Wales, D. J., *Molec. Phys.*, 67 (1989) 303.
 239. Berry, R. S., *J. Chem. Phys.*, 30 (1958) 936.
 240. Harcourt, R. D., *Theor. Chim. Acta*, 2 (1964) 437.
 241. Harcourt, R. D., *Theor. Chim. Acta*, 6 (1966) 131.
 242. Harcourt, R. D., *Int. J. Quantum Chem.*, 4 (1970) 173.
 243. Mulliken, R. S., *J. Chem. Phys.*, 23 1833.
 244. Hurley, A. C., *Proc. Roy. Soc. London*, 248 (1958) 119.
 245. Hiberty, P. C. i G. Ohanessian, *Int. J. Quantum Chem.*, 27 (1985) 245.
 246. Hiberty, P. C. i G. Ohanessian, *Int. J. Quantum Chem.*, 27 (1985) 259.
 247. Hiberty, P. C. i G. Ohanessian, *J.A.C.S.*, 106 (1984) 6963.
 248. Hiberty, P. C., G. Ohanessian i F. Delbecq, *J.A.C.S.*, 107 (1985) 3095.
 249. Sola, M., A. Lledós, M. Duran i J. Bertran, *Int. J. Quantum Chem.*, 40 (1991) 511.
 250. Boys, S. F., *Rev. Mod. Phys.*, 32 (1960) 296.
 251. Trinquier, G., *J.A.C.S.*, 112 (1990) 2130.
 252. Malrieu, J. P. i G. Trinquier, *J.A.C.S.*, 111 (1989) 5916.
 253. Ruedenberg, K., M. W. Schmidt, M. M. Gilbert i S. T. Elbert, *Chem. Phys.*, 71 (1982) 41.

254. Ruedenberg, K., M. W. Schmidt, M. M. Gilbert i S. T. Elbert, *Chem. Phys.*, 71 (1982) 51.
255. Ruedenberg, K., M. W. Schmidt, M. M. Gilbert i S. T. Elbert, *Chem. Phys.*, 71 (1982) 65.
256. Lam, B., M. W. Schmidt i K. Ruedenberg, *J. Phys. Chem.*, 89 (1985) 2221.
257. Adams, W. H., *Chem. Phys. Lett*, 11 (1971) 71.
258. Durand, P. i J. P. Malrieu, "Effective hamiltonians and pseudo-operators as tools for rigorous modelling", a "*Ab Initio* Methods in Quantum Chemistry - 1" editat per Lawley, John Wiley & Sons Ltd., Belfast, 1987.
259. Lindgren, I. i J. Morrison, "Atomic Many-Body Theory", Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, 1982.
260. Feschbach, H., *Ann. Physik*, 5 (1958) 357.
261. Feschbach, H., *Ann. Physik*, 19 (1962) 287.
262. Löwdin, P. O., *J. Math. Phys.*, 3 (1962) 969.
263. Bloch, C., *Nucl. Phys.*, 6 (1958) 329.
264. Des Cloizeaux, J., *J. Nucl. Phys.*, 0 (1960) 321.
265. Fraga, S. (ed.), "Química Teórica. Vol. I. Estructura, Interacciones y Reactividad", C.S.I.C., Madrid, 1989.
266. Møller, C. i M. S. Plesset, *Phys. Rev.*, 46 (1934) 618.
267. Nesbet, R. K., *Proc. Roy. Soc.*, A230 (1955) 312.
268. Davidson, E. R., L. B. McMurchie i S. J. Day, *J. Chem. Phys.*, 74 (1981) 5491.
269. Freed, K. F., *Acc. Chem. Res.*, 16 (1983) 137.
270. Brandow, B. H., *Rev. Mod. Phys.*, 39 (1967) 771.
271. McDouall, J. J. W., K. Peasley i M. A. Robb, *Chem. Phys. Lett*, 148 (1988) 183.
272. Clotet, A., J. P. Daudey, J. P. Malrieu, J. Rubio i F. Spiegelmann, resultats no publicats, .
273. Metz, J. Y. i J. Lievin, *Theor. Chim. Acta*, 67 (1985) 369.
274. Metz, J. Y. i J. Lievin, *Theor. Chim. Acta*, 67 (1985) 391.
275. Goodgame, M. M. i W. A. Goddard III, *Phys. Rev. Lett.*, 54 (1985) 661.
276. Dupuis, M., J. Rys i H. F. King, HONDO-76 programa 338 QCPE, University of Indiana, Bloomington IN 47401.
277. Daudey, J. P. i M. Pélissier, Adaptació de pseudopotencials.
278. Caballol, R. i J. P. Daudey, Adaptació del mètode ROHF general.
279. Pélissier, M., J. P. Daudey, J. P. Malrieu, S. Evangelisti, F. Spiegelmann, D. Maynau, J. Rubio i F. Illas, Cadena CIPSI de programes.
280. Rubio, J., Comunicació privada, (CASCI).
281. Spiegelmann, F., Comunicació privada, (ROMO).
282. Carbó, R., L. Domingo i J. J. Peris, *Adv. Quantum Chem.*, 15 (1982) 215.
283. Rubio, J., J. J. Novoa i F. Illas, *Chem. Phys. Lett*, 126 (1986) 98.
284. Durand, P. i J. C. Barthelat, *Theor. Chim. Acta*, 38 (1975) 283.
285. Spiegelmann, F., Comunicació privada, (CIDET).
286. Stoicheff, B. P., *Can. J. Phys.*, 35 (1957) 730.
287. Blaise, P., F. Spiegelmann, D. Maynau i J. P. Malrieu, *Phys. Rev. B*, 41 (1990) 5566.
288. Hubbard, J., *Proc. Roy. Soc. London Ser. A*, 276 (1963) 238.
289. Verges, J., R. Bacis, B. Barakat, P. Carrot, S. Churassy i P. Crozet, *Chem. Phys. Lett*, 98 (1983) 203.
290. Hiberty, P. C., J. P. Flament i E. Noizet, *Chem. Phys. Lett*, 189 (1992) 259.
291. Maynau, D. i J. P. Malrieu, *J. Chem. Phys.*, 88 (1988) 3163.
292. Caballol, R. i J. P. Malrieu, *Chem. Phys.*, 140 (1990) 7.
293. Karo, A. M. i A. R. Olson, *J. Chem. Phys.*, 30 (1959) 1232.
294. Karo, A. M. i A. R. Olson, *J. Chem. Phys.*, 30 (1959) 1241.
295. Matsen, F. A. i J. C. Browne, *J. Chem. Phys.*, 36 (1962) .
296. Rosenfeld, J. L. J., *Acta Chem. Scand.*, 18 (1964) 1719.
297. Ransil, B. J. i J. Sinai, *J. Chem. Phys.*, 46 (1967) 4050.
298. Hurley, A. C., "Electron Correlation in Small Molecules", Academic Press, London, 1976.
299. Lagowski, J. J., "Modern Inorganic Chemistry", Marcel Dekker Inc., New York (USA), 1973.
300. Rajzmann, M., F. Spiegelmann i J. P. Malrieu, *J. Chem. Phys.*, 89 (1988) 433.
301. Huber, K. P. i G. Herzberg, "Molecular Spectra and Molecular Structure. IV", Van Nostrand, Princeton, 1979.

302. Pettersson, L. G. M. i H. Åkeby, *J. Chem. Phys.*, 94 (1991) 2968.
303. Nelin, C. J., P. S. Bagus i M. R. Philpott, *J. Chem. Phys.*, 87 (1987) 2170
304. Bagus, P. S., C. J. Nelin, W. Müller, M. R. Philpott i Seki, *Phys. Rev. Lett.*, 58 (1987) 559.
305. Pettersson, L. G. M. i P. S. Bagus, *Phys. Rev. Lett.*, 56 (1986) 500.
306. Pacchioni, G., P. S. Bagus i F. Parmigiani (ed.), "Cluster Models for Surface and Bulk Phenomena", NATO ASI series, Serie B: Physics. Vol. 283., Plenum Press, New York, 1992.
307. Clotet, A., Tesi de Llicenciatura, (U.B. - Tarragona) (1988).
308. Gillespie, R. J. i R. S. Nyholm, *Quant. Rev.*, 11 (1957) 339.
309. Julg, A., *J. Molec. Struc. (Theochem)*, 169 (1988) 125.
310. Maynaud, D., Univ. Paul Sabatier, Toulouse, 1980, Tesi Doctoral.
311. Rubio, J., J. M. Ricart i F. Illas, *Trends in Chem. Phys.*, 1 (1991) 143.
312. Sauer, J., *Chem. Rev.*, 89 (1989) 199.
313. Ruetter, F. (ed.), "Quantum Chemistry Approaches to Chemisorption and Heterogeneous Catalysis", Kluwer Academic Publishers, The Netherlands, 1992.
314. Okuferko, J. H. i B. P. Woodruff, *Surface Sci.*, 95 (1980) 555.
315. Ritcher, H. i U. Gerhart, *Phys. Rev. Lett.*, 51 (1983) .
316. Wuttig, M., R. Franchy i H. Ibach, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 44 (1987) 317.
317. Illas, F., M. Bachs, J. Rubio i J. M. Ricart, *J. Chem. Phys.*, 91 (1989) 5466.
318. Illas, F., J. Rubio i J. M. Ricart, *J. Chem. Phys.*, 88 (1988) 260.
319. Illas, F., J. Rubio, J. M. Ricart i J. P. Daudey, *J. Chem. Phys.*, 93 (1990) 2521.
320. Casanovas, J., J. Rubio i F. Illas, *Chem. Phys. Lett.*, 180 (1991) 578.
321. Casanovas, J., Tesi de Llicenciatura, Univ. Barcelona (1990) .
322. Pauling, L., *J. Solid State Chem.*, 54 (1984) 297.
323. Bagus, P. S. i F. Illas, *Phys. Rev. B*, 42 (1990) 10852
324. Bagus, P. S., G. Pacchioni i M. R. Philpott, *J. Chem. Phys.*, 90 (1989) 4287.
325. Pacchioni, G., F. Illas, M. R. Philpott i P. S. Bagus, *J. Chem. Phys.*, 95 (1991) 4678
326. Pacchioni, G. i P. S. Bagus, *Surface Sci.*, en premsa .
327. Illas, F., J. Rubio i J. M. Ricart, *J. Chem. Phys.*, 95 (1991) 4225.
328. Mattson, A., I. Panas, P. Siegbahn, U. Wahlgren i H. Åkeby, *Phys. Rev. B*, 36 (1987) 7389.
329. Wahlgren, U., L. G. M. Pettersson i P. Siegbahn, *J. Chem. Phys.*, 90 (1989) 4613
330. Åkeby, H. i L. G. M. Pettersson, *Chem. Phys.*, 155 (1991) 197.
331. Illas, F. i P. S. Bagus, *J. Chem. Phys.*, 94 (1991) 1236
332. Clotet, A., J. M. Ricart, F. Illas i J. Rubio, resultats no publicats.
333. Bagus, P.S. i K. Hermann, *Phys. Rev. B* 33 (1986) 2987.
334. Flad, J., G. Igel-Mann, M. Dolg, H. Preuss i H. Stoll, *Surf. Sci.* 156 (1985) 930.

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
ANÀLISI OVB DE LA CORRELACIÓ ELECTRÒNICA. APLICACIÓ A SISTEMES MODEL
Anna Maria Clotet Romeu
DL:T-1556-2009 /ISBN: 978-84-692-4516-3

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
ANÀLISI OVB DE LA CORRELACIÓ ELECTRÒNICA. APLICACIÓ A SISTEMES MODEL
Anna Maria Clotet Romeu
DL:T-1556-2009 /ISBN: 978-84-692-4516-3

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
ANÀLISI OVB DE LA CORRELACIÓ ELECTRÒNICA. APLICACIÓ A SISTEMES MODEL
Anna Maria Clotet Romeu
DL:T-1556-2009 /ISBN: 978-84-692-4516-3

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
ANÀLISI OVB DE LA CORRELACIÓ ELECTRÒNICA. APLICACIÓ A SISTEMES MODEL
Anna Maria Clotet Romeu
DL:T-1556-2009 /ISBN: 978-84-692-4516-3

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
ANÀLISI OVB DE LA CORRELACIÓ ELECTRÒNICA. APLICACIÓ A SISTEMES MODEL
Anna Maria Clotet Romeu
DL:T-1556-2009 / ISBN: 978-84-692-4516-3