



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE QUERÉTARO

FACULTAD DE INGENIERÍA

ESTUDIO DE LA INTERACCIÓN INTER/INTRA
MOLECULAR EN EL DES $\text{ChCl} + \text{ZnCl}_2 [1 : 2]$ A
TRAVÉS DE MÉTODOS HÍBRIDOS META-GGA

Presenta:

Edgar Ivan Valerio Martínez

Tesis

Como parte de los requisitos para obtener el grado
de:

Ingeniero Físico

Director de Tesis:

Dr. José Alonso López Miranda

Codirector de Tesis:

Dra. Cristy Leonor Azanza Ricardo



Dirección General de Bibliotecas y Servicios Digitales
de Información



ESTUDIO DE LA INTERACCIÓN INTER/INTRA
MOLECULAR EN EL DES $\text{ChCl} + \text{ZnCl}_2$ [1:2] A TRAVÉS
DE MÉTODOS HÍBRIDOS META-GGA

por

Edgar Ivan Valerio Martínez

se distribuye bajo una [Licencia Creative Commons
Atribución-NoComercial-SinDerivadas 4.0
Internacional](#).

Clave RI: IGLIN-228343



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE QUERÉTARO
FACULTAD DE INGENIERÍA



**ESTUDIO DE LA INTERACCIÓN INTER/INTRA MOLECULAR EN EL DES
ChCl + ZnCl₂[1:2] A TRAVÉS DE MÉTODOS HÍBRIDOS META-GGA**

Tesis

Que como parte de los requisitos para obtener el grado de
Ingeniero Físico

Presenta:
Edgar Ivan Valerio Martínez

Director de Tesis:
Dr. José Alonso López Miranda

SINODALES

Dr. José Alonso López Miranda (UAQ)
Director

Dra. Cristy Leonor Azanza Ricardo (UNAM)
Codirector

Dr. Josué David Mota Morales (UNAM)
Vocal

Dr. Josué de Jesús Trejo Alonso (UAQ)
Suplente

Dr. Alberto Hernández Almada (UAQ)
Suplente

AGRADECIMIENTOS

Quiero dedicar este trabajo a mi papá y a mi mamá, quienes desde el principio me han apoyado de forma incondicional en todos mis proyectos y, sobre todo, han estado ahí en cada parte importante de mi vida, este es el resultado de muchos años de desvelo, esfuerzo y perseverancia. También quisiera agradecer a mis amigos como Antonio, Isaac, David, Regina, Naela, Elena, Ana A., Ambar y Monica que fueron parte fundamental para la realización de este documento. También quisiera mostrar gratitud a mi asesora, la Dra. Cristy ya que, durante mi formación como Ingeniero Físico y la elaboración de la presente tesis, tuve la oportunidad de involucrarme activamente en los proyectos de investigación dirigidos por ella. Su conocimiento, experiencia y sobre todo su calidad humana, me permitieron conocer ramas de la física desconocidas hasta ese momento por mi persona y en el camino convertirme en un mejor ser humano. Al igual que los que me guiaron y siempre estuvieron dispuestos a resolver mis dudas como el Dr. Josué Mota, Dr. Deshmukh, Dr. Alonso Miranda, el Dr. Almada, el Dr. Josué Trejo y el Dr. Aldrin quienes con sus cursos y consejos me mostraron nuevas formas de entender el mundo y finalmente a la Dra. Lucero, quien me apoyó con todos los trámites administrativos desde mi llegada a la carrera.

¡Muchas Gracias a todos! - Edgar

Dedicado a la memoria de la Dra. Josefina Ricardo Garcell.

1943 – 2021

ÍNDICE GENERAL

I	INTRODUCCIÓN	1
1	INTRODUCCIÓN	3
1.0.1	Hipótesis	3
1.0.2	Objetivos	3
II	MARCO TEÓRICO	5
2	CAMBIO CLIMÁTICO A LO LARGO DEL TIEMPO	7
2.0.1	Acciones contra el cambio climático	10
2.0.2	¿Por qué no interesa el cambio climático?	11
2.0.3	Competencia desleal	17
2.0.4	Economía lineal vs Economía circular	20
3	SOLVENTES Y TÉCNICAS DE LA NUEVA ERA	29
3.0.1	Solventes Eutécticos Profundos	31
3.0.2	Cloruro de Colina + Cloruro de Zinc	32
4	QUÍMICA CUÁNTICA COMPUTACIONAL	35
4.0.1	¿El problema de los N-electrones?	35
4.0.2	Formalismo de Campo Auto Consistente de Hartree-Fock-Dirac (HFD-SCF)	37
4.0.3	¿Antisimetría?	38
4.1	N-electrones	40
4.1.1	Orbitales de espín para el valor esperado	46
4.1.2	Método Variacional	48
4.1.3	Autoconsistencia y su integración con las computadoras	60
4.2	Post-Hartree-Fock-Dirac	63
4.2.1	Método de Integración de configuraciones (CI)	64
4.2.2	Métodos Multiconfiguraciones (MCSCF)	65
4.2.3	Métodos Perturbacionales	65
4.2.4	Métodos HFD-Relativistas	66
4.2.5	Ventajas y desventajas	67
4.3	Teoría Funcional de la Densidad	68
4.3.1	La escalera de Jacobb	71
4.3.2	Funcional de Minnesota Mo6-2x	74
4.3.3	Resumen de los métodos	76
4.4	Funciones Base (Basis set)	76
III	MATERIALES Y MÉTODOS	85
5	MATERIALES Y MÉTODOS	87
5.1	Implementación en Software (Gaussian)	87
5.1.1	¿Cómo lo hace Gaussian?	87
5.1.2	Hipersuperficie de Energía Potencial (PES)	88
5.1.3	FTIR teórico	90

5.1.4 FTIR experimental	91
5.2 Implementación del DES en Gaussian	91
IV RESULTADOS	93
6 RESULTADOS	95
6.0.1 Grupos de Mínimos Locales	95
6.0.2 Superficie de Energía potencial (Parcial)	99
6.0.3 FTIR	101
V CONCLUSIONES	107
6.1 Conclusiones	109
VI APÉNDICE	111
A CÓDIGOS	113
A.1 Código de extracción	113
A.2 Código de interpolado	116
B SOLUCIONES GENERALES PARA LA ESIT	117
B.1 Partícula libre	117
B.2 Partícula en la caja	118
B.2.1 Monodimensional	118
B.2.2 Tridimensional	120
B.3 Átomo de Hidrógeno	121
C SIMPLIFICACIONES	123
C.1 Reducción de $\langle \psi^N H^N \psi^N \rangle$	123
C.2 Permutaciones	124
D GRUPOS MÍNIMOS LOCALES	125
D.1 Configuraciones finales	125
BIBLIOGRAFÍA	133

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1	Muestra las distintas eras en las que se divide y organiza el tiempo histórico de la formación de nuestro planeta, así como sus características más relevantes [104].	7
Figura 2	Muestra la evolución del clima a lo largo de 66 millones de años, tomando como referencia el último periodo del Mesozoico hasta el final del Holoceno incluyendo el impacto de la antropización, así como tres posibles escenarios futuros apoyados en la concentración de RCP en el presente [111].	8
Figura 3	Porcentaje Influencia antropogénica sobre el cambio climático según los informes publicados por el IPCC.	10
Figura 4	Muestra los temas con mayor cantidad de búsquedas del 2021 en Estados Unidos, así como en el mundo.	12
Figura 5	Muestra la relación que tienen los riesgos económicos, ambientales, geopolíticos, sociales y tecnológicos con el cambio climático. Imagen traducida de <i>WEF Global Risk</i> [47].	16
Figura 6	Muestra las ventajas de enfrentar el cambio climático y cómo se ven beneficiadas muchas otras áreas.	19
Figura 7	A) Imagen representativa del átomo de Helio, con posiciones electrónicas bien definidas. B) Modelado aproximado del átomo de Helio, los 2 electrones se encuentran en la región de probabilidad, sin una posición definida [116]. . .	37
Figura 8	Método SCF-HF, el término de repulsión electrónica debe de evolucionar a uno que contemple las funciones de onda por cada electrón. .	37
Figura 9	Imagen representativa sobre el incremento del nivel de teoría, a medida que el funcional aumenta.	72
Figura 10	Muestra la integración que tienen los métodos Híbridos con gran parte de las teorías de cálculo electrónico más populares.	75
Figura 11	Establece la relación que hay entre los métodos HF, Post-HF y DFT con el método del campo autoconsistente	76

Figura 12	Representación de 3 primitivas gaussianas, su combinación y cómo se asemejan al orbital del tipo Slater.	77
Figura 13	Interpretación sobre la influencia de las basis set en el resultado final del cálculo de energías.	84
Figura 14	Secuencia de pasos en el software computacional Gaussian y los cálculos del campo autoconsistente.	88
Figura 15	Representación pictórica de una superficie de energía potencial en tres dimensiones.	89
Figura 16	Proceso de integración de $ZnCl_2$, al Cloruro de Colina, a través del método del cubo.	92
Figura 17	Imagen representativa del DES, haciendo énfasis en el ángulo θ y σ	95
Figura 18	Representa los 8 grupos con geometrías y características similares.	96
Figura 19	Análisis de los grupos mínimos locales, a través de su formación.	98
Figura 20	Superficie de energía potencial de coordenadas fijas y elementos interpolados.	100
Figura 21	Espectro FTIR para $ChCl+ZnCl_2$ [1:2] experimental y teórico, acotado en las regiones $4000-2600cm^{-1}$	103
Figura 22	Espectro FTIR para $ChCl+ZnCl_2$ [1:2] experimental y teórico, acotado en las regiones $1600-800cm^{-1}$	103
Figura 23	Espectro FTIR para $ChCl+ZnCl_2$ [1:2] experimental y teórico, acotado en las regiones $700-0cm^{-1}$	105

ÍNDICE DE CUADROS

Cuadro 1	Muestra las diferentes combinaciones más usadas en los DES, traducido de Smith. <i>Et al.</i> [100].	32
Cuadro 2	Porcentaje de formación de clusters en función de la relación molar de la sal $ZnCl_2$. (Datos tomados de Zou <i>et.al.</i> [121]).	33
Cuadro 3	Muestra un resumen con las principales características que ofrece cada método, al igual que la máxima cantidad de átomos soportados por cada uno de ellos.	67
Cuadro 4	Frecuencias en cm^{-1} ; Intensidades: w = débil, m = media, s = fuerte, vs = muy fuerte; Modos vibracionales: ν_s = estiramiento simétrico, ν_{as} = estiramiento asimétrico, δ = flexión, γ = meneo, ρ = balanceo.	104

ACRÓNIMO

SO Solventes Orgánicos

COV Compuestos Orgánicos Volátiles

DES Solventes Eutécticos Profundos

ChCl Cloruro de Colina

ZnCl₂ Cloruro de Zinc

BO Aproximación de Born-Oppenheimer

ESIT Ecuación de Schrödinger Independiente del Tiempo

PES Superficie de Energía Potencial

GML Grupos Mínimos Locales

RESUMEN

Deep Eutectic Solvents (DES) have taken an essential role as alternative media within the framework of Green Chemistry. In the present work, the main structural groups of minimum local energy are shown for a DES composed of Choline Chloride and Zinc Chloride, 1:2 molar ratio, respectively. The most stable structures revealed the existence of Zn_2Cl_5^- and ZnCl_3^- species, as experimentally observed, along with a contraction/bending of Choline that maximizes the O-Zn interactions. Employing the Boltzmann approach it was possible to construct a theoretical FTIR spectra and identify all the important experimental peaks. Through a systematic analysis of the DES components arrangement, a partial potential energy surface was calculated. In addition, the possible formation path of the DES was proposed based on both the minimum local energy and qualitative geometrical characterizations.

Los Disolventes Eutécticos Profundos (DES) han tomado un papel fundamental como medios alternativos en el marco de la Química Verde. En el presente trabajo se muestran los principales grupos estructurales de mínima energía local para un DES compuesto por Cloruro de Colina y Cloruro de Zinc, relación molar 1:2, respectivamente. Las estructuras más estables revelaron la existencia de especies Zn_2Cl_5^- y ZnCl_3^- , como se observó experimentalmente, junto con una contracción/flexión de la Colina que maximiza las interacciones O-Zn. Empleando el enfoque de Boltzmann fue posible construir un espectro FTIR teórico e identificar todos los picos experimentales importantes. Mediante un análisis sistemático de la disposición de los componentes del DES, se calculó una superficie de energía potencial parcial. Además, se propuso la posible trayectoria de formación del DES con base en la energía local mínima así como en la caracterización geométrica cualitativa.

Parte I

INTRODUCCIÓN

INTRODUCCIÓN

Debido al aumento en la demanda de los productos a consumir, la química involucrada en los procesos industriales y en el desarrollo de materiales se ha visto beneficiada en gran medida. Sin embargo, gran parte de los compuestos usados en estas técnicas no son biocompatibles ni sostenibles económicamente. Dentro del marco de la química verde, combinado con la propuesta de una economía circular, se busca reducir la emisión de compuestos orgánicos volátiles en la industria a través de la sustitución de Solventes Orgánicos (SO) por Solventes Eutécticos profundos (DES) [100]. Cuya composición general parte de sistemas formados a partir de una mezcla eutéctica de ácidos y bases del tipo Lewis, que pueden contener una variedad de especies aniónicas y/o catiónicas, lo que favorece la existencia iones grandes no asimétricos, teniendo una energía reticular baja y, por lo tanto, puntos de fusión bajos [90]. Estas características, permiten su aplicación como solventes ajustables a un bajo costo, debido a la disponibilidad de los componentes relativamente económicos y a su facilidad de preparación [31] [64]. Dentro de la gran cantidad de DES, la combinación sal de amonio cuaternario Cloruro de Colina [C₅H₁₄ClNO] más el ácido de Lewis Cloruro de Zinc [ZnCl₂] en proporción molar 1:2, se ha utilizado con éxito en la síntesis de oxazoles y síntesis de amidas primarias [109], además de su uso en galvanoplastia y extracción de metales [79] [2] [100]. Desde la perspectiva económica, el uso de dicho compuesto en ramas como la medicina, la ingeniería o la industria alimenticia, representa una disminución considerable en el costo de la producción de materia prima y, aunque todo parecen ser ventajas desde el punto de vista de la química, se presentan diferentes retos para su estudio.

1.0.1 Hipótesis

Es posible obtener propiedades físicas y químicas semejantes a las reportadas experimentalmente para el solvente eutéctico profundo Cloruro de Colina más Cloruro de Zinc en proporción 1:2, a través del modelado teórico de la molécula, calculando su función de onda y su energía vía funcionales híbridos Meta-GGA.

1.0.2 Objetivos

Modelar el Cloruro de Colina y el Cloruro de Zinc de forma independiente, para establecer una metodología de interacción a tra-

vés de uso del cálculo de primeros principios (*ab-initio*) o métodos semi-empíricos, obteniendo configuraciones estables que permitan la obtención de propiedades físicas y químicas, como la energía del estado base, los orbitales moleculares de mayor y menor ocupación, así como espectros que permitan validarle.

1.0.2.1 *Objetivos Específicos*

- Identificar el impacto antropogénico sobre el planeta, al igual que medidas para contrarrestarlo.
- Establecer un punto de conexión entre la economía circular y su integración en la química verde.
- Detallar el impacto ambiental y económico que tiene el uso de solventes orgánicos en la industria y cómo éstos pueden ser reemplazados por DES.
- Identificar la importancia del DES $\text{ChCl} + \text{ZnCl}_2$ en la industria.
- Deducir el método Hartree-Fock, con el objetivo de conocer sus virtudes y debilidades, para usarlas con objetividad en métodos mucho más avanzados.
- Encontrar un conjunto de primitivas gaussianas, al punto que se alcance un nivel de teoría óptimo que permita obtener los mejores resultados en los cálculos finales.
- Desarrollar una metodología que permita obtener configuraciones espaciales fiables y que esté dentro del alcance del software computacional Gaussian.
- Extracción y comparación de las propiedades físicas y químicas, obtenidas al resolver la función de onda para el $\text{ChCl} + \text{ZnCl}_2$, a través de espectros experimentales previamente obtenidos y determinar si éstos se semejan o no.

Parte II

MARCO TEÓRICO

CAMBIO CLIMÁTICO A LO LARGO DEL TIEMPO

Poco después de los inicios del planeta tierra, se observa una estrecha relación entre las fluctuaciones de la órbita terrestre, la radiación solar, la migración de los continentes y grandes erupciones volcánicas con el comportamiento del clima, el incremento o decremento de la temperatura en largos periodos de tiempo es localizado [45]. Los datos de la evolución del cambio climático provienen en gran parte de perforaciones en el fondo del mar, donde los valores de los isotopos de oxígeno y carbono encontrados en los microfósiles proporcionan información del pasado a través de sus concentraciones (RCP por sus siglas en ingles) [36] [111].



Figura 1: Muestra las distintas eras en las que se divide y organiza el tiempo histórico de la formación de nuestro planeta, así como sus características más relevantes [104].

global del periodo Cenozoico (Ref [1]), obteniendo una nueva curva climática llamada CENOGRID, con ello se consiguió una visión detallada del desarrollo de la temperatura en el mundo desde hace 66 millones

Sin embargo, los datos utilizados antes del 2000 tienen un límite de 34 millones de años, e incluso dentro de ese periodo de tiempo existen brechas que no se han podido reconstruir [53], lo que dificulta la identificación de los ciclos naturales y sus factores de influencia. En el año 2020 el equipo dirigido por Thomas Westerhold del centro MARUM de ciencias ambientales marinas en Bremen, evaluó un nuevo conjunto de isótopos bentónicos de referencia global

ERA PRECÁMBRICA (4550-570 M.A.): Un inmenso mar cubría toda la superficie terrestre. Durante este período se formaron las primeras rocas procedentes del magma.

ERA PALEOZOICA (570-250 M.A.): En esta era solo existía un bloque continental denominado Pangea. Aparecieron los primeros peces, reptiles y plantas.

ERA MESOZOICA (250-65 M.A.): Fragmentación de Pangea junto con la aparición de dinosaurios.

ERA CENOZOICA (65-1.6 M.A.): El planeta se pobló de aves y mamíferos.

ERA CUATERNARIA (1.6 M.A. a la actualidad): El hielo cubrió buena parte del hemisferio norte. Los seres humanos alcanzaron su estado actual.

de años, el tiempo transcurrido desde el periodo Cretácico (extinción de los dinosaurios) y el comienzo de la era Cenozoica.

El conocimiento preciso de la historia del clima y sus factores influyentes es de crucial importancia para clasificar los cambios climáticos actuales. CENOGRID (Ref [2]) muestra cuatro fases climáticas en la tierra durante el periodo Cenozoico, distinguibles por el hecho de que el dinamismo del sistema climático permanece 'atrapado' en estos estados durante un período de tiempo más largo. La fase *warmhouse* es la primera de ellas, comienza con el Paleoceno y termina al final de Eoceno. Ocurrió después del evento de extinción del Cretácico-Terciario que acabó con los dinosaurios y otros animales. La temperatura promedio era de 9 grados centígrados al inicio (66 Millones de años) y de 4 grados centígrados al final (34 Millones de años) [43] [117].

Mar de Hoces/Pasaje de Drake : es el tramo de mar que separa América del Sur de la Antártida, entre el cabo de Hornos (Chile) y las islas Shetland del Sur (Antártida)

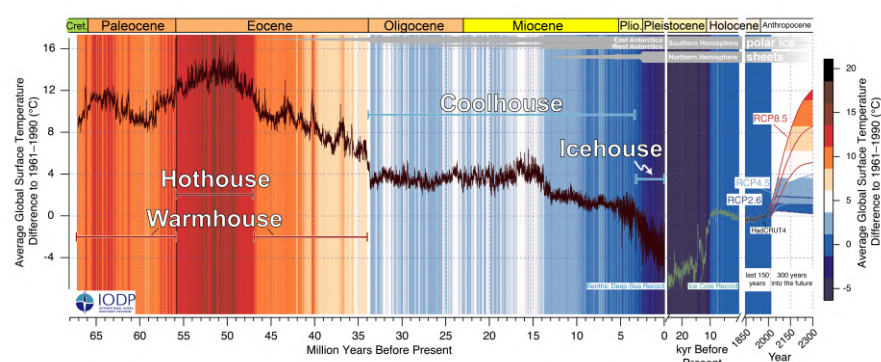


Figura 2: Muestra la evolución del clima a lo largo de 66 millones de años, tomando como referencia el último periodo del Mesozoico hasta el final del Holoceno incluyendo el impacto de la antropización, así como tres posibles escenarios futuros apoyados en la concentración de RCP en el presente [111].

En primera instancia se podría considerar que a lo largo de 32 millones de años la temperatura decreció como una pendiente negativa, no obstante, el tipo de fósiles ubicados temporalmente a lo largo del periodo del paleoceno, son radicalmente diferentes a los encontrados en el Eoceno.

Máximo térmico del Paleoceno-Eoceno: se refiere a un suceso anómalo de incremento de temperatura (+7°C), que ocurrió en un periodo de 10 millones de años.

Lo que sugiere que, en medio de esta fase, ocurrió un evento extremo de rápido calentamiento global (en términos geológicos) denominado **máximo térmico del Paleoceno-Eoceno** provocando otra gran extinción y dando lugar a la fase *hothouse* [49]. Durante esta fase, la presencia de hielo en la Tierra era escasa o nula, y la temperatura media alcanzó los 16 grados; la medida más alta registrada en la historia de la humanidad. En esta fase, gran parte de los reptiles que sobrevivieron en el Paleoceno perecieron, dando lugar a la especie predominante durante el Eoceno, las aves [38]. La fase *coolhouse* abarca desde la transición Eoceno-Oligoceno hasta el Plioceno. Durante este periodo, la abertura del pasaje de Drake concentró la corriente circumpolar

entorno a la antártica, propiciando la aparición de su casquete de hielo, acentuando el efecto albedo [102]. Al disminuir el nivel del mar a causa de los nuevos glaciares, se formó una capa 'agua fría que llevó al planeta a una temperatura de 0°C. Muchas de las especies que habitaban en aguas cálidas se extinguieron. La temperatura media continuó reduciendo a lo largo del Pleistoceno hasta llegar a los -5°C, esa fue la antesala de la fase icehouse y con ella la nueva edad de hielo hace 2.5 millones de años [18] [39].

En la actualidad nos encontramos en un periodo interglaciar del que saldremos inusualmente más rápido de lo normal. La ventana al pasado abierta por CENOGRID nos brinda contexto sobre los principales cambios climáticos que han acontecido en nuestro planeta, así como las principales extinciones masivas que les prosiguen. Al comparar los cambios de hoy con los del pasado, se facilita distinguir entre efectos naturales y antropogénicos [76]. Desde los inicios de la revolución industrial (XVIII) hasta la actualidad, el humano ha promovido el aumento desmesurado en las emisiones de gases de efecto invernadero [86] y con ello ha dado comienzo al Antropoceno [92].

Desde el inicio de este periodo, la temperatura del planeta ha ido aumentando de forma abrupta, lo que antes tomaba millones de años ahora está pasando en solo unos cuantos cientos y, tal como se ha mostrado, el planeta ha experimentado climas cálidos antes, pero fueron causados por eventos extremos, muy diferentes a los que se viven en la edad contemporánea. Uno de los principales desafíos de la época moderna es solventar los problemas ambientales que nosotros mismos provocamos [6].

El calentamiento global es un problema real y actuar sobre él es fundamental para gestionar los riesgos para la sociedad. Esto debe hacerse adaptable para el bienestar humano y, a su vez, adecuado para los discursos políticos. Sin embargo, la energía barata que los combustibles fósiles otorgan continúa ofreciendo caminos viables para el desarrollo económico y social en los países con economías emergentes, además de contribuir a la prosperidad en otras regiones [46] [112]. Es por ello que ha resultado complejo manejar el problema del clima en medio de otras prioridades de desarrollo sociales más apremiantes. El aumento de las temperaturas globales está provocando un desequilibrio en los ecosistemas naturales, así como cambios en el clima. Estos cambios pueden provocar una serie de consecuencias adversas para la humanidad, incluyendo el aumento del nivel del mar, inundaciones, sequías, disturbios alimentarios y, tal como lo indica la historia, una nueva extinción [57].

CENOGRID es capaz de obtener tres escenarios representativos a futuro para las temperaturas globales, gracias a la concentración de RCP que hay en la actualidad. Con una concentración de 2.6 en los microfósiles, se sugiere que para 2100 el estado del clima será comparable con el clima óptimo del Mioceno (hace 16 millones de años),

Antropogénico: refiere a las acciones humanas que influye en el medio ambiente, el término es normalmente utilizado para referir a la contaminación ambiental.

Antropoceno: época geológica propuesta para suceder o reemplazar al denominado Holoceno. Se distingue por el papel central que desempeña la humanidad para propiciar significativos cambios geológicos

si las emisiones son constantes después de 2100 y no se estabilizan antes del 2250, se alcanzará una concentración de 4.5 provocando que el planeta entre en la fase *warmhouse* (no existe registro de dicha fase desde hace más 35 millones de años). El clima global para 2300 podría ingresar a la fase *hothouse* vivida en el Eoceno temprano (hace 50 millones de años) con sus múltiples eventos de calentamiento global y extinciones [111].

2.0.1 Acciones contra el cambio climático

El IPCC: tiene como objetivo proveer al mundo con una opinión objetiva y científica sobre el cambio climático, sus riesgos naturales, políticos y económicos [14] [110]

Con los nuevos datos sobre la mesa, es buen momento para preguntarse ¿estamos haciendo algo para evitarlo? En 1990 el Panel Intergubernamental del Cambio Climático (IPCC) lanzó el primer Informe de evaluación sobre el cambio climático, donde argumentaron que, si la única causa del calentamiento observado fuese resultado de los gases de efecto invernadero de origen humano, la sensibilidad climática subsecuente se acercaría a los valores inferiores elaborados por los modelos. Por consiguiente, el aumento observado podría deberse en gran medida a una variabilidad natural, y es poco probable que se deba a la influencia antropogénica [25].

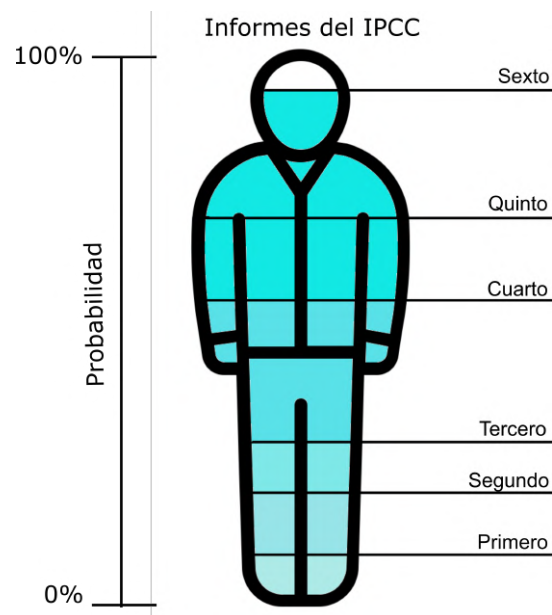


Figura 3: Porcentaje Influencia antropogénica sobre el cambio climático según los informes publicados por el IPCC.

En el segundo informe (1996) se determinó que el dióxido de carbono era el factor más importante que contribuye al forzamiento antropogénico del cambio climático, lo que abre la posibilidad de que las actividades humanas alteren el clima de la Tierra en una medida sin precedentes en la historia de la humanidad [27]. En 2001 el tercer informe dictaba que las emisiones de gases de efecto invernadero y

de aerosoles debidas a actividades humanas seguían modificando la atmósfera y, a su vez, cambiando el clima. Por lo tanto, se consideró la necesidad de un nuevo protocolo más severo con la ratificación de más países como Estados Unidos y Rusia [29].

El cuarto Informe llegó en 2007, donde se considera como 'muy probable' la influencia del humano sobre el cambio climático, además se observó que las concentraciones atmosféricas mundiales de CO₂, metano (CH₄) y óxido nitroso (N₂O) aumentaron notablemente por efecto de las actividades humanas desde 1750, siendo muy superiores a los valores preindustriales, determinados a partir de pruebas RCP y núcleos de hielo [26]. El quinto informe fue publicado a finales del 2014, donde se considera como 'extremadamente posible' que la actividad humana esté detrás del calentamiento que el mundo ha experimentado. Tal como se muestra en la figura 3, es posible observar un cambio radical en la ideología general sobre la influencia que tienen las actividades humanas sobre su entorno [24]. Y el último informe ha sido publicado en junio del 2022 donde se advierte que, para limitar el calentamiento global a un máximo de 1.5 grados centígrados, las emisiones de gases de efecto invernadero deben de reducirse en un 43 % desde la actualidad hasta el 2030 [28]. Las advertencias emitidas por el IPCC no son aisladas, en 1992 La Cumbre para la Tierra dio lugar a la Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático (CMNUCC), con el que 197 países promueven reforzar la conciencia pública a escala mundial sobre los problemas relacionados con el cambio climático, bajo el tratado del mismo nombre. Desde entonces se han incorporado nuevos anexos al documento, como el protocolo de Kioto (2005), que posee dos instrumentos únicos, conocidos como el Mecanismo de Desarrollo Limpio (MDL) y la Implementación Conjunta. Así, al invertir en proyectos de tecnología limpia en economías en vías desarrollo o en los estados postsoviéticos, las economías avanzadas obtienen **bonos de carbono** que pueden vender, o ser compensadas por sus cuotas de emisiones. Sin embargo, los incentivos no han sido suficientes, por lo que en 2015 surge el acuerdo de París, en el cual se pretende mantener el aumento de la temperatura global promedio por debajo de los 2 °C y perseguir esfuerzos para limitar el aumento a 1.5 °C [5].

2.0.2 ¿Por qué no interesa el cambio climático?

Aunque, en papel, las diferentes medidas tomadas por los gobiernos son buenas, la realidad mostrada por CENOGRID es otra. Los **Compuestos Organicos Volatiles** COV (amenudo componentes de combustibles derivados del petróleo, fluidos hidráulicos, diluyentes de pintura y agentes de limpieza en seco) no se han reducido hasta los niveles sugeridos, mientras que muchos otros países en vías de desarrollo ni siquiera participan en los tratados. De esta forma, dife-

Bonos de Carbono: convierten las emisiones de CO₂ en una mercancía dándoles un precio. Estas emisiones se clasifican en dos categorías, créditos de carbono o compensaciones de carbono, y pueden comprarse y venderse en un mercado de carbono.

Los compuestos orgánicos volátiles son sustancias químicas artificiales que se utilizan y producen en la fabricación de pinturas, productos farmacéuticos y refrigerantes. Los COV suelen ser disolventes industriales, como el tricloroetileno; compuestos oxigenados de combustible, tales como metil terc-butil éter (MTBE); o subproductos producidos por la cloración en el tratamiento del agua, como el cloroformo [107].

rentes movimientos sociales enfocados en la preservación del medio ambiente, a través de instituciones sin ánimo de lucro y descentralizadas del gobierno, realizan actividades de interés social bajo el nombre de ONGs, tales como Greenpeace, The Nature Conservancy (TNC), World Wildlife Fund (WWF), International Pollutants Elimination Network (IPEN), Earth Action, Global Green Growth Institute (GGGI), entre otras. Sin lugar a dudas el ambientalismo es uno de los mayores movimientos sociales de la época contemporánea y por tanto es de esperar que se haya impregnado en diferentes escalones de la sociedad [56].

2.0.2.1 Infoxicación

Infoxicación: exceso o sobrecarga de información que te impide profundizar en los temas que aboradas.

Con la llegada de internet, además de su portabilidad y su adaptación a muchos entornos de nuestra vida cotidiana, queda claro que la posibilidad de una persona para obtener información o entretenimiento sobre cualquier tema se encuentra a un clic de distancia. Aunque, en esencia, es más sencillo buscar y encontrar respuestas, solo basta con hacer una búsqueda en 'Google Trends' [21] para descubrir que los términos más buscados en el mundo son acerca de deportes, problemas sociales, el mercado de valores y diferentes artistas musicales, así como entretenimiento variado (Figura 4). La pregunta que surge es obvia, ¿por qué no hay búsquedas del cambio climático en tendencias? Después de todo, es algo que amenaza con extinguirnos como especie.



Figura 4: Muestra los temas con mayor cantidad de búsquedas del 2021 en Estados Unidos, así como en el mundo.

Quizás, las diferentes naciones con sus múltiples tratados y los diferentes movimientos ambientalistas esparcidos por todo el mundo, incluyendo las ONGs, no han destinado suficientes recursos para ha-

cer llegar la información sobre los efectos del cambio climático a todos los escalones de la sociedad. Pero si eso fuese así, pocas personas tendrían en mente las consecuencias que provoca el aumento de la temperatura a nivel global [89]. La emergencia climática que se está desarrollando nos ha acostumbrado a escuchar terribles predicciones sobre cómo nuestro mundo se está convirtiendo en un lugar más inestable e inhóspito. El derretimiento del hielo, el aumento del nivel del mar, los fenómenos meteorológicos extremos, las inundaciones, las extinciones de ciertas especies y las sequías no solo generan destrucción ambiental, sino también riesgos a la salud y la seguridad alimentaria.

La publicación 'Fear doesn't work' escrita por 'Climate Tracker' [103] puede mostrarnos un panorama mucho más amplio acerca del por qué no nos importa el cambio climático, nos habla acerca de que nuestra capacidad para preocuparnos por algo es como un vaso, que podemos llenar con una cierta cantidad de miedo y, de tanto exponernos a imágenes terribles, hemos desbordado el vaso y nos hemos saturado; **infoxicado**. Múltiples escenarios postapocalípticos han sido retratados en cine, literatura y videojuegos, vivimos en una cultura que parece aceptar que el futuro será obligatoriamente un infierno cercano a una distopia, el resultado: el miedo ya no funciona [40].

2.0.2.2 Negacionismo

Si el miedo no funciona, nuevas corrientes ideológicas salen a la luz, como el negacionismo del cambio climático [71]. La concentración de isótopos de oxígeno y carbono encontrados en diferentes microorganismos en el fondo del mar y los múltiples estudios sobre dióxido de carbono contenido en las capas de hielo en la Antártida muestran una estrecha relación entre el CO₂ (COV) y la temperatura, si el CO₂ sube o baja también lo hará la temperatura. Este tipo de datos muestran el cambio climático como un conjunto de ciclos, donde hay épocas muy calurosas, como la fase hothouse, y otras muy frías por debajo de los -4 grados centígrados, como la fase Icehouse. Los negacionistas usan el comportamiento de picos y valles como argumento para demostrar que 'solo' nos encontramos en un ciclo de aumento de temperatura y que naturalmente comenzará a descender, tal como lo ha hecho antes, observar los datos históricos para generar una extrapolación a futuro es una idea razonable, pero no por ello hay que olvidar la velocidad con la que ocurren dichos cambios, a pesar de eso, éste no es el mejor argumento que tienen a su favor. Tal como sucede en los aspectos cotidianos de la vida, si se busca limitar algo debe de ser compensado con otra cosa, de cierta manera existe una dualidad implícita, las energías y las sustancias químicas artificiales no son la excepción a la regla. Si los países con un alto desarrollo humano se han comprometido a reducir las emisiones de compuestos que tienen una alta presión de vapor y baja solubilidad en agua, es lógico pensar en alternativas que mitiguen la quema de combustibles fósiles, el uso

Climate Tracker: es una organización internacional sin ánimo de lucro cuyo objetivo es apoyar, formar e incentivar un periodismo climático a nivel mundial.

La negación, el rechazo o la duda injustificada que contradice el consenso científico sobre el cambio climático, incluida la medida en que es causado por los humanos. Sus efectos sobre la naturaleza y la sociedad humana son conceptos ampliamente usados por estos colectivos.

de sustancias nocivas para el medio ambiente y que, a su vez logren igualar o superar el rendimiento de los ya existentes [8].

2.0.2.3 Intereses

Química verde.
Consiste en desarrollar metodologías para modificar las sustancias y los procesos dañinos involucrados en el desarrollo de un producto

Energía verde.
Cualquier tipo de energía que se genera a partir de recursos naturales, como la luz solar, el viento o el agua, tal es el caso de los coches híbridos o eléctricos.

Es aquí cuando surge el negocio de la energía y la química verde. El inmenso 'océano azul' que ha abierto esta nueva filosofía permite que viejas empresas que trabajaban con combustibles fósiles se cambien lentamente a energías verdes [62]. A su vez, nuevas transnacionales encargadas de generar y distribuir energía limpia a todo el mundo han comenzado a tener un crecimiento exponencial, por citar algunas: Iberdrola, Abengoa, Acciona, Alten, X-Elio, Naturgy, Bas Corporation, FVR, entre otras [54]. Así mismo, múltiples procesos químicos alojados en las etapas de extracción, refinación y fabricación, han comenzado a operar bajo los principios de la química verde, generando cuantiosas ganancias para empresas que han decidido cambiar el modelo de negocio. El cambio es algo que ya está ocurriendo, eventualmente gran parte de nuestros artículos a consumir, tendrán alguna insignia de que fueron manufacturados a través de procesos limpios, inclusive existirá una gran presión social para comprar dichos artículos, aunque sean más costosos; después de todo estamos ayudando al planeta. El eslogan que vemos en el presente es: 'lo verde es mejor' e inevitablemente debe de venir una pregunta a nuestra mente ¿acaso la idea del cambio climático no está financiada por estos nuevos modelos de negocio para comprar 'cosas verdes'? [93], ese el mejor argumento que tiene un negacionista contra el cambio climático, los intereses económicos que hay de por medio.

2.0.2.4 Tecno-optimismo

Si los intereses económicos han logrado permear nuestra sociedad, ¿debemos preocuparnos por frenar en este momento el cambio climático? En el ensayo sobre el principio de la población por Thomas Malthus (XVIII) se pretende interpretar la desigualdad económica, la miseria y la pobreza de las masas trabajadoras como una consecuencia práctica del crecimiento de la población y la escasez de recursos [73]. Malthus afirmaba que la población se duplicaba cada 25 años, presentando un crecimiento exponencial; por el contrario, los medios de subsistencia, en el mejor de los casos, presentaban un crecimiento lineal. Una crisis alimenticia sin precedentes se estaba gestando. Sin embargo, Malthus no contaba con los fertilizantes, insecticidas y semillas más resistentes que aparecerían algunos años más tarde, disparando la producción de los medios de subsistencia y evitando una crisis humanitaria. Desde esa perspectiva, no importa que el planeta se esté calentando más de lo normal, ya que aún no contamos con las tecnologías que tendremos dentro de 20 o 30 años, que quizás solucionen este y otros problemas contemporáneos de una forma

más sencilla; deberíamos de relajarnos, comenzar un cambio paulatino y, siendo más tecno-optimistas, iniciar con el uso del gas natural en lugar gasolina, comprar plástico biodegradable, un nuevo auto eléctrico y ser más flexibles con las **economías en desarrollo**, ya que la transición a energías y procesos verdes requiere de un alto poder adquisitivo. Además, los recientes movimientos sociales, la tensión entre países a causa de la lucha por territorios, la hiperinflación o los importantes descensos de las monedas a nivel mundial son asuntos mucho más importantes a resolver [13].

2.0.2.5 ¿Hay problemas más importantes a resolver?

Muchas personas se sienten identificadas con los argumentos planteados por los negacionistas, de pronto los estudios científicos dejan de tener valor, ¿y si solo están intentando vender el nuevo producto verde? Inclusive las personas que no son partidarias del negacionismo terminan sucumbiendo a una post verdad: en la vida cotidiana hay asuntos más apremiantes. Es por ello que es un buen momento para realizar una metamorfosis en la forma con la que se analiza el cambio climático, el Foro Económico Mundial (WEF) ha editado desde 2008 un informe sobre los riesgos que amenazan a la humanidad. Problemas como pandemias, guerras o crisis económicas han sido lentamente desplazados por armas de destrucción masiva, eventos meteorológicos extremos, crisis de agua y el fracaso de medidas contra el cambio climático. No es que los demás riesgos no existan, sino que, en términos de impacto mundial, los relacionados con la alteración del medio ambiente pueden causar mucho más daño. En el informe del 2020 elaborado por el WEF sobre los riesgos que amenazan a la humanidad, se visualizan todas las amenazas como una red de problemas que están conectados entre sí [47].

Las economías en desarrollo se caracterizan por poseer una economía con un gran componente agrario, así como una escasa industrialización y diversos problemas económicos

WEF: es una organización privada, internacional, independiente y sin fines de lucro. Involucra a líderes empresariales, políticos, intelectuales y sociales a nivel global, quienes, comprometidos a mejorar el estado del mundo, buscan influir en las agendas industriales, regionales y globales.

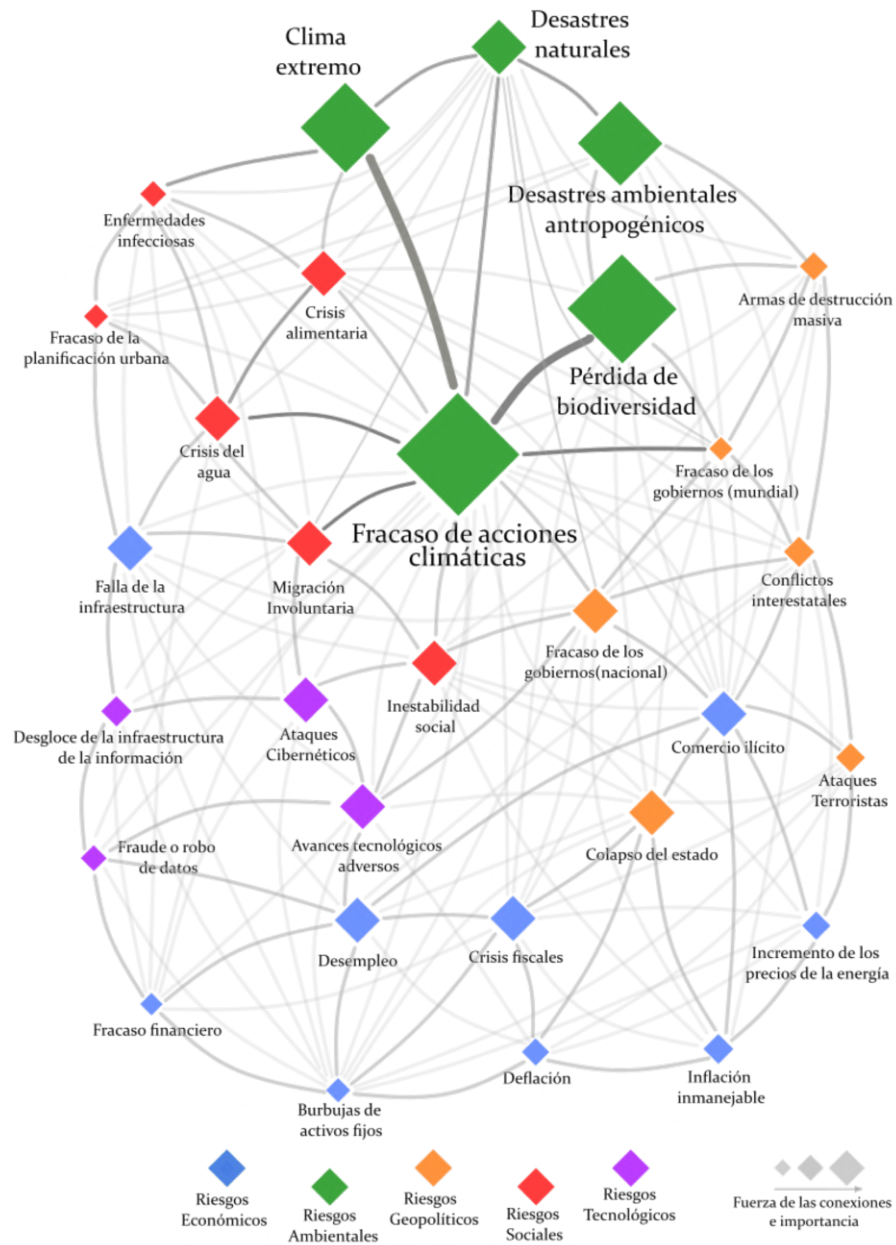


Figura 5: Muestra la relación que tienen los riesgos económicos, ambientales, geopolíticos, sociales y tecnológicos con el cambio climático. Imagen traducida de *WEF Global Risk* [47].

El cambio climático es el problema que más conectado está a otros problemas. Al haber un incremento en la temperatura global del planeta, las precipitaciones migrarán a lugares más fríos, haciendo que deje de llover donde era habitual que pasara, provocando una sequía en las plantaciones, presas y ecosistemas que dependen directamente de este fenómeno, lo que se traducirá en una desestabilización del sistema alimenticio, aunado a ello, la migración de fauna provocará una lenta, pero progresiva extinción de especies; toda la cadena alimenticia comenzará desmontarse [66]. Por otro lado, la migración de

climas viene de la mano con desastres naturales mucho más intensos y frecuentes, lo que pondrá a prueba la infraestructura de los países que, en principio, no fue diseñada para soportar dichas adversidades (Figura 5). El hecho de que el planeta se vuelva en lugar mucho más inhóspito dará lugar a nuevas guerras por el control de recursos y permitirá el comercio ilícito a gran escala, una caída del sistema financiero sin precedentes terminará por desestabilizar todas las monedas de la mano con la hiperinflación y la pérdida masiva de empleos [12]. No hay que esperar 20 o 30 años para notar las consecuencias, países como Kiribati piden ayuda porque se están hundiendo a causa del incremento del nivel del mar relacionado al cambio climático [19], estos ya no son ONGs, organizaciones multigubernamentales o empresas del sector privado con intereses de por medio, son un país entero que será inhabitable en los próximos 13 años. El término 'refugiado climático' será cada vez más sonado en los noticieros. Y lo más alarmante es que este informe se realizó tomando en cuenta nuestra población actual, 7,500 millones de personas, pero se calcula que para 2050 el número esté cerca de los 10,000 millones. Si todo está conectado y el cambio climático empeora casi todas las situaciones ¿sigue teniendo sentido pensar que hay problemas más urgentes?

2.0.3 Competencia desleal

El mejor tratado que se tiene en la actualidad para enfrentar dicho problema es el ya mencionado acuerdo de París, firmado por 195 países que se comprometen a reducir las emisiones de COV y, con ello, no subir más de 2 grados la temperatura media global por encima del nivel reportado en 2015. Sin embargo, en 2019 las temperaturas promedio mundiales aumentaron en 0.6 grados centígrados, y para 2022 aumentaron a 1.1 grados centígrados. La concentración de dióxido de carbono atmosférico aumentó en 416 partes por millón en 2022, frente a las 317 partes por millón registradas en 1960 [96]. Existe una brecha significativa entre las acciones que toma el mundo y el escenario necesario para mantener el calentamiento por debajo de 2°C [16]. En el informe anual publicado por la NASA y la Administración Oceánica y Atmosférica Nacional sobre el calentamiento global [81], se denuncia la mala administración de los líderes globales que siguen afirmando que es posible mantener el calentamiento global por debajo de 1,5°C 'solo' con las medidas establecidas por el acuerdo de París. El cambio climático está ocurriendo y, desde que comenzamos a registrar las temperaturas, la tendencia es clara, **cada vez hace más calor** [72] y ya no podemos detenerlo. De hecho, en todos los acuerdos que se han firmado hasta la época se busca **reducir los riesgos** y efectos del cambio climático, nadie piensa en evitar el cambio climático, solo en cómo hacerlo menos malo. Esperar una solución a través del tecno-optimismo y el cambio paulatino nos llevará más rápido

Kiribati: ubicado en Oceanía, no es solo uno de los países más pequeños y aislados del mundo, también es uno de los vulnerables al aumento de las temperaturas. Se espera que sus islas sean sepultadas por el océano dentro de 10 o 15 años, dejando sin hogar a más de 100,000 personas.

Reducir Riesgos: el cambio climático no se puede combatir, pero sí sus consecuencias. No podemos hacer que el clima se vuelva más benigno, pero sí frenar la emisión de gases de efecto invernadero, que son los que aceleran las consecuencias del cambio climático.

de lo que creemos a una las peores crisis humanitarias que jamás se han registrado en la historia por nuestra especie. No podemos esperar que un aparato tecnológico elimine el problema de la noche a la mañana, principalmente porque no hay solución a este error. En los últimos años, la sociedad en general se ha plagado con imágenes que refieren a la devastación provocada por diversos fenómenos naturales, como la grave crisis de agua que se vive en diversos países de América Latina o como el caso del huracán Irma que batió récords de duración y potencia, dejando daños estimados en 77 mil millones de dólares [88]. Si los países no se comprometen más, el gran acuerdo no servirá de nada. Tenemos poco tiempo y las consecuencias ya se han comenzado a ver: cosechas perdidas, hambre, guerras por el control del agua, gente obligada a emigrar, refugiados climáticos y, finalmente, gobiernos que no están o no buscan estar preparados para el futuro. Si se busca encontrar un mecanismo de acción para propiciar medidas que, en verdad, permitan reducir el impacto que tendrá el cambio climático en lo que resta de nuestras vidas y en el futuro, entonces es necesario eliminar las dudas que hay en torno a él y, con ello, enfrentar el mejor argumento de un negacionista.

2.0.3.1 Juego limpio y libre mercado

Subsidios Implícitos:

La principal diferencia entre los subsidios explícitos e implícitos es la transparencia. Mientras los primeros se reflejan en el presupuesto final, los segundos no se ven y, por lo tanto, son más difíciles de identificar, calcular, reformar y controlar.

Los intereses económicos que existen entre grupos que apoyan el cambio climático y los que lo declinan están en un aparente empate, pero la verdad es que no es así, las ayudas del estado se las llevan generalmente las energías y los procesos químicos que más COV producen, y emitir COV la mayoría de las veces no tiene ninguna multa. El Fondo Monetario Internacional (FMI) estima que 5,9 billones de dólares son efectivamente el reflejo real de los costos ambientales y los impuestos al consumo no percibidos (**subsidios implícitos**). Por cada dólar comprometido para abordar la crisis climática, se gastan cuatro dólares en subsidios a los combustibles fósiles que mantienen viva dicha crisis. En otras palabras, a pesar de los aumentos constantes a los precios de los combustibles, estos siguen siendo artificialmente bajos, lo que permite mantener los costos del transporte y el comercio contenidos a nivel internacional. No hay un empate entre dos ideologías, los que niegan que tenemos un problema tienen la ley de su parte. Por supuesto que hay intereses económicos, y siempre los habrá cuando haya empresas de por medio. Es indispensable exigir que los gobiernos garanticen un juego limpio y un libre mercado.

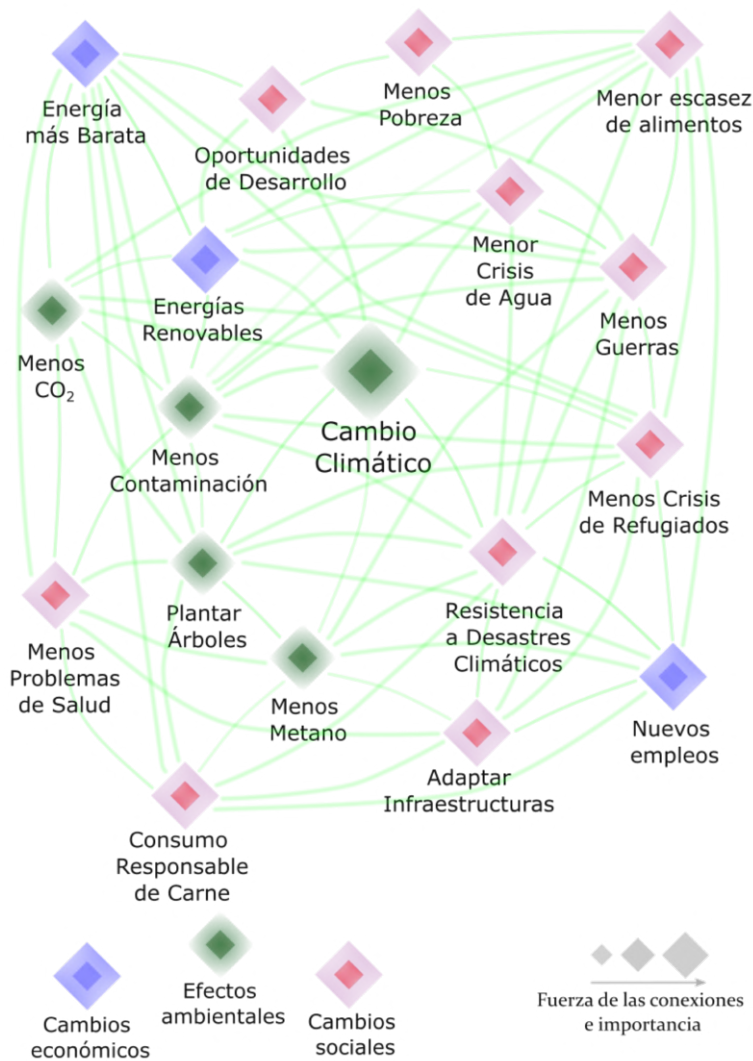


Figura 6: Muestra las ventajas de enfrentar el cambio climático y cómo se ven beneficiadas muchas otras áreas.

A los negacionistas que declinan los estudios sobre cambio climático no les gusta que se conozcan ciertos datos, como que la energía solar es ya más barata que el carbón, el petróleo o el gas natural y que, gran parte de las veces la infraestructura completa es local o que en 2020 España reportó que es capaz de cubrir el consumo eléctrico en tres de cada cuatro casas solo con energía eólica [4] [7]. Inclusive China, el principal emisor de dióxido de carbono, cuenta con el 40 por ciento de los aerogeneradores del mundo [51] y que las emisiones de COV en las fábricas están directamente relacionadas con los procesos químicos necesarios para fabricar el producto a consumir, mismos que, en la mayoría de los casos, pueden ser suplantados por procesos verdes, que se encuentran en desarrollo en este momento. Así que la post verdad fomentada por los negacionistas sólo tiene un nombre: manipulación. La manipulación no funciona tan bien cuando se sabe que se está siendo manipulado. Algunos detractores del

cambio climático afirman que gran parte de los involucrados en la investigación sobre el cambio climático tienen conflictos de intereses, pero la realidad es que los expertos involucrados en el IPCC, CMNUCC o el WEF han sido elegidos por cada uno de los países que lo integran, y no cobran por su participación. Además, los diversos informes publicados por ellos arrojan una conclusión innegable, si bien es cierto que a través del tiempo el aumento de temperatura puede caracterizarse en ciclos, como la transición que hubo entre la fase *warmhouse* y la fase *coolhouse*, también es cierto que el tiempo entre fases es de millones de años, y que el aumento desmedido que se vive en la actualidad solo ha sucedido en los últimos 150 años, la velocidad con la que la temperatura aumenta es avasalladora [101], el problema tiene dos industrias a enfrentar, la energética y la que otorga productos a consumir. En general, atacar el cambio climático soluciona de forma directa e indirecta muchos de los problemas actuales; dejar de emitir cantidades excesivas de COV a la atmósfera y absorber la cantidad existentes a través de la reforestación provocarán que el cambio del clima sea paulatino, los lugares donde el clima ha cambiado por completo volverán a estabilizarse, lo que se traduce en una menor escasez de alimentos y en una propuesta sólida contra la crisis de agua. Además, al haber menores cantidades de gases tóxicos para el humano en el ambiente, los problemas de salud mejorarán enormemente, tal como se observa en la figura 6. Al entender que no podemos eliminar el problema y que solo podemos adaptarnos a él, lograremos generar resistencia hacia los desastres climáticos, mediante infraestructuras mucho mejor preparadas, redes energéticas mejor distribuidas y nuevas oportunidades de desarrollo, así como nuevos empleos, provocando una menor cantidad de pobreza. En la actualidad la red energética está basada en combustibles fósiles, algunos países los tienen y otros no, esto genera guerras para controlarlos y una crisis de precios. Cambiar la base a energías renovables no solo producirá menos CO₂, también generará energía más barata y se disminuirá el riesgo de conflictos, debido a que la energía deja de depender de un sitio clave, puede producirse en casi cualquier lugar y, simultáneamente, fortalece a la sociedad, aunque falle un punto en la infraestructura de la red, el resto sigue funcionando a diferencia de los grandes canales de petróleo o gas natural

2.0.4 *Economía lineal vs Economía circular*

Debido a los impactantes datos en materia de contaminación, a finales del siglo XX y comienzos del XXI surgieron diversos conceptos económicos, científicos y políticos que ayudarán a amortizar el impacto que el cambio climático tendrá en nuestras vidas y en la de las generaciones futuras, así como en nuestro mundo. Algunas de estas propuestas se enfocan, por ejemplo, en el reciclaje de los desechos

cotidianos, sin embargo, la segmentación de un problema sistémico es una idea liberal. Establecer que el consumidor tiene toda la culpa solo aparta la vista del problema central, una **producción capitalista insostenible** [95]. Tanto el capitalismo, el comunismo o todos aquellos sistemas sociales y económicos que han surgido a lo largo de la humanidad tienen el mismo problema en común: la manera en que fabricamos y usamos las cosas. El proceso de creación del producto a consumir consiste en 6 fases: (I)extraer los recursos naturales (materia prima), (II)refinarlos, (III)convertirlos en materiales listos para usar, con los que (IV)fabricarán piezas, (V)que se ensamblarán para crear un producto final ofertado al cliente, y que se usará hasta que termine su vida útil para convertirse en un (VI)residuo contaminante. Sin embargo, todas las fases han producido residuos y todas contaminan emitiendo COV. Además, algunos productos también emiten residuos mientras son usados. Cuando la vida útil del producto termina, el proceso se activa otra vez. A esto se le conoce como **economía lineal**. De las 60,000 millones de toneladas de materia prima que se extraen al año, la mitad no se regenerará, se han convertido en 30 millones de toneladas de residuos al año, de los cuales solo menos de la mitad se consiguen reciclar. Somos pobres en recursos y ricos en basura [44], si el problema se centra en fabricar productos, entonces basta con que cambiemos de hábitos. Renunciar al aparato tecnológico más moderno, limitarse en la cantidad de gastos, vivir de forma más austera y tener menos hijos, por mencionar algunos ejemplos. A esto se le conoce como decrecer. ¿Qué tan bien se nos da decrecer? En el año 2000 había 700 millones de teléfonos en el mundo y para 2015 la cifra aumentó a 7 mil millones y, en el caso de los vehículos, EEUU por cada 1000 habitantes hay 800 automóviles, eso es casi un vehículo por persona [113]. La idea de volvernos minimalistas no funciona y, en cambio, mientras más alejado se encuentre el usuario del proceso de fabricación, más cara se vuelve cada fase, lo que se verá reflejado en el precio final del artículo nuevo.

2.0.4.1 Economía circular en las fases de producción

Quizás la opción más viable es producir artículos fácilmente reparables, donde el costo por reparación sea inferior al precio normal de un dispositivo, lo que representará un ahorro en las etapas de extracción, refinación y producción para la empresa y para el cliente, ya que con poco dinero ha obtenido un aparato funcional de nuevo. Sin embargo, un agente que organiza con eficiencia los factores económicos para producir bienes y servicios no se centra en el ahorro, sino en generar más dinero a través del marketing de la innovación de sus productos [50]. Una batería con más duración, mejor cámara, carga más rápida, tasas de refresco mucho más altas, un mayor espacio, mejor software, un diseño actual e inclusive hasta un nuevo color, son factores que propician la venta de nuevos dispositivos en cual-

Producción capitalista insostenible:

actualmente, el capitalismo es abiertamente incompatible con la sostenibilidad. Su crecimiento se basa en la creación de necesidades; bienes de consumo masivo que producen mayor cantidad de externalidades que el goce y disfrute del producto en sí.

Economía lineal: es el modelo tradicional donde, para fabricar productos, se extraen materias primas, se produce y luego se desecha, sin tener en cuenta la huella ambiental y sus consecuencias.

Economía Circular:
 es un modelo de
 producción y
 consumo que implica
 compartir, alquilar,
 reutilizar, reparar,
 renovar y reciclar
 materiales y
 productos existentes
 todas las veces que
 sea posible para
 crear un valor
 añadido. De esta
 forma, el ciclo de
 vida de los productos
 se extiende.

quier ámbito. Los productos altamente reciclables y actualizables son una idea que ya se ha barajado en el mercado, como el proyecto Ara, una iniciativa de Google para hacer celulares modulares, adaptables y fáciles de actualizar [20]. Si llevamos nuestro dispositivo a la fábrica, lo actualizamos con un nuevo procesador de última generación y una mejor cámara, obtendremos un equipo 'nuevo' sin haberlo fabricado desde cero. ¿Qué pasa en el momento en que ya no se pueda actualizar más? En la actualidad no conseguimos reciclar ni siquiera la mitad de los residuos [11] y esto tiene una razón, no están pensados para ser reutilizados. Si las piezas llegan al final de su vida útil y los materiales con los que están hechos son de alta calidad, sería posible volver a introducirlos en las fases primarias de creación y, con ello, obtener nuevas piezas a partir de ellos. Siguiendo esta misma tendencia, es posible decir que nuestros dispositivos serían mejores, más baratos y adaptados a las necesidades particulares del cliente, a un nivel nunca antes visto. Las compañías generarían miles de millones de dólares y, a su vez, estaríamos salvando el planeta.

¿Cuál es el problema si ya está todo resuelto? Si en verdad queremos reducir los efectos que tendrá el aumento de temperatura en nuestras vidas, tenemos que dejar de bombardear a las personas con datos alarmantes sobre el cambio climático, ya que nos hemos vuelto indiferentes a ello; y comenzar a ofrecer un nuevo modelo de negocios sin infoxicación, atractivo para el cliente y para el proveedor. Sin embargo, para que las compañías reduzcan el precio del artículo, deberían de estar seguras de que los materiales volverán a ellos de una forma fácil y rápida. La única solución práctica, es que el artículo fuese de su propiedad, ¿estaríamos dispuestos a tener lo último en tecnología, pero no poseerlo? La respuesta es que sí [98], el modelo de tarifas compartidas es algo que se vive de cerca en nuestro entorno. Cuando un individuo se transporta de un país a otro, no se plantea en comprar el avión o el tren, sino más bien un pasaje. Algo similar sucede en la industria del entretenimiento vía streaming, es posible tener un catálogo inmenso de películas o series a las que es posible acceder en cualquier momento del día, pero no poseerlas. Cuando existe una reducción de la materia prima, a partir de una buena optimización del ensamblaje y venta de productos no perecederos o modulares, se le asigna el nombre de **economía circular** [61]. Se calcula que, de adaptarla como un estándar, reduciría los residuos urbanos en un 65 % para el 2030 [105].

Por primera vez, ecologistas, consumidores, empresas y estados de gobierno poseen una poderosa herramienta para combatir el cambio climático; y es algo que pocas veces que ocurre. El cambio climático es uno de los mayores errores que hemos cometido, pero intentar contarlo a través del miedo de una distopía solo hace que nuestra mente evite enfrentarlo, y que haya gente que se aproveche de ello.

2.0.4.2 Economía circular en el día a día

La economía circular parte de la idea de que las empresas actúen, acaso ¿no es optimista este tipo de pensamiento?, la respuesta es sí. Actualizar el modelo de negocios lineal no solo depende de la propuesta de miles de usuarios, sino de lo que le convenga más a la compañía. Durante mucho tiempo se ha promovido una economía lineal en nombre de la productividad. Sin embargo, el espíritu básico de 'tomar-hacer-desperdiciar' se encuentra en un punto crítico debido al daño ambiental generalizado y la escasez de recursos que no son renovables. La extracción y recolección de materias primas requiere un alto consumo de agua y energía. Por ejemplo, **World Factbooks**, una publicación anual de la CIA, estima que el petróleo se agotará en 2052, mientras que el carbón y el gas natural solo durarán hasta 2060 [23]. Quizás los últimos días de estos recursos limitados lleguen antes si la explotación continúa al ritmo actual. En pocas palabras, la economía lineal y su tendencia a desperdiciar recursos valiosos es un problema importante en un planeta con recursos finitos.

El impacto que tienen los residuos que terminan en basureros es multidimensional, comenzando con las emisiones de metano de los desechos orgánicos en descomposición. Además, ante la falta de espacio, muchos países utilizan la incineración o 'waste-to-energy' como método para hacer desaparecer los residuos. Esto genera contaminación en cada fase del proceso, desde el acarreo de desechos hasta el manejo de emisiones y residuos al aire. Incluso en los mejores casos en los que se recupera la energía y se filtran los productos químicos tóxicos, la incineración es un desperdicio. La localización de los basureros por lo general se encuentra alejada de las grandes urbes, por lo que el envío de desechos a largas distancias y la infraestructura de desechos inadecuada conducen a basura nociva. La basura es costosa de limpiar y tóxica para las cadenas alimentarias, los hábitats, la salud de los animales y los humanos. La creciente comprensión de que necesitamos urgentemente proteger nuestros recursos y reducir las emisiones, ha llevado a un cambio hacia una economía circular a nivel mundial.

La circularidad la establece la naturaleza. En particular, los ciclos naturales de carbono, agua, oxígeno y nutrientes son fundamentales para mantener un ecosistema equilibrado, adecuado para los humanos y otras formas de vida. Durante milenios, el planeta ha funcionado de forma completamente circular, sin producir 'desperdicios' en sus ciclos interminables. Solo después del advenimiento de las civilizaciones y sistemas humanos se alteró este equilibrio. La falta de valor otorgado a los sistemas naturales, la extracción de materiales y el proceso negativo de fabricación son los principales impulsores de la degradación ambiental. Los residuos producidos en la economía lineal son la principal expresión de ello. Por el contrario, la economía circular pretende imitar los ciclos naturales de la Tierra, aplicando

World Factbook proporciona información básica sobre la historia, la población, el gobierno, la economía, la energía, la geografía, el medio ambiente, las comunicaciones, el transporte, el ejército y el terrorismo.

waste-to-energy Es el proceso de generación de energía en forma de electricidad y/o calor a partir del tratamiento primario de residuos o el procesamiento de residuos en una fuente de combustible.

principios similares a nuestro sistema económico. El modelo innovador implica un replanteamiento completo de cómo accedemos a los productos y servicios y cómo los consumimos. Esencialmente, una economía circular tiene como objetivo hacer un mejor uso de los recursos. Concentrarse en cambiar la forma en que extraemos, fabricamos, usamos y reutilizamos los materiales en nuestros productos garantizará que se reduzcan las emisiones y, a su vez, que los recursos se usen de manera eficiente. Si bien la idea de una economía circular aún está en sus inicios, ya existen buenos ejemplos de aplicación, como el pacto verde en la Unión Europea, acatado por 54 países y promulgado en 2015; entre sus múltiples iniciativas se propone alcanzar una reducción de, al menos, el 55 % de COV para el 2030 y, para 2050, una neutralidad climática, a través de diferentes propuestas dentro del marco de la economía circular y una química verde, promoviendo incentivos a aquellos que lo acaten y duras sanciones para quienes incumplan el pacto.

Analizar las etapas de producción integrando el concepto de economía circular solo desde sus últimas fases, limita en gran medida lo amplio que puede ser el concepto, y deja a un lado el origen del problema, como la extracción de materia prima, la refinación y su posterior producción. El nivel de vida estandarizado en el que nos encontramos depende completamente de la disponibilidad de recursos naturales. La manera en la que usamos los recursos provoca con frecuencia cambios ecológicos irreversibles. La extracción y el procesamiento de materias primas no renovables y renovables son costosas energéticamente y no siempre ambientalmente benignas, además en algunos estados las ganancias obtenidas por la obtención de ellas se suelen utilizar para financiar conflictos armados. Según las estadísticas de la ONU, los recursos naturales juegan un papel clave en el 40 por ciento de todos los conflictos interestatales [83]. Se estima que el uso per cápita de materias primas en las naciones industrializadas del mundo es cuatro veces mayor que en los países menos desarrollados. Sin embargo, mientras que la parte más grande del valor agregado en los productos finales se queda en las naciones industrializadas, las naciones menos desarrolladas a menudo soportan la peor parte del impacto ecológico y monetario [35]. Los mercados globales volátiles e inestables tienen amplias implicaciones para las organizaciones manufactureras. Desde el aumento de los costos de la energía hasta las fluctuaciones inesperadas en los costos de las materias primas, los obstáculos imprevistos están desestabilizando las cadenas de suministro y dificultando que los fabricantes se mantengan en números favorables [22]. La volatilidad de los precios de los productos básicos puede no ser solo un fenómeno temporal, y depende de los fabricantes absorber los costos adicionales, encontrar nuevas formas de mitigar los gastos o transferir los aumentos de precios a los clientes que ya son renuentes a gastar. Las organizaciones que recurren a una

política de esperar a que los procesos se normalicen se exponen a un fracaso inevitable, mientras que aquellas que se adaptan y ajustan a las nuevas condiciones del mercado se vuelven más fuertes y rentables [32]. Los fabricantes deben pasar de la economía lineal actual, en la que extraen, fabrican, usan y desechan, a una "economía circular", en la que los desechos de una industria se convierten en materia prima de otra, tal como ya se ha comentado en secciones anteriores. La colaboración con proveedores y clientes puede mantener en circulación los productos, componentes y materiales usados, mientras que los nuevos modelos comerciales que reconsideran la propiedad pueden cambiar el valor a lo largo de ese círculo de suministro. Los promedios, a través de categorías y marcos de tiempo, pueden enmascarar desviaciones significativas y puede parecer que atenúan el impacto real de los cambios de precios. Consideremos los materiales agrícolas no alimentarios: el promedio de los precios de las materias primas ha aumentado un 117% desde 2000-2019 [32]. Esto es aproximadamente un 6% anual, lo que no parece precario. Sin embargo, las industrias manufactureras que utilizan caucho se habrán visto enormemente afectadas por un aumento del 359% desde 2000. Independientemente del sector industrial o de las circunstancias específicas de la empresa, las escaladas de precios de las materias primas son una realidad desalentadora. El aumento del precio nominal del acero en 167% desde el cambio de siglo, es notable dado su efecto en cadena dentro de una gama de industrias como la Construcción, Automoción y Transporte [34]. El costo de la energía eléctrica, por supuesto, es de relevancia directa para cada industria y cada empresa. Sin ambigüedades, los recursos comprenden un componente consecuente de los costos de insumos para otros recursos. Un ejemplo lógico es que la energía comprende el 25% del costo del acero; De manera similar, se estima que el acero representa el 30% del costo de capital de los nuevos proyectos de exploración de petróleo. Si se extrapola aún más, un aumento del 10% en el costo de la energía se puede relacionar causalmente con un aumento del 5% al 6% en los insumos de fertilizantes para la agricultura, un aumento del 4% al 5% en los costos de extracción de metales preciosos y un 1% para las materias primas no alimentarias [52]. Esta interrelación también significa que la volatilidad en un solo componente de recursos desencadenará fluctuaciones en otros. Los líderes empresariales deben formular estrategias que permitan contrarrestar el nuevo régimen de volatilidad y el aumento del costo de los recursos y que a su vez sean compatibles con los procesos sustentables dentro de marco de una economía circular. Pregunta ¿las empresas estarán dispuestas a realizar la transición? La respuesta es sí, ya sea por las altas multas que los diferentes organismos internacionales aplicarán a los países donde estén ubicadas, por la presión social o por la escasez de materia prima, terminarán adaptándose. En general, los costos de fabricación es una parte esencial

*Costos fijos totales:
luz eléctrica, sueldos,
teléfono, alquiler, etc.*

*Costos variables
totales: los costos
que están totalmente
relacionados con la
cantidad de
producción.*

en la concepción de cualquier empresa, es por ello que vale la pena saber qué porcentaje de las ganancias será reinvertido en el negocio, para que éste prospere. De acuerdo con la 'Teoría de los Precios' de Milton Friedman [48], la fórmula para estimar costos es la siguiente:

T. costos fijos y variables = costos fijos totales + costos variables totales

La suma de los costos fijos y variables, entre su producción total estimada, determinará el costo por unidad de producción.

$$\text{Costo por unidad} = \frac{\text{Total costos fijos y variables}}{\text{No. Unidades}}$$

Con base en los factores mencionados, es posible determinar el porcentaje de utilidad, de esta forma si se busca alcanzar el 30% de ganancia, se debe sumar el porcentaje de utilidad del 30% al 100% total y multiplicar el 130% resultante por el costo por unidad de producción. De esta forma se determinará el precio de venta del mismo.

$$\text{Precio de venta} = 130\% * \text{costo por unidad}$$

Dentro del proceso existen muchos factores que determinarán el precio final, pero este es un buen estimado para comenzar. De esta manera, es sencillo comprender que gran parte del dinero ganado en el producto final (incluyendo el valor agregado), se utilizará en el costo de producción. Por lo que resulta indispensable mejorar la forma en la que se hacen las cosas, no solo para tener un mundo más limpio sino para incrementar las ganancias. Sin embargo, ¿Es posible que la economía circular logre entrar en procesos de producción tan cerrados, sin desestabilizar las finanzas de la empresa? en primera instancia podríamos pensar en mejorar los hábitos de consumo del comprador, pero como ya ha sido revisado, decrecer no se nos da nada bien. Entonces, se tienen que buscar métodos de producción altamente eficientes, con grandes márgenes de ganancia y con bajas o nulas emisiones de COV. Es muy complejo atacar a todas las industrias a la vez, pero el modelo de producción actual hace que estén encadenadas, una pequeña fluctuación, afectará en gran medida a todas las demás tanto a favor como en contra todas a la, por lo tanto, ayudar a una, por pequeño que sea, provocará diversos efectos en cadena. Un buen punto de partida, son aquellas industrias que más residuos producen en todo el proceso de creación del artículo a consumir, claro ejemplo de ello es la industria química [84], prácticamente las bases de nuestro mundo moderno están sustentadas en sus avances. La industria química es una rama de la economía que se ocupa principalmente de la conversión de materias primas naturales y de la producción de materias primas sintéticas. Esta rama de la industria produce los materiales necesarios para muchas otras ramas de la economía. Las ramas industriales importantes que requieren estas

*La industria
química: emplea
materiales de origen
animal o mineral
como fuente de
químicos para su
extracción y
potencial
recombinación,
empleando las
tecnologías que el ser
humano ha creado
para manipular la
materia a nivel
molecular.*

sustancias son: la industria del plástico, la industria alimentaria, la industria petroquímica, la industria farmacéutica, la industria de los fertilizantes, la industria de los solventes, la industria de los pesticidas, la industria automotriz, la ingeniería mecánica, la industria del vidrio y la industria de materiales de construcción [17][87][91].

La amplia gama de productos que la industria química abarca comienza desde materias primas orgánicas, productos petroquímicos, polímeros, productos químicos básicos inorgánicos, productos químicos especiales, detergentes, productos para el cuidado personal hasta productos farmacéuticos, entre otros [9]. Por lo tanto, la industria química es un proveedor importante, sin embargo, tiene un problema central, sintetizar moléculas complejas que son utilizadas en la industria requiere una cantidad exorbitante de materias primas y, consecuentemente, mayor desecho. La mayor contribución a ese desperdicio es el solvente en el que se lleva a cabo la síntesis orgánica. Los disolventes representan entre el 80 y el 90 % de la masa total utilizada en cualquier reacción orgánica, y entre el 80 y el 85 % de los residuos que se producen son difíciles y costosos de desechar de manera segura [97]. ¿Qué se puede hacer? En primera instancia se propone rediseñar las síntesis para usar una menor cantidad solvente. Como lo ha hecho la farmacéutica multinacional Pfizer, que ha logrado reducir la cantidad de desechos orgánicos producidos en la síntesis de su agente reductor de lípidos, 'Lipitor', en un 65 % al modificar la línea de producción. Sin embargo, esta droga se produce en grandes cantidades, por lo que el 35 % restante, compuesto por metanol y tetrahidrofurano, sigue desechándose [119]. La química moderna construyó sus pilares a mediados del siglo XIX, una época en la que la industria del petróleo gobernaba y no había interés por realizar estudios toxicológicos o el diseño de metodologías que optimizaran los recursos.

Todo químico orgánico que pretenda realizar una síntesis debe hacer tres elecciones: el disolvente en el que se llevará a cabo la reacción, el catalizador y las condiciones de la reacción. Algunos investigadores proponen atacar el problema de los desechos generados en las primeras fases de producción, modificando la forma en la que se realiza la catálisis.

Tal es el caso profesor Bruce Lipshutz, químico de la Universidad de California, quien propone remontarnos millones de años en el pasado y mimetizar la forma en la que se realizó la catálisis enzimática, solo con agua, a temperatura ambiente y utilizando trazas de metales de transición [122]. Lipshutz y sus colaboradores han desarrollado un sistema de disolventes que permiten que ocurran muchas reacciones comunes, incluidos los **acoplamientos cruzados**, en condiciones 'naturales': en agua, a temperatura ambiente y con solo partes por millón de catalizadores de metales de transición. Este sistema cons-

Acoplamientos cruzados: dos fragmentos de hidrocarburos se unen formando un nuevo enlace químico para formar una sola molécula con la ayuda de un catalizador.

Tensioactivo anfifílico: moléculas con una parte hidrófila y otra hidrófoba, capaces de disminuir la tensión superficial entre dos sustancias.

Micelas conjunto de moléculas que constituye una de las fases de los coloides

Factor E: definido como la relación entre la masa de desechos producidos por una reacción (sin incluir el agua) y la del producto deseado.

Líquido iónico (LI): es un fluido constituido exclusivamente por iones, considerándose como tales a las sales con una temperatura de fusión por debajo del punto de ebullición del agua (100 °C al nivel del mar, ya que varía de acuerdo a la presión atmosférica) y que a menudo son hidrolíticamente estables.

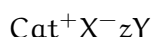
ta de un **tensioactivo anfifílico** que puede auto ensamblarse en agua para formar **micelas**. El autoensamblaje se produce siempre que la concentración del tensioactivo sea superior a la concentración crítica de micelas. Muchas reacciones orgánicas que necesitan que todos los reactivos se disuelvan en un solvente lipofílico pueden tener lugar en el interior de estas micelas. La sustentabilidad de una reacción puede ser cuantificada a través del '**Factor E**'. Los factores E mostrados en las síntesis tradicionales varían entre 5 a 100, por otro lado, las síntesis llevadas a cabo por el grupo de Lipshutz siempre se mantienen por debajo de 9, lo que les da la característica de ser altamente eficientes [70]. Sin embargo, por muy bueno que sea el método, el problema principal del solvente de desecho sigue afectando cuando el proceso se industrializa.

Otro problema a resolver son los catalizadores que se utilizan normalmente en las reacciones de acoplamiento, por lo regular son elementos de transición de segunda fila. El más usado es el Paladio (Pd), ya que se ha demostrado que es más efectivo como catalizador que cualquier otro metal de transición [94]. Pero existen problemas potenciales con su uso: es raro y, por lo tanto, costoso \$2,126 USD por onza. Las síntesis a base de agua usan menos paladio que las equivalentes en solventes orgánicos, pero no importa qué tan poco se use, el metal se agotará algún día. Robin Bedford, químico de la Universidad de Bristol en Reino Unido, está investigando alternativas al paladio como catalizador, con énfasis en elementos de transición de primera fila, los cuales son más baratos y abundantes, en particular el hierro, cuyo costo actual rondará el centavo de dolar por onza [85].

Ni siquiera el agua o algún otro disolvente es apropiado para todas las aplicaciones. Sin embargo, ¿qué pasaría si pudiéramos hacer un solvente a la medida? La respuesta a esta pregunta la obtuvo Paul Walden en 1914, descubriendo que era posible combinar cationes heterocíclicos orgánicos y aniones orgánicos o inorgánicos [15], tiempo después se descubriría que era posible obtener un mayor control inclusive a escala industrial en propiedades como el punto de fusión, la viscosidad y la solubilidad de los materiales de partida, lo que les permitiría ser más eficientes que otras técnicas. Cuando las sales presentan un estado líquido en temperaturas inferiores a 100°C y poseen iones mal coordinados o con carga deslocalizada que les impida ordenarse en una red cristalina, reciben el nombre de **Líquidos Iónicos (IL)**; por definición el comportamiento de los IL está dominado por interacciones iónicas (fuerzas de Coulomb) [99]. En el siglo pasado se les consideraba como 'super-disolventes verdes' debido a que se creía que todos poseían ausencia de volatilidad, baja toxicidad y, en general seguros, ya que no eran posibles los aumentos bruscos de presión. Sin embargo, la gran combinación de cationes y aniones que se ajustan a la definición de los IL, dan lugar a un conjunto de comportamientos adversos que contradicen los estatutos de la química verde [120].

3.0.1 Solventes Eutécticos Profundos

Dentro del marco de una química verde, combinado con la propuesta de una economía circular, diversas técnicas han sido desarrolladas para disminuir el impacto ambiental que tiene el proceso de producción de diversos artículos, tal como ya se ha analizado en las secciones anteriores, en este sentido se busca reemplazar los líquidos iónicos por Solventes Eutécticos Profundos (DES). Los DES son una combinación de varios aceptores de enlaces de hidrógeno (HBA) y donantes de enlaces de hidrógeno (HBD). Los disolventes eutécticos profundos se pueden describir mediante la fórmula general:



Donde Cat^+ es, en principio, cualquier catión de amonio, fosfonio o catión de sulfonio, y X^- es una base de Lewis, generalmente un anión haluro. Las especies aniónicas complejas se forman entre X^- y un ácido de Lewis o Brønsted Y (z se refiere al número de moléculas de Y que interactúan con el anión). La mayoría de los estudios se han centrado en los cationes de amonio cuaternario y de imidazolio, con especial énfasis en los sistemas más prácticos que utilizan cloruro de colina, $[\text{ChCl}; \text{HOC}_2\text{H}_4\text{N} + (\text{CH}_3)_3\text{Cl}^-]$.

Las principales diferencias entre los DES y los IL se encuentran en la naturaleza de los materiales de partida y los métodos de formación. El número de mezclas posibles es prácticamente ilimitado, tanto para los IL como para los DES. Con un número tan grande de materiales de partida adecuados, así como sus posibles combinaciones, se permite cambiar las propiedades de estas sustancias para satisfacer los requisitos de una aplicación específica (solventes modelo), que es precisamente la razón por la que tanto los IL como los DES han encontrado un amplio uso en las ciencias de los materiales, reacciones químicas, biotransformaciones, electroquímica y en procesos de separación como la extracción de compuestos bioactivos.

3.0.1.1 Características

El término DES se refiere a líquidos cercanos a la composición eutéctica de las mezclas, es decir, la relación molar de los componentes que da el punto de fusión más bajo (la temperatura de fusión del DES es muy inferior a la de cualquiera de sus componentes). La densidad y la viscosidad de estos disolventes también tienen valores similares y dependen en gran medida de su composición y temperatura, por lo que es posible clasificar a los DES en 4 tipos (Cuadro: [1](#)).

Por lo tanto, la selección de los componentes para el DES es esencial, ya que la alta viscosidad y la densidad son los principales inconvenientes para el uso práctico de estos disolventes. El problema

Tipo	Fórmula General	Términos
I	$\text{Cat}^+\text{X}^-\text{zMCl}_x$	$\text{M} = \text{Zn, Sn, Fe, Al, Ga, In}$
II	$\text{Cat}^+\text{X}^-\text{zMCl}_x \cdot \gamma\text{H}_2\text{O}$	$\text{M} = \text{Cr, Co, Cu, Ni, Fe}$
III	$\text{Cat}^+\text{X}^-\text{zRZ}$	$\text{Z} = \text{CONH}_2, \text{COOH, OH}$
IV	$\text{MCl}_x + \text{RZ} = \text{MCl}_{x-1}^+ \bullet$ $\text{RZ} + \text{MCl}_{x+1}$	$\text{M} = \text{Al, Zn y Z} = \text{CONH}_2, \text{OH}$

Cuadro 1: Muestra las diferentes combinaciones más usadas en los DES, traducido de Smith. *Et al.* [100].

de la viscosidad puede resolverse utilizando agua como componente adicional, sin embargo, un gran exceso de agua conducirá a la descomposición completa del DES. En general, estos nuevos solventes presentan una baja presión de vapor, una fuerte contribución de los enlaces de hidrógeno a la estabilidad del compuesto y una alta capacidad para solubilizar compuestos polares como no-polares, es por esta razón que algunos metabolitos se solubilizan mejor en DES que en agua. Los disolventes eutécticos profundos muestran propiedades fisicoquímicas similares a los líquidos iónicos, pero son mucho más baratos y más seguros para su uso como disolventes en comparación con los líquidos iónicos en las transformaciones sintéticas. Los DES tienen ventajas notables como:

- Síntesis conveniente por medio de la mezcla de los componentes con un calentamiento suave, que no requiere ninguna purificación posterior.
- Precio muy bajo, la mayoría de las DES se pueden preparar a partir de químicos de fácil acceso.
- Baja toxicidad, no son peligrosos si se liberan en la naturaleza, especialmente los DES derivados del tipo 1.

El cloruro de colina es una amina cuaternaria saturada (sal orgánica) comúnmente utilizada para los DES, ya que es biocompatible y la mayoría de los HBD compatibles son baratos y ambientalmente benignos como la urea, cloruro de zinc, glicerol o ácidos carboxílicos.

3.0.2 Cloruro de Colina + Cloruro de Zinc

Dentro de la gran cantidad de DES, la combinación sal de amonio cuaternario Cloruro de Colina [$\text{C}_5\text{H}_{14}\text{ClNO}$] más el ácido de Lewis Cloruro de Zinc [ZnCl_2], en proporción molar 1:2 (pertenecientes al grupo I), se ha utilizado con éxito en la alquilación Friedel-Crafts, la reacción de Diels-Alder, la apertura de anillos epóxidos, reacción de Kabachnik-Fields, síntesis de oxazoles y síntesis de amidas primarias

[109], además de su uso en galvanoplastia y en la extracción de metales [79] [2] [100]. Su campo de aplicación también abarca la transformación de biomasa en biocombustible [115] [69]. Desde la perspectiva económica, el uso de dicho compuesto en ramas como la medicina, la ingeniería o la industria alimenticia, representa una disminución considerable en el costo de la producción de materia prima y aunque todo parecen ser ventajas, desde el punto de vista de la química se presentan diferentes retos para su estudio. El DES $[\text{ChCl}]_m [\text{ZnCl}_2]_n$ por naturaleza posee un alto índice de viscosidad, debido a que el líquido contiene iones grandes con un pequeño volumen vacío y un número insignificante de agujeros lo suficientemente grandes como para permitir el movimiento de iones [1], lo que dificulta en gran medida la obtención de sus propiedades químicas y físicas.

Algunos de los aportes encontrados en literatura muestran que, usando la espectroscopía de masas (FAB) y variando el radio molar $x(\text{ZnCl}_2) = 0.75, 0.67$ y 0.50 correspondientes a la mezcla en las relaciones molares 1:3, 1:2 y 1:1, se obtienen tres aniones clorozincatos (clusters) principales Zn_3Cl_7^- , Zn_2Cl_5^- , ZnCl_3^- , responsables directos en la formación de aniones no asimétricos en la molécula de colina, con ello se comprueba que el clúster Zn_2Cl_5^- es la especie más prevalente [1] [41]. Sin embargo, la técnica empleada es severamente invasiva y es imposible reconstruir las estructuras moleculares que se encontraban antes de haber realizado la medición. En el 2009, el grupo de investigación del Instituto de Física aplicada en Shanghai demostró que es posible realizar una (X-ray absorption fine structure 'XAFS') y X-ray absorption near edge structure (XANES) a la muestra de $[\text{ChCl}]_m[\text{ZnCl}_2]_n$, encontrando que el número de coordinación decae cuando aumenta la cantidad de $x(\text{ZnCl}_2)$, obteniendo 3 posibles estructuras moleculares prevalentes ZnCl_3^- , Zn_2Cl_5^- y $\text{Cl} - \text{Zn} - \text{Cl}$ (Cuadro: 2).

$x(\text{ZnCl}_2)$	No. Coordn	ZnCl_3^- & Zn_2Cl_5^-	Cl-Zn-Cl paires de iones
0.40	3.0	1.0	-
0.60	2.8	0.8	0.2
0.75	2.4	0.4	0.6

Cuadro 2: Porcentaje de formación de clusters en función de la relación molar de la sal ZnCl_2 . (Datos tomados de Zou *et.al.* [121]).

Apoyado en los datos publicados por Zou *et.al.* [121], Fanglong reportó una comparativa de tres espectros FTIR para el DES $\text{ChCl} + \text{ZnCl}_2$ a diferentes radios molares [1:1 / 1:2 / 1:3] [41], al igual que Deng *et.al.* [33] al comparar los espectros FTIR del ChCl , con el DES $\text{ChCl} + \text{ZnCl}_2$ [1:2]. En ambos casos se obtienen diferencias significativas en las regiones de alta frecuencia, entre el espectro de la Colina y el del DES completo, debido a la formación de aniones Clorozincatos. Sin embargo, debido a la naturaleza de la técnica, no es posible

obtener información sobre el movimiento de los núcleos atómicos, involucrados en la formación del clúster. Las limitaciones técnicas impiden explorar las regiones de baja frecuencia y, por si fuese poco, la técnica es sensible tanto al aumento de temperatura así como a la presencia de agua, generando picos anchos difíciles de identificar, proporcionando una imagen pictórica del DES, complicando así la obtención de su geometría molecular, distribución de carga o el radio de los huecos necesarios para permitir el paso de iones.

Lo anterior coloca al $[\text{ChCl}]_m [\text{ZnCl}_2]_n$ dentro de la categoría de problemas químicos muy complejos de analizar, desde el punto de vista experimental. Con el objetivo de encontrar soluciones a este tipo de problemas, la Química Cuántica Computacional aporta una serie de herramientas que permiten modelar y extraer información sobre una molécula cualquiera, incluso antes de haber realizado el experimento [42]. Aproximando la solución de la ecuación de Schrödinger Independiente del Tiempo (ESIT), a través de una **función de onda** hipotética, se busca navegar sobre la hiper-superficie de energía potencial, creada por las interacciones moleculares, para determinar un mínimo de energía global aproximado, donde la disposición geométrica de los componentes en la molécula, sea equivalente o igual a la que se observa en la realidad [106]; con ello se busca describir propiedades atómicas que permitan hacer espectroscopia, análisis de la estructura de electrones, colisiones, etc. El éxito del modelado dependerá explícitamente de cuatro factores; la cantidad de variables a considerar, el método de resolución, la función base utilizada y algoritmo buscador de mínimos de energía. La ESIT predice que las funciones de onda pueden tener la forma de ondas estacionarias, también llamados 'orbitales'. Cuando el operador Hamiltoniano \hat{H} actúa sobre cierta función de onda ψ , y el resultado es proporcional a la misma función de onda ψ , entonces ψ es un estado estacionario, y la constante de proporcionalidad E , es la energía del estado ψ (Ref [1]).

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (1)$$

4.0.1 ¿El problema de los N-electrones?

Las soluciones analíticas a la ecuación de Schrödinger para una partícula libre, partícula en la caja o para el átomo de hidrógeno no relativista son bien conocidas (ver anexos [B.1][B.2][B.3]). Sin embargo, cuando se considera un átomo o ion con más de un electrón, se presentan desafíos formidables, ya que no se pueden obtener soluciones analíticas exactas para un sistema de muchos electrones. Cuando se trata de describir el comportamiento de N-electrones en un sistema no relativista, aparecerán nuevas dificultades que crearán situaciones del tipo 'catch-22', una situación incómoda, cuya solución está descartada por una restricción intrínseca a la situación, el operador Hamiltoniano para un sistema de muchos cuerpos, compuesto por varios núcleos y electrones es (Ref [2]):

Función de onda: es una forma de representar el estado físico de un sistema de partículas. Usualmente es una función compleja, de cuadrado integrable y univaluada de las coordenadas espaciales de cada una de las partículas.

Catch-22: proviene de una novela de Joseph Heller, que se aceptó en el idioma inglés como un frase regular: En la novela se refiere a una situación absurda o sin ganancia. 'Si uno está loco, uno no tiene que volar en misiones de combate; y uno debe estar loco para volar. Pero uno tiene que solicitar ser dado de baja, y esta solicitud demuestra que uno no está loco. Como resultado, uno debe continuar volando [55]'

$$\begin{aligned}
 H = & - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 \\
 & + \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^M \frac{1}{r_{ij}} \\
 & + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}
 \end{aligned} \tag{2}$$

La ecuación anterior se encuentra en **unidades atómicas** por simplicidad. Sus términos representan la energía cinética de los electrones (1), la energía cinética de los núcleos(2), la atracción coulombiana entre electrones y núcleos(3), la repulsión entre electrones (4) y la repulsión entre núcleos(5), respectivamente. Sin embargo, utilizar todo el Hamiltoniano en los cálculos es poco eficiente. La aproximación de Born-Oppenheimer (BO) reconoce la gran diferencia entre la masa de los electrones y las masas de los núcleos atómicos y, en consecuencia, las escalas de tiempo de su movimiento. Dada la misma cantidad de impulso, los núcleos se mueven mucho más lentamente que los electrones. En términos matemáticos, la aproximación BO consiste en expresar la función de onda ψ_{total} de una molécula como el producto de una función de onda electrónica y una función de onda nuclear (vibracional, rotacional) $\psi_{\text{total}} = \psi_{\text{electronica}}\psi_{\text{nuclear}}$. Esto permite una separación del operador hamiltoniano en términos electrónicos y nucleares, donde se desprecian los términos cruzados entre electrones y núcleos, de modo que los dos sistemas más pequeños y desacoplados se pueden resolver de manera más eficiente.

Como resultado, podemos igualar el segundo término de la ecuación anterior a cero y considerar el último término como una constante, que puede despreciarse porque agregar cualquier constante a un operador no afecta las funciones propias del operador y solo suma los valores propios del operador. Los términos restantes se engloban en el Hamiltoniano electrónico y representan el movimiento de N electrones en el campo de M núcleos fijos (Ref [3])

$$H^{(N)} = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i} \right) + \sum_{i<j=1}^N \frac{1}{r_{ij}} \tag{3}$$

Si se combina [3] en [1] obtenemos:

$$\left[\sum_{i=1}^N \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i} \right) + \sum_{i<j=1}^N \frac{1}{r_{ij}} \right] \psi = E\psi \tag{4}$$

El término electrón-electrón (rojo) en la ecuación [4] contempla que existe una posición definida para el electrón i-ésimo y j-ésimo, lo que

Unidades atómicas:
 las unidades atómicas (au) forman un sistema de unidades ampliamente utilizado para simplificar cálculos formales o numéricos en física cuántica, en particular en física atómica. Consisten en igualar a 1 la constante de Planck reducida, la masa del electrón en reposo y la constante de la ley de Coulomb.

permite realizar una resta entre sus posiciones y determinar el valor absoluto para obtener la distancia que hay entre ellos.

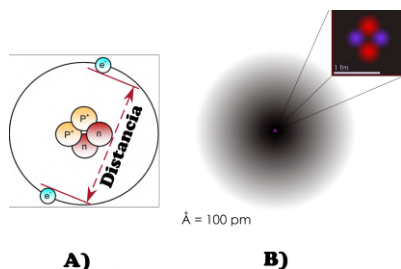


Figura 7: A) Imagen representativa del átomo de Helio, con posiciones electrónicas bien definidas. B) Modelado aproximado del átomo de Helio, los 2 electrones se encuentran en la región de probabilidad, sin una posición definida [116].

El problema es que los electrones no son partículas clásicas, por lo tanto, no son cargas puntuales y no es posible establecer su posición exacta, tal como se muestra en la figura 7. Los electrones deben ser descritos mediante funciones de onda que permitan obtener su amplitud de probabilidad, la densidad de probabilidad y finalmente su densidad de carga, para así obtener la carga de la partícula en cierto volumen. Pero ¿cómo se espera obtener esa función de onda? Resol-

El hamiltoniano (cuántico): es el observable que representa la energía total del sistema

viendo la ecuación de Schrödinger a través de un Hamiltoniano ya conocido. Esto significa que se necesita la solución para plantear el problema, eso es un Catch-22. Ya que se necesita el hamiltoniano para obtener la función de onda, pero para construir el hamiltoniano se necesita la función de onda.

4.0.2 Formalismo de Campo Auto Consistente de Hartree-Fock-Dirac (HFD-SCF)

Por lo tanto, cuando la cantidad de partículas en el Hamiltoniano es mayor a 1, la ecuación se convierte en un círculo irresoluble. Se podría dejar el problema hasta aquí y aceptar la realidad o también se podrían proponer ideas innovadoras; la autoconsistencia.

$$\text{HF-SCF} \quad \left[\sum_{i=1}^N \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i} \right) + \sum_{i < j}^N \frac{1}{|\vec{r}_j - \vec{r}_i|} \right] \psi = E \psi$$

\uparrow $\psi_j, \psi_i?$
 \downarrow

Figura 8: Método SCF-HF, el término de repulsión electrónica debe de evolucionar a uno que contemple las funciones de onda por cada electrón.

Realizaremos una conjetura sobre la función de onda, no importa si está bien o no. Se creará una 'función de onda hipotética', con ella se construirá su Hamiltoniano y, usando ambas herramientas, se resolverá la ecuación de Schrödinger; obteniendo así, una nueva función de onda. ¿Es la nueva función de onda igual a la hipotética? Si lo fue, entonces se ha resuelto el problema. Y si no, se

Si lo fue, entonces se ha resuelto el problema. Y si no, se

mejorará la función de onda hipotética y el proceso se repetirá una y otra vez, hasta alcanzar la auto consciencia. Esta fue la técnica desarrollada por el Dr. Douglas Hartree en 1926, solo un año después del desarrollo de la Ecuación de Schrödinger. En 1930, J.C. Slater y V.A. Fock señalaron de forma independiente que el método de Hartree no respetaba el principio de antisimetría de la función de onda y que solo contemplaba el principio de exclusión de Pauli. Una solución a la falta de antisimetría en el método de Hartree llegó cuando se demostró que un determinante de orbitales de una partícula denominado 'Determinante de Slater' satisface trivialmente la propiedad antisimétrica de la solución exacta y, por lo tanto, es un ansatz adecuado para aplicar el principio variacional. El método original de Hartree puede verse entonces como una aproximación del método de Hartree-Fock al ignorar el intercambio.

4.0.3 ¿Antisimetría?

Ahora que se conoce la forma del Hamiltoniano (Ecuación 3), es necesario especificar la forma de la función de onda hipotética para sistemas de muchos electrones. Primero, la función de onda debe ser separable para satisfacer la ecuación 1. Hartree consideró electrones no correlacionados (independientes entre sí) para construir una función de onda separable. Segundo, la probabilidad de que ocurran dos eventos independientes al mismo tiempo es igual al producto de sus probabilidades individuales. Por tanto, la función de onda de N electrones no correlacionados debe ser igual al producto de las funciones de onda de un electrón.

$$\psi(q_1, q_2, \dots, q_N) = u_{\alpha_1}(q_1)u_{\alpha_2}(q_2)\dots u_{\alpha_N}(q_N) \quad (5)$$

La ecuación 5 se llama Producto de Hartree. Las $u_{\alpha_N}(q_N)$ son funciones de onda de un electrón denominadas orbitales de espín, y cada una de ellas es una función de tres coordenadas espaciales y una propiedad cuántica llamada coordenada de espín.

$$u_{\alpha_N}(q_N) = \langle j|i \rangle = \langle \vec{r}_j, \zeta_j | n_i, l_i, m_{l_i}, m_{s_i} \rangle \quad (6)$$

Utilizando el operador de proyección, se obtiene:

$$u_{\alpha_N}(q_N) = \langle \vec{r}_j, | n_i, l_i, m_{l_i} \rangle \langle \zeta_j | m_{s_i} \rangle \quad (7)$$

$$u_{\alpha_N}(q_N) = \Phi_{n_i, l_i, m_{l_i}}(\vec{r}_j) \chi_{m_{s_i}}(\zeta_j) \quad (8)$$

Sin embargo, el producto de Hartree no es consistente con la indistinguibilidad de los electrones. Tenga en cuenta que, si intercambiamos dos electrones en el producto de Hartree, el término resultante es diferente.

$$u_{\alpha_i}(q_1)u_{\alpha_j}(q_2)\dots u_{\alpha_N}(q_N) \neq u_{\alpha_i}(q_2)u_{\alpha_j}(q_1)\dots u_{\alpha_N}(q_N) \quad (9)$$

Además, según el principio de exclusión de Pauli, una función de onda electrónica debe ser antisimétrica, lo que significa que, al intercambiar las coordenadas espaciales y de espín de dos electrones cualesquiera, a través de un operador de intercambio \hat{I} , el signo de la función de onda se altera. Observemos lo que sucede con 2 electrones.

$$\begin{aligned}\hat{I}\{\hat{I}\psi(q_1, q_2)\} &= \psi(q_1, q_2) \\ \hat{I}\psi(q_1, q_2) &= e^{i\alpha}\psi(q_2, q_1); \alpha = 0, \pi \\ \hat{I}\psi(q_1, q_2) &= \pm\psi(q_2, q_1)\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\hat{I}\psi(q_1, q_2) &= +\psi(q_2, q_1) = \text{Bosones (simétricos)} \\ \hat{I}\psi(q_1, q_2) &= -\psi(q_2, q_1) = \text{Fermiones (antisimétricos)}\end{aligned}$$

Cuando se trabaja con Fermiones, se busca que el Producto Hartree (ecuación 9) sea antisimétrico, aun cuando sus elementos sean indistinguibles, para ello se separa la función de onda en 2 coordenadas electrónicas (se escogerá la primera de 6 combinaciones para el ejemplo ψ_0) y se combinan linealmente $u_{\alpha_1}(q_1) = \phi(r_1)\chi(\alpha)$ y $u_{\alpha_2}(q_2) = \phi(r_2)\chi(\beta)$.

$$\psi(q_1, q_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}[u_{\alpha_1}(q_1)u_{\alpha_2}(q_2) - u_{\alpha_1}(q_2)u_{\alpha_2}(q_1)]$$

El término $\frac{1}{\sqrt{2}}$ es un factor de normalización y el signo 'menos' asegura que la función de onda es antisimétrica. Podemos escribir esta ecuación como un determinante de 2 por 2 en aras de la limpieza.

$$\psi(q_1, q_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} u_{\alpha_1}(q_1) & u_{\alpha_1}(q_2) \\ u_{\alpha_2}(q_1) & u_{\alpha_2}(q_2) \end{vmatrix}$$

El determinante de Slater se puede construir mediante diferentes combinaciones, de esta manera podemos hacer múltiples determinantes de Slater. Considerando el mismo caso para 2 electrones, tenemos dos orbitales espaciales del estilo ψ_1 y ψ_2 y cuatro orbitales de espín contruidos a partir de ellos, $\psi_{1\alpha}$, $\psi_{1\beta}$, $\psi_{2\alpha}$, $\psi_{2\beta}$. Siguiendo la notación de la ecuación 8

$$\begin{aligned}u_{\alpha_1}(q_1) &= \phi(r_1)\chi(\alpha) \\ u_{\alpha_2}(q_2) &= \phi(r_1)\chi(\beta) \\ u_{\alpha_3}(q_3) &= \phi(r_2)\chi(\alpha) \\ u_{\alpha_4}(q_4) &= \phi(r_2)\chi(\beta)\end{aligned}\tag{10}$$

Para construir un determinante de Slater solo se necesitan dos orbitales de espín. Sin embargo, nosotros tenemos seis posibles determinantes a partir de cuatro orbitales de espín.

$$\begin{aligned}
 \psi_0 &= |\phi(r_1)\chi(\alpha)\phi(r_1)\chi(\beta)\rangle \\
 \psi_1 &= |\phi(r_1)\chi(\alpha)\phi(r_2)\chi(\alpha)\rangle \\
 \psi_2 &= |\phi(r_1)\chi(\alpha)\phi(r_2)\chi(\beta)\rangle \\
 \psi_3 &= |\phi(r_1)\chi(\beta)\phi(r_2)\chi(\alpha)\rangle \\
 \psi_4 &= |\phi(r_1)\chi(\beta)\phi(r_2)\chi(\beta)\rangle \\
 \psi_5 &= |\phi(r_2)\chi(\alpha)\phi(r_2)\chi(\beta)\rangle
 \end{aligned}$$

Generalmente, teniendo N electrones y M orbitales de espín, podemos construir $\frac{M!}{N!(M-N)!}$ diferentes determinantes de Slater. Sin embargo, el enfoque de Hartree-Fock solo usa uno de ellos, llamado determinante del estado fundamental de Hartree-Fock, los otros determinantes pueden representar los estados excitados del sistema electrónico. Además, una combinación lineal de estos determinantes es una función de onda más exacta, que considera con mayor precisión la correlación entre electrones. Un método más elaborado y computacionalmente costoso, la interacción de configuraciones (CI), utiliza la combinación lineal de estos determinantes para describir sistemas electrónicos. Podría decirse que usar un solo determinante de Slater equivale a tratar la repulsión electrón-electrón de manera promedio, que es la esencia de la aproximación de Hartree-Fock.

4.1 N-ELECTRONES

Del mismo modo, cada función de onda de N electrones se puede escribir como un determinante de N por N denominado determinante de Slater para N -electrones.

$$\psi^N = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} u_{\alpha_1}(q_1) & \dots & \dots & \dots & u_{\alpha_1}(q_N) \\ u_{\alpha_2}(q_1) & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ u_{\alpha_N}(q_1) & \dots & \dots & \dots & u_{\alpha_N}(q_N) \end{vmatrix} \quad (11)$$

Hay que tener en cuenta que cada fila en la ecuación [11](#) pertenece a un electrón en el determinante de Slater, y cada columna representa un orbital de espín. El producto de Hartree es una función de onda completamente no correlacionada, pero el determinante de Slater antisimetrizado introduce cierto grado de correlación entre los electrones. Es decir, los electrones con espín paralelo no pueden estar en los mismos orbitales espaciales ya que, en ese caso, dos filas del determinante de Slater se vuelven iguales; es necesario recordar que, si dos filas de un determinante son idénticas, entonces el determinante es cero. Por lo tanto, el método de Hartree Fock tiene en cuenta un tipo de correlación que se denomina correlación de intercambio. Sin

embargo, debido a que el método de Hartree Fock no tiene en cuenta la correlación entre electrones con espines opuestos, por lo general se le denomina método no correlacionado. La ecuación 11 se puede compactar con un operador de permutación, sobre el producto directo de los orbitales de espín

$$\psi^N = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{P=1}^{N!} (-1)^P P [u_{\alpha_1}(q_1) u_{\alpha_2}(q_2) \dots u_{\alpha_N}(q_N)] \quad (12)$$

La sección de la función de onda marcada en rojo recibe el nombre de antisimetrizador y se usará en demostraciones posteriores.

$$A = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{P=1}^{N!} (-1)^P P \quad (13)$$

El objetivo principal del Método del Campo Auto Consistente de Hartree-fock (SCF-HF) consiste en encontrar la variación del valor esperado para el Hamiltoniano Electrónico, en la función de onda, obteniendo un mínimo de energía 14 .

$$\delta \langle \psi^N | H^N | \psi^N \rangle = 0 \quad (14)$$

Recordando la forma de la ESIT, después de la aproximación de BO e incluyendo el Hamiltoniano completo, se obtiene:

$$H^{(N)}(q_1, q_2, \dots, q_N) \psi^N(q_1, q_2, \dots, q_N) = E^N \psi^N(q_1, q_2, \dots, q_N) \quad (15)$$

$$H^{(N)}(q_1, q_2, \dots, q_N) = \underbrace{\sum_{i=1}^N \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i} \right)}_{\sum_{i=1}^N f(q_i)} + \underbrace{\sum_{i < j=1}^N \frac{1}{r_{ij}}}_{\frac{1}{2} \sum_{i=1, i \neq j}^N \sum_{j=1}^N \frac{1}{r_{ij}}} \quad (16)$$

Para lograr una notación más clara, se propone separar el hamiltoniano en 2 términos H_1 y H_2 . El primer término contempla la energía cinética de los electrones y la energía potencial que cada electrón siente en torno al núcleo, el segundo término contempla la repulsión entre los electrones.

$$H^{(N)}(q_1, q_2, \dots, q_N) = H_1 + H_2 \quad (17)$$

Incorporando el Hamiltoniano dentro del valor esperado, se obtiene:

$$\langle \psi^N | H_1^N + H_2^N | \psi^N \rangle \quad (18)$$

Expandiendo la función de onda no conjugada con ayuda de la ecuación 12:

$$\langle \psi^N | H^N | \psi^N \rangle = \int \int \dots \int \underbrace{dq_1 dq_2 \dots dq_N}_{\Omega} \psi^*(q_1, q_2, \dots, q_N) (H_1 + H_2) \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{P=1}^{N!} (-1)^P P[u_{\alpha_1}(q_1)u_{\alpha_2}(q_2)\dots u_{\alpha_N}(q_N)] \quad (19)$$

Resolver la ecuación [19](#) requerirá de muchos recursos computacionales. Por un lado, se tiene una sumatoria tan grande como electrones en el sistema haya, tanto para la función de onda conjugada como para la no conjugada, sin descontar que en cada una de ellas se tiene un factorial. El hamiltoniano que debe de ser aplicado a cada una de las funciones cuenta con otras dos sumatorias que contemplan la energía cinética de los electrones y la energía potencial, además de su respectivo término de repulsión y, por otro lado, por cada electrón hay que resolver, al menos, 3 integrales. Afortunadamente no hay que resolver N-determinantes de Slater, debido a que se decidió solo usar el que corresponda al estado base. Es por ello que resulta fundamental realizar una simplificación de dicha ecuación (el procedimiento completo se resuelve en el Anexo [C.1](#)). Realizando la simplificación correspondiente la ecuación [19](#) se convierte en:

$$\langle \psi^N | \Omega | \psi^N \rangle = \sqrt{N!} \int \int \dots \int dq_1 dq_2 \dots dq_N \psi^*(q_1, q_2, \dots, q_N) (\Omega)[u_{\alpha_1}(q_1)u_{\alpha_2}(q_2)\dots u_{\alpha_N}(q_N)] \quad (20)$$

4.1.0.1 Resolviendo H_1 de Ω :

$$\langle \psi^N | H_1 | \psi^N \rangle = \sqrt{N!} \int \int \dots \int dq_1 dq_2 \dots dq_N \psi^*(q_1, q_2, \dots, q_N) \left[\sum_{i=1}^N f(q_i) \right] [u_{\alpha_1}(q_1)u_{\alpha_2}(q_2)\dots u_{\alpha_N}(q_N)] \quad (21)$$

$$\psi^* = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{P=1}^{N!} (1)^P P[u_{\alpha_1}^*(q_1)u_{\alpha_2}^*(q_2)\dots u_{\alpha_N}^*(q_N)] \quad (22)$$

Incorporando [22](#) en [21](#):

$$\langle \psi^N | H_1 | \psi^N \rangle = \sqrt{N!} \int \int \dots \int dq_1 dq_2 \dots dq_N \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{P=1}^{N!} (-1)^P P[u_{\alpha_1}^*(q_1)u_{\alpha_2}^*(q_2)\dots u_{\alpha_N}^*(q_N)] \left[\sum_{i=1}^N f(q_i) \right] [u_{\alpha_1}(q_1)u_{\alpha_2}(q_2)\dots u_{\alpha_N}(q_N)] \quad (23)$$

Simplificando:

$$\begin{aligned} \langle \psi^N | H_1 | \psi^N \rangle &= \int \int \dots \int dq_1 dq_2 \dots dq_N \\ &\sum_{P=1}^{N!} (-1)^P P[u_{\alpha_1}^*(q_1)u_{\alpha_2}^*(q_2)\dots u_{\alpha_N}^*(q_N)] \\ &[\sum_{i=1}^N f(q_i)][u_{\alpha_1}(q_1)u_{\alpha_2}(q_2)\dots u_{\alpha_N}(q_N)] \end{aligned} \quad (24)$$

Realizamos una permutación de identidad y restamos 1 a la sumatoria total:

$$\begin{aligned} \langle \psi^N | H_1 | \psi^N \rangle &= \int \int \dots \int dq_1 dq_2 \dots dq_N u_{\alpha_1}^*(q_1)u_{\alpha_2}^*(q_2)\dots u_{\alpha_N}^*(q_N) \\ &\sum_{i=1}^N f(q_i)[u_{\alpha_1}(q_1)u_{\alpha_2}(q_2)\dots u_{\alpha_N}(q_N)] + \int \int \dots \int dq_1 dq_2 \dots dq_N \\ &\sum_{P=1}^{N!-1} (-1)^P P[u_{\alpha_1}^*(q_1)u_{\alpha_2}^*(q_2)\dots u_{\alpha_N}^*(q_N)] \\ &\sum_{i=1}^N f(q_i)[u_{\alpha_1}(q_1)u_{\alpha_2}(q_2)\dots u_{\alpha_N}(q_N)] \end{aligned} \quad (25)$$

La sección que corresponde a la suma de las permutaciones ([verde-azulado](#)) será llamado R. Tal como se muestra en el anexo [C.2](#), R es igual a 0. La ecuación toma la siguiente forma:

$$\begin{aligned} \langle \psi^N | H_1 | \psi^N \rangle &= \int \int \dots \int dq_1 dq_2 \dots dq_N u_{\alpha_1}^*(q_1)u_{\alpha_2}^*(q_2)\dots u_{\alpha_N}^*(q_N) \\ &\sum_{i=1}^N f(q_i)[u_{\alpha_1}(q_1)u_{\alpha_2}(q_2)\dots u_{\alpha_N}(q_N)] \end{aligned} \quad (26)$$

Avanzando en 1 la sumatoria y ordenando los términos de integración:

$$\begin{aligned} \langle \psi^N | H_1 | \psi^N \rangle &= \int dq_1 u_{\alpha_1}^*(q_1)f(q_1)u_{\alpha_1}(q_1) \\ &\int dq_2 u_{\alpha_2}^*(q_2)u_{\alpha_1}^*(q_2) \int dq_3 u_{\alpha_3}^*(q_3)u_{\alpha_3}(q_3) + \\ &\int \int \dots \int dq_1 dq_2 \dots dq_N u_{\alpha_1}^*(q_1)u_{\alpha_2}^*(q_2)\dots u_{\alpha_N}^*(q_N) \\ &\sum_{i=2}^N f(q_i)[u_{\alpha_1}(q_1)u_{\alpha_2}(q_2)\dots u_{\alpha_N}(q_N)] \end{aligned} \quad (27)$$

Al expandir, se observa que todos los términos, a excepción del primero, darán 1, debido a que son integrales de normalización, por lo que se puede reescribir la función principal para que solo dependa de los primeros términos de la sumatoria:

$$\langle \psi^N | H_1 | \psi^N \rangle = \sum_{i=1}^N \int dq u_{\alpha_i}^*(q) f(q) u_{\alpha_i}(q) \quad (28)$$

4.1.0.2 Resolviendo H_2 de Ω :

$$\begin{aligned} \langle \psi^N | H_2 | \psi^N \rangle &= \sqrt{N!} \int \dots \int dq_1 dq_2 \dots dq_N \psi^*(q_1, q_2, \dots, q_N) \\ &\quad \left(\frac{1}{2} \sum_{i=1; i \neq j}^N \sum_{j=1}^N \frac{1}{r_{ij}} \right) [u_{\alpha_1}(q_1) u_{\alpha_2}(q_2) \dots u_{\alpha_N}(q_N)] \end{aligned} \quad (29)$$

Utilizando la ecuación 22 para expandir el término ψ^* y combinando los términos de H_2 , obtenemos:

$$\begin{aligned} \langle \psi^N | H_2 | \psi^N \rangle &= \sqrt{N!} \int \dots \int dq_1 dq_2 \dots dq_N \\ &\quad \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{P=1}^{N!} (1)^P P [u_{\alpha_1}^*(q_1) u_{\alpha_2}^*(q_2) \dots u_{\alpha_N}^*(q_N)] \\ &\quad \left[\frac{1}{2} \sum_{j=1, j \neq i}^N \sum_{i=1}^N \frac{1}{r_{ij}} \right] [u_{\alpha_1}(q_1) u_{\alpha_2}(q_2) \dots u_{\alpha_N}(q_N)] \end{aligned} \quad (30)$$

Simplificando:

$$\begin{aligned} \langle \psi^N | H_2 | \psi^N \rangle &= \int \dots \int dq_1 dq_2 \dots dq_N \\ &\quad \sum_{P=1}^{N!} (1)^P P [u_{\alpha_1}^*(q_1) u_{\alpha_2}^*(q_2) \dots u_{\alpha_N}^*(q_N)] \\ &\quad \left[\frac{1}{2} \sum_{j=1, j \neq i}^N \sum_{i=1}^N \frac{1}{r_{ij}} \right] [u_{\alpha_1}(q_1) u_{\alpha_2}(q_2) \dots u_{\alpha_N}(q_N)] \end{aligned} \quad (31)$$

Realizamos una permutación de identidad, el resultado serán dos términos iguales, debido a que se requiere de una función base y una función con intercambio electrónico.

$$\begin{aligned}
&= \iint \dots \int dq_1 dq_2 \dots dq_N [u_{\alpha_1}^*(q_1) u_{\alpha_2}^*(q_2) \dots u_{\alpha_N}^*(q_N)] \\
&\quad \left[\frac{1}{2} \sum_{j=1, j \neq i}^N \sum_{i=1}^N \frac{1}{r_{ij}} \right] [u_{\alpha_1}(q_1) u_{\alpha_2}(q_2) \dots u_{\alpha_N}(q_N)] \\
&+ \iint \dots \int dq_1 dq_2 \dots dq_N [u_{\alpha_1}^*(q_1) u_{\alpha_2}^*(q_2) \dots u_{\alpha_N}^*(q_N)] \\
&\quad \left[\frac{1}{2} \sum_{j=1, j \neq i}^N \sum_{i=1}^N \frac{1}{r_{ij}} \right] [u_{\alpha_1}(q_1) u_{\alpha_2}(q_2) \dots u_{\alpha_N}(q_N)] \quad (32) \\
&+ \iint \dots \int dq_1 dq_2 \dots dq_N \sum_{P=2}^{N-2!} (1)^P P [u_{\alpha_1}^*(q_1) u_{\alpha_2}^*(q_2) \dots u_{\alpha_N}^*(q_N)] \\
&\quad \left[\frac{1}{2} \sum_{j=1, j \neq i}^N \sum_{i=1}^N \frac{1}{r_{ij}} \right] [u_{\alpha_1}(q_1) u_{\alpha_2}(q_2) \dots u_{\alpha_N}(q_N)]
\end{aligned}$$

El resto de términos serán 0, por ortogonalidad. Tal como se demuestra en el apéndice [C.2](#)

$$\begin{aligned}
&= \iint \dots \int dq_1 dq_2 \dots dq_N [u_{\alpha_1}^*(q_1) u_{\alpha_2}^*(q_2) \dots u_{\alpha_N}^*(q_N)] \\
&\quad \left[\frac{1}{2} \sum_{j=1, j \neq i}^N \sum_{i=1}^N \frac{1}{r_{ij}} \right] [u_{\alpha_1}(q_1) u_{\alpha_2}(q_2) \dots u_{\alpha_N}(q_N)] \\
&+ \iint \dots \int dq_1 dq_2 \dots dq_N [u_{\alpha_1}^*(q_1) u_{\alpha_2}^*(q_2) \dots u_{\alpha_N}^*(q_N)] \\
&\quad \left[\frac{1}{2} \sum_{j=1, j \neq i}^N \sum_{i=1}^N \frac{1}{r_{ij}} \right] [u_{\alpha_1}(q_1) u_{\alpha_2}(q_2) \dots u_{\alpha_N}(q_N)] \quad (33)
\end{aligned}$$

Realizando un intercambio electrónico en la segunda función.

$$\begin{aligned}
&= \iint \dots \int dq_1 dq_2 \dots dq_N [u_{\alpha_1}^*(q_1) u_{\alpha_2}^*(q_2) \dots u_{\alpha_N}^*(q_N)] \\
&\quad \left[\frac{1}{2} \sum_{j=1, j \neq i}^N \sum_{i=1}^N \frac{1}{r_{ij}} \right] [u_{\alpha_1}(q_1) u_{\alpha_2}(q_2) \dots u_{\alpha_N}(q_N)] \\
&- \iint \dots \int dq_1 dq_2 \dots dq_N [u_{\alpha_1}^*(q_2) u_{\alpha_2}^*(q_1) \dots u_{\alpha_N}^*(q_N)] \\
&\quad \left[\frac{1}{2} \sum_{j=1, j \neq i}^N \sum_{i=1}^N \frac{1}{r_{ij}} \right] [u_{\alpha_1}(q_1) u_{\alpha_2}(q_2) \dots u_{\alpha_N}(q_N)] \quad (34)
\end{aligned}$$

Factorizando y colocando los subíndices:

$$= \frac{1}{2} \sum_{j=1, j \neq i}^N \sum_{i=1}^N \left[\begin{array}{c} \int \int \dots \int d\mathbf{q}_1 d\mathbf{q}_2 \dots d\mathbf{q}_N [u_{\alpha_1}^*(\mathbf{q}_1) u_{\alpha_2}^*(\mathbf{q}_2) \dots u_{\alpha_N}^*(\mathbf{q}_N)] \\ \left[\frac{1}{r_{ij}} \right] [u_{\alpha_1}(\mathbf{q}_1) u_{\alpha_2}(\mathbf{q}_2) \dots u_{\alpha_N}(\mathbf{q}_N)] \\ - \\ \int \int \dots \int d\mathbf{q}_1 d\mathbf{q}_2 \dots d\mathbf{q}_N [u_{\alpha_1}^*(\mathbf{q}_2) u_{\alpha_2}^*(\mathbf{q}_1) \dots u_{\alpha_N}^*(\mathbf{q}_N)] \\ \left[\frac{1}{r_{ij}} \right] [u_{\alpha_1}(\mathbf{q}_1) u_{\alpha_2}(\mathbf{q}_2) \dots u_{\alpha_N}(\mathbf{q}_N)] \end{array} \right] \quad (35)$$

$$= \frac{1}{2} \sum_{j=1, j \neq i}^N \sum_{i=1}^N \left[\begin{array}{c} \int \int \dots \int d\mathbf{q}_i d\mathbf{q}_j \dots d\mathbf{q}_N [u_{\alpha_i}^*(\mathbf{q}_i) u_{\alpha_j}^*(\mathbf{q}_j) \dots u_{\alpha_N}^*(\mathbf{q}_N)] \\ \left[\frac{1}{r_{ij}} \right] [u_{\alpha_i}(\mathbf{q}_i) u_{\alpha_j}(\mathbf{q}_j) \dots u_{\alpha_N}(\mathbf{q}_N)] \\ - \\ \int \int \dots \int d\mathbf{q}_i d\mathbf{q}_j \dots d\mathbf{q}_N [u_{\alpha_i}^*(\mathbf{q}_j) u_{\alpha_j}^*(\mathbf{q}_i) \dots u_{\alpha_N}^*(\mathbf{q}_N)] \\ \left[\frac{1}{r_{ij}} \right] [u_{\alpha_i}(\mathbf{q}_i) u_{\alpha_j}(\mathbf{q}_j) \dots u_{\alpha_N}(\mathbf{q}_N)] \end{array} \right] \quad (36)$$

A la sección en color rojo se le conoce como término de correlación; mientras que al azul como 'término de intercambio'.

4.1.1 Orbitales de espín para el valor esperado

Expansión para H_1

La forma expandida de la ecuación [28](#) debe de contemplar 3 integrales espaciales y una sumatoria sobre la coordenada de espín.

$$\int d\mathbf{q} \dots \equiv \int \int \int dV \dots \sum_{\zeta} \dots$$

$$\langle \psi^N | H_1 | \psi^N \rangle = \sum_{i=1}^N \int dV u_{\alpha_i}^*(\vec{r}) f(\vec{r}) u_{\alpha_i}(\vec{r}) \sum_{\zeta} \langle \zeta | \alpha_i \rangle^* \langle \zeta | \alpha_i \rangle \quad (37)$$

Si solo se analiza la parte roja, será evidente que el resultado es 1.

$$\sum_{\zeta} \langle \zeta | \alpha_i \rangle^* \langle \zeta | \alpha_i \rangle = \sum_{\zeta} \langle \alpha_i | \zeta \rangle \langle \zeta | \alpha_i \rangle = 1 \quad (38)$$

Simplificando:

$$\begin{aligned}
\langle \psi^N | H_1 | \psi^N \rangle &= \sum_{i=1}^N \int dV u_{\alpha_i}^*(\vec{r}) f(\vec{r}) u_{\alpha_i}(\vec{r}) \\
&= \sum_{i=1}^N \langle \alpha_i | f | \alpha_i \rangle \\
&= \sum_{i=1}^N \langle i | f | i \rangle
\end{aligned} \tag{39}$$

Expansión para H_2

Así como se realizó la expansión para H_1 , es posible hacerlo para H_2 . Analizaremos el **término de correlación**, también llamado Integral de Coulomb.

$$\begin{aligned}
&\int \int d\mathbf{q}_1 d\mathbf{q}_2 u_{\alpha_i}^*(\mathbf{q}_1) u_{\alpha_j}^*(\mathbf{q}_2) \frac{1}{r_{12}} u_{\alpha_i}(\mathbf{q}_1) u_{\alpha_j}(\mathbf{q}_2) = \\
&\int \int dV_1 dV_2 u_{\alpha_i}^*(\vec{r}_1) u_{\alpha_j}^*(\vec{r}_2) \frac{1}{r_{12}} u_{\alpha_i}(\vec{r}_1) u_{\alpha_j}(\vec{r}_2) \\
&\sum_{\zeta_1} \sum_{\zeta_2} \langle \zeta_1 | m_{s_i} \rangle^* \langle \zeta_2 | m_{s_j} \rangle^* \langle \zeta_1 | m_{s_i} \rangle \langle \zeta_2 | m_{s_j} \rangle
\end{aligned} \tag{40}$$

Aplicando el conjugado sobre ζ_1 y ζ_2 :

$$\begin{aligned}
&= \int \int dV_1 dV_2 u_{\alpha_i}^*(\vec{r}_1) u_{\alpha_j}^*(\vec{r}_2) \frac{1}{r_{12}} u_{\alpha_i}(\vec{r}_1) u_{\alpha_j}(\vec{r}_2) \\
&\sum_{\zeta_1} \sum_{\zeta_2} \langle m_{s_i} | \zeta_1 \rangle \langle m_{s_j} | \zeta_2 \rangle \langle \zeta_1 | m_{s_i} \rangle \langle \zeta_2 | m_{s_j} \rangle
\end{aligned} \tag{41}$$

Juntando los términos similares:

$$\begin{aligned}
&= \int \int dV_1 dV_2 u_{\alpha_i}^*(\vec{r}_1) u_{\alpha_j}^*(\vec{r}_2) \frac{1}{r_{12}} u_{\alpha_i}(\vec{r}_1) u_{\alpha_j}(\vec{r}_2) \\
&\sum_{\zeta_1} \langle m_{s_i} | \zeta_1 \rangle \langle \zeta_1 | m_{s_i} \rangle \sum_{\zeta_2} \langle m_{s_j} | \zeta_2 \rangle \langle \zeta_2 | m_{s_j} \rangle
\end{aligned} \tag{42}$$

Simplificando:

$$\int \int dV_1 dV_2 u_{\alpha_i}^*(\vec{r}_1) u_{\alpha_j}^*(\vec{r}_2) \frac{1}{r_{12}} u_{\alpha_i}(\vec{r}_1) u_{\alpha_j}(\vec{r}_2) = \langle ij | g | ij \rangle \tag{43}$$

Ahora analizaremos el **término de intercambio**

$$\begin{aligned}
&\int \int d\mathbf{q}_1 d\mathbf{q}_2 u_{\alpha_i}^*(\mathbf{q}_2) u_{\alpha_j}^*(\mathbf{q}_1) \frac{1}{r_{12}} u_{\alpha_i}(\mathbf{q}_1) u_{\alpha_j}(\mathbf{q}_2) = \\
&\int \int dV_1 dV_2 u_{\alpha_i}^*(\vec{r}_2) u_{\alpha_j}^*(\vec{r}_1) \frac{1}{r_{12}} u_{\alpha_i}(\vec{r}_1) u_{\alpha_j}(\vec{r}_2) \\
&\sum_{\zeta_1} \sum_{\zeta_2} \langle \zeta_2 | m_{s_i} \rangle^* \langle \zeta_1 | m_{s_j} \rangle^* \langle \zeta_1 | m_{s_i} \rangle \langle \zeta_2 | m_{s_j} \rangle
\end{aligned} \tag{44}$$

Aplicando el conjugado sobre ζ_1 y ζ_2 :

$$\begin{aligned} \iint d\mathbf{q}_1 d\mathbf{q}_2 u_{\alpha_i}^*(\mathbf{q}_2) u_{\alpha_j}^*(\mathbf{q}_1) \frac{1}{r_{12}} u_{\alpha_i}(\mathbf{q}_1) u_{\alpha_j}(\mathbf{q}_2) = \\ \iint dV_1 dV_2 u_{\alpha_i}^*(\vec{r}_2) u_{\alpha_j}^*(\vec{r}_1) \frac{1}{r_{12}} u_{\alpha_i}(\vec{r}_1) u_{\alpha_j}(\vec{r}_2) \quad (45) \\ \sum_{\zeta_1} \sum_{\zeta_2} \langle m_{s_i} | \zeta_2 \rangle \langle m_{s_j} | \zeta_1 \rangle \langle \zeta_1 | m_{s_i} \rangle \langle \zeta_2 | m_{s_j} \rangle \end{aligned}$$

Nótese que la integral de intercambio no tendrá efectos sobre la parte espacial de los orbitales de espín, si éstos no están superpuestos. Simplificando:

$$\begin{aligned} \iint d\mathbf{q}_1 d\mathbf{q}_2 u_{\alpha_i}^*(\mathbf{q}_2) u_{\alpha_j}^*(\mathbf{q}_1) \frac{1}{r_{12}} u_{\alpha_i}(\mathbf{q}_1) u_{\alpha_j}(\mathbf{q}_2) = \\ \iint dV_1 dV_2 u_{\alpha_i}^*(\vec{r}_2) u_{\alpha_j}^*(\vec{r}_1) \frac{1}{r_{12}} u_{\alpha_i}(\vec{r}_1) u_{\alpha_j}(\vec{r}_2) \delta(\mathbf{m}_{s_i}, \mathbf{m}_{s_j}) \quad (46) \\ = \langle ij | g | ji \rangle \end{aligned}$$

4.1.2 Método Variacional

El teorema variacional establece que, para un operador hamiltoniano independiente del tiempo, cualquier función de onda de prueba tendrá un valor esperado de energía mayor o igual que la verdadera función de onda del estado fundamental correspondiente al hamiltoniano dado. Debido a esto, la energía de Hartree-Fock es un límite superior de la verdadera energía del estado fundamental de una molécula dada. En el contexto del método de Hartree-Fock, la mejor solución posible está en el límite de Hartree-Fock es decir, el límite de la energía de Hartree-Fock a medida que el conjunto de bases se aproxima a la totalidad. Reuniendo los términos obtenidos en las ecuaciones 39, 43 y 46 obtenemos:

$$\langle \psi^N | H | \psi^N \rangle = \sum_{i=1}^N \langle i | f | i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N [\langle ij | g | ij \rangle - \langle ij | g | ji \rangle] \quad (47)$$

La primera suma es sobre todos los orbitales de espín, y la integración interna es sobre las coordenadas de un solo electrón. Este único electrón puede ser cualquier electrón en ciertos orbitales de espín. Esta parte de la ecuación se conoce como integrales de un electrón. La segunda suma es sobre todos los pares de orbitales de espín, y el coeficiente $\frac{1}{2}$ es para evitar contar los pares dos veces. Las integrales en esta parte están sobre las coordenadas de dos electrones hasta N (dq_1 , dq_2 y dq_N). Estos dos electrones pueden ser cualquier electrón y las integrales se conocen como integrales de dos electrones. Téngase en cuenta que solo hay N integrales de un electrón en la ecuación de

energía electrónica, pero el número de integrales de dos electrones es proporcional a N^4 . Es por eso que las integrales de dos electrones siempre toman mucho tiempo para calcularse.

$$\begin{aligned} \langle \psi^N | H | \psi^N \rangle &= \sum_{i=1}^N \int dV u_{\alpha_i}^*(\vec{r}) f(\vec{r}) u_{\alpha_i}(\vec{r}) \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \left[\iint dV_1 dV_2 u_{\alpha_i}^*(\vec{r}_1) u_{\alpha_j}^*(\vec{r}_2) \frac{1}{r_{12}} u_{\alpha_i}(\vec{r}_1) u_{\alpha_j}(\vec{r}_2) \right. \\ &\left. - \iint dV_1 dV_2 u_{\alpha_i}^*(\vec{r}_2) u_{\alpha_j}^*(\vec{r}_1) \frac{1}{r_{12}} u_{\alpha_i}(\vec{r}_1) u_{\alpha_j}(\vec{r}_2) \delta(m_{s_i}, m_{s_j}) \right] \end{aligned} \quad (48)$$

Ahora que tenemos una expresión para la energía electrónica, podemos usar el Método Variacional para resolver la ecuación electrónica de Schrödinger. De acuerdo con el teorema de variación, la función de onda exacta siempre tiene un valor de energía más bajo que cualquier función de onda aproximada, por lo que la función de onda de Hartree Fock más precisa es mínima con respecto a los orbitales de espín cambiantes. A la energía de esta función de onda la llamamos energía del estado fundamental de Hartree-Fock (E_0). Como resultado, δE_0 es cero y podemos escribir la siguiente ecuación con sus respectivas **restricciones**:

$$\delta \underbrace{\langle \psi^N | H | \psi^N \rangle}_{E_0} = 0 \quad (49)$$

$$\begin{aligned} \langle \alpha_i | \alpha_i \rangle &= \int dV u_{\alpha_i}(\vec{r})^* u_{\alpha_i}(\vec{r}) = \int dV |u_{\alpha_i}(\vec{r})|^2 = 1 \\ \langle \alpha_i | \alpha_j \rangle &= \int dV u_{\alpha_i}(\vec{r})^* u_{\alpha_j}(\vec{r}) = 0 \\ \langle \alpha_j | \alpha_i \rangle &= \int dV u_{\alpha_j}(\vec{r})^* u_{\alpha_i}(\vec{r}) = 0 \end{aligned} \quad (50)$$

Sin embargo, si buscamos encontrar los máximos y mínimos locales de una función sujeta a restricciones de igualdad ψ (es decir, sujeta a la condición de que una o más ecuaciones deben satisfacerse exactamente por los valores elegidos de las variables) se debe utilizar el enfoque variacional de los multiplicadores de Lagrange. La idea básica es considerar el problema de optimización con las restricciones mostradas en la ecuación [50](#):

$$\begin{aligned} &\text{Maximizar } \rightarrow f(x, y) \\ &\text{Con la restricción : } g(x, y) = c \end{aligned} \quad (51)$$

Suponiendo que f y g tienen primeras derivadas parciales continuas. Introducimos una nueva variable λ llamada multiplicador de Lagrange y estudiamos la función de Lagrange definida por:

$$\begin{aligned}\psi(x, y) &= f(x, y) - \lambda g(x, y) \\ \delta\psi(x, y) &= \delta\{f(x, y) - \lambda g(x, y)\} = 0\end{aligned}\quad (52)$$

Donde:

$$f(x, y) \equiv \langle \psi^N | H | \psi^N \rangle \quad (53)$$

$$g(x, y) \equiv \langle \alpha_i | \alpha_i \rangle + \sum_{i>j} \delta(m_{s_i}, m_{s_j}) [\langle \alpha_i | \alpha_j \rangle + \langle \alpha_j | \alpha_i \rangle] \quad (54)$$

Combinando la ecuación 53 y 54 dentro del método de multiplicadores de Lagrange 52:

$$\delta \left\{ \begin{aligned} & \langle \psi^N | H | \psi^N \rangle + \\ & \sum_{i=1}^N \lambda_{ii} \int dV u_{\alpha_i}^*(\vec{r}) u_{\alpha_i}(\vec{r}) + \\ & \sum_{i>j} \delta(m_{s_i}, m_{s_j}) \bullet \\ & \bullet \left[\lambda_{ij} \int dV u_{\alpha_i}^*(\vec{r}) u_{\alpha_j}(\vec{r}) + \lambda_{ji} \int dV u_{\alpha_j}^*(\vec{r}) u_{\alpha_i}(\vec{r}) \right] \end{aligned} \right\} = 0 \quad (55)$$

Antes de comenzar a desarrollar las derivadas internas dentro de las funciones F y G, es necesario realizar la aproximación más significativa hasta el momento; la variación de un solo orbital a la vez. Si se varía solo un orbital, el método Hartree-Fock no puede representar de forma exacta el sistema de N-electrones y se perderá el término de correlación Coulombiana, pero se mantendrá cierto grado de correlación gracias al antisimetrizador, principio de exclusión de Pauli y al término de correlación de intercambio, también llamado correlaciones de intercambio Fermi-Dirac. ¿Qué representación física tiene variar solo un orbital? Principalmente se está cambiando la amplitud de probabilidad y, a su vez, la densidad de carga, lo que repercutirá en las interacciones con la carga total del sistema. Si se mueve una carga interna, el resto de la distribución de carga se encontrará congelada y por lo tanto no se reajustará, se dice entonces que el método Hartree-Fock contempla la correlación electrónica como un promedio de las interacciones electrónicas, a esto se le conoce como Aproximación del Orbital Congelado. Los orbitales tomarán la forma de:

$$k^{\text{th}} : u_k(\vec{r}) \quad (56)$$

$$\delta u_i(\vec{r}) = 0 \forall i \neq k : \text{Orbitales Congelados}$$

Expandiendo el término $\delta \langle \psi^N | H | \psi^N \rangle$

Resolviendo y combinando la ecuación [56](#) con el valor esperado en la ecuación [55](#):

$$\delta \langle \psi^N | H | \psi^N \rangle = \left[\begin{array}{l} \int dV \{ \delta u_k^*(\vec{r}) \} f(\vec{r}) u_k(\vec{r}) + \\ + \sum_j \left[\begin{array}{l} \int \int dV_1 dV_2 \{ \delta u_k^*(\vec{r}_1) \} \\ u_j^*(\vec{r}_2) \frac{1}{r_{12}} u_k(\vec{r}_1) u_j(\vec{r}_2) \\ - \delta(m_{s_k}, m_{s_j}) \int \int dV_1 dV_2 \{ \delta u_k^*(\vec{r}_2) \} \\ u_j^*(\vec{r}_1) \frac{1}{r_{12}} u_k(\vec{r}_1) u_j(\vec{r}_2) \end{array} \right] \\ + \int dV u_k^*(\vec{r}) f(\vec{r}) \{ \delta u_k(\vec{r}) \} \\ \sum_j \left[\begin{array}{l} \int \int dV_1 dV_2 u_k^*(\vec{r}_1) \\ u_j^*(\vec{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \{ \delta u_k(\vec{r}_1) \} u_j(\vec{r}_2) \\ - \delta(m_{s_k}, m_{s_j}) \int \int dV_1 dV_2 u_k^*(\vec{r}_2) \\ u_j^*(\vec{r}_1) \frac{1}{r_{12}} \{ \delta u_k(\vec{r}_1) \} \delta u_k(\vec{r}_1) u_j(\vec{r}_2) \end{array} \right] \end{array} \right] \quad (57)$$

Nótese que surgen 2 términos extra, debido a que la derivada actuará con forme a la regla de cadena sobre los términos conjugados (azul) y sobre los que no lo son (rojo). Ahora analicemos el primer término de la sección no conjugada, es importante notar que $f(\vec{r}_1)$ es un Operador Hermítico y por lo tanto:

$$\int dV_1 u_k^*(\vec{r}_1) f(\vec{r}_1) \{ \delta u_k(\vec{r}_1) \} = \int dV_1 \{ \delta u_k(\vec{r}_1) \} f(\vec{r}_1) u_k^*(\vec{r}_1) \quad (58)$$

Además las etiquetas de r son ficticias y pueden tomar cualquier número dentro de la cantidad total de posiciones electrónicas $r_1 = r_2$. La ecuación [57](#) se convierte en:

$$\delta \langle \psi^N | H | \psi^N \rangle = \left[\begin{array}{l} \int dV_1 \{ \delta u_k^*(\vec{r}_1) \} f(\vec{r}_1) u_k(\vec{r}_1) + \\ + \sum_j \left[\begin{array}{l} \int \int dV_1 dV_2 \{ \delta u_k^*(\vec{r}_1) \} \\ u_j^*(\vec{r}_2) \frac{1}{r_{12}} u_k(\vec{r}_1) u_j(\vec{r}_2) \\ - \delta(m_{s_k}, m_{s_j}) \int \int dV_1 dV_2 \{ \delta u_k^*(\vec{r}_2) \} \\ u_j^*(\vec{r}_1) \frac{1}{r_{12}} u_k(\vec{r}_1) u_j(\vec{r}_2) \end{array} \right] \\ + \int dV u_k^*(\vec{r}) f(\vec{r}) \{ \delta u_k(\vec{r}) \} \\ \sum_j \left[\begin{array}{l} \int \int dV_1 dV_2 u_k^*(\vec{r}_1) \\ u_j^*(\vec{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \{ \delta u_k(\vec{r}_1) \} u_j(\vec{r}_2) \\ - \delta(m_{s_k}, m_{s_j}) \int \int dV_1 dV_2 u_k^*(\vec{r}_2) \\ u_j^*(\vec{r}_1) \frac{1}{r_{12}} \{ \delta u_k(\vec{r}_1) \} u_k(\vec{r}_1) u_j(\vec{r}_2) \end{array} \right] \end{array} \right] \quad (59)$$

Con esta relación es posible factorizar los términos semejantes (verde):

$$= \left[\int dV_1 \{ \delta u_k^*(\vec{r}_1) \} \left(\begin{array}{c} f(\vec{r}_1) u_k(\vec{r}_1) + \\ + \sum_j \left[\int dV_2 \frac{u_j^*(\vec{r}_2)}{r_{12}} \left(\begin{array}{c} u_k(\vec{r}_1) u_j(\vec{r}_2) \\ -\delta(m_{s_k}, m_{s_j}) \\ u_k(\vec{r}_2) u_j(\vec{r}_1) \end{array} \right) \right] \right) \right) \\ + \int dV_1 \{ \delta u_k(\vec{r}_1) \} ()^* \dots \end{array} \right] \quad (60)$$

La primera factorización contempla los términos semejantes conjugados, la segunda factorización contempla los términos sin conjugar.

Expandiendo el término $\delta \langle \alpha_i | \alpha_i \rangle + \sum_{i>j} \delta(m_{s_i}, m_{s_j}) [\langle \alpha_i | \alpha_j \rangle + \langle \alpha_j | \alpha_i \rangle]$

Como ya es bien sabido, los orbitales se encuentran congelados, por lo tanto las condiciones $\delta u_i(\vec{r}) = 0 \forall i \neq k$: se siguen manteniendo. Analizando la sección que corresponde a las restricciones (púrpura) en la ecuación 55:

$$0 = \dots + \sum_{i=1}^N \delta \lambda_{ii} \int dV u_{\alpha_i}^*(\vec{r}) u_{\alpha_i}(\vec{r}) + \\ \delta \sum_{i>j} \delta(m_{s_i}, m_{s_j}) \left[\lambda_{ij} \int dV u_{\alpha_i}^*(\vec{r}) u_{\alpha_j}(\vec{r}) + \lambda_{ji} \int dV u_{\alpha_j}^*(\vec{r}) u_{\alpha_i}(\vec{r}) \right] \quad (61)$$

$$0 = \dots \left[\begin{array}{c} \lambda_{kk} \int dV_1 \{ \delta u_k^*(\vec{r}_1) \} u_k(\vec{r}) \\ + \lambda_{kk} \int dV_1 u_k^*(\vec{r}_1) \{ \delta u_k(\vec{r}) \} \\ + \sum_j \delta(m_{s_k}, m_{s_j}) \left[\begin{array}{c} \lambda_{kj} \int dV_1 \{ \delta u_k^*(\vec{r}_1) \} u_{\alpha_j}(\vec{r}_1) \\ + \lambda_{jk} \int dV_1 u_{\alpha_j}^*(\vec{r}_1) \{ \delta u_k(\vec{r}_1) \} \end{array} \right] \end{array} \right] \quad (62)$$

De la ecuación 62 se puede deducir que los dos primeros términos (verde-azulado) son una variación del orbital k-ésimo, y cualquier variación debe de ser ortogonal al orbital original, de lo contrario no es una variación. Por lo tanto $\hat{u} \bullet \hat{d}u = 0$:

$$0 = \dots + \sum_j \delta(m_{s_k}, m_{s_j}) \left[\begin{array}{c} \lambda_{kj} \int dV_1 \{ \delta u_k^*(\vec{r}_1) \} u_{\alpha_j}(\vec{r}_1) \\ + \lambda_{jk} \int dV_1 u_{\alpha_j}^*(\vec{r}_1) \{ \delta u_k(\vec{r}_1) \} \end{array} \right] \quad (63)$$

Reuniendo los términos del método de Lagrange.

Ahora que se han aplicado las condiciones que involucran al orbital congelado, es momento de unir los términos obtenidos en las ecuaciones 60 y 63, tal como ocurrió en la ecuación 55 antes de haber realizado las derivadas correspondientes.

$$0 = \left[\int dV_1 \{ \delta u_k^*(\vec{r}_1) \} \left(\begin{array}{c} f(\vec{r}_1) u_k(\vec{r}_1) + \\ + \sum_j \left[\int dV_2 \frac{u_j^*(\vec{r}_2)}{r_{12}} \left(\begin{array}{c} u_k(\vec{r}_1) u_j(\vec{r}_2) \\ -\delta(m_{s_k}, m_{s_j}) \\ u_k(\vec{r}_2) u_j(\vec{r}_1) \end{array} \right) \right] \right) \right) \right. \\ \left. + \int dV_1 \{ \delta u_k(\vec{r}_1) \} (*) \dots \right. \\ \left. + \left\{ \sum_j \delta(m_{s_k}, m_{s_j}) \left[\begin{array}{c} \lambda_{kj} \int dV_1 \{ \delta u_k^*(\vec{r}_1) \} u_{\alpha_j}(\vec{r}_1) \\ + \lambda_{jk} \int dV_1 u_{\alpha_j}^*(\vec{r}_1) \{ \delta u_k(\vec{r}_1) \} \end{array} \right] \right\} \right] \quad (64)$$

La componente $\{ \delta u_k(\vec{r}_1) \}$ se agregará a los elementos incluidos en (*). Por otro lado la componente $\{ \delta u_k^*(\vec{r}_1) \}$ se agregará a las componentes ya establecidas:

$$0 = \left[\int dV_1 \{ \delta u_k^*(\vec{r}_1) \} \left(\begin{array}{c} f(\vec{r}_1) u_k(\vec{r}_1) + \\ + \sum_j \left[\int dV_2 \frac{u_j^*(\vec{r}_2)}{r_{12}} \left(\begin{array}{c} u_k(\vec{r}_1) u_j(\vec{r}_2) \\ -\delta(m_{s_k}, m_{s_j}) \\ u_k(\vec{r}_2) u_j(\vec{r}_1) \end{array} \right) \right] \right) \right) \right. \\ \left. + \sum_j \delta(m_{s_k}, m_{s_j}) \lambda_{kj} u_{\alpha_j}(\vec{r}_1) \right. \\ \left. + \int dV_1 \{ \delta u_k(\vec{r}_1) \} (*) \dots \right] \quad (65)$$

La ecuación 65 contempla todos los términos con los que se ha trabajado hasta el momento, como la integral de un electrón, las integrales de dos electrones, sus constricciones y todos los elementos conjugados, vale la pena detenerse un momento a realizar un análisis de los términos. En primera instancia, nótese que las ecuaciones en color rojo, son un producto de integrales, entre la variación del orbital k-ésimo y todos los términos atrapados en el paréntesis, la condición principal del método empleado es que la suma de los elementos sea igual a 0. Una variación del orbital k-ésimo no puede ser cero porque no se estaría variando nada, sin embargo, los elementos que se encuentran dentro del paréntesis sí pueden ser cero. Y en segunda ¿qué

diferencia el **primer término** factorizado del **segundo término** en la ecuación (65). Las etiquetas, y como ya se ha visto con anterioridad, los sub índices solo son representativos y pueden tomar cualquier valor de N , de lo anterior se puede concluir que, si los integrantes atrapados en el paréntesis son 0, la sección conjugada también debe de ser 0.

$$0 = \left[\int dV_1 \{ \delta u_k^*(\vec{r}_1) \} (0) + \int dV_1 \{ \delta u_k(\vec{r}_1) \} (0)^* \right] \quad (66)$$

De esta forma es posible igualar a 0 los elementos que se encuentran atrapados dentro del paréntesis. A esta configuración se le conoce como **La Ecuación de Hartre-Fock**:

$$\begin{aligned} & f(\vec{r}_1) u_k(\vec{r}_1) + \\ & \sum_j \int dV_2 \frac{u_j^*(\vec{r}_2)}{r_{12}} (u_k(\vec{r}_1) u_j(\vec{r}_2) - \delta(m_{s_k}, m_{s_j}) u_k(\vec{r}_2) u_j(\vec{r}_1)) \\ & + \sum_j \delta(m_{s_k}, m_{s_j}) \lambda_{kj} u_{\alpha_j}(\vec{r}_1) = 0 \end{aligned} \quad (67)$$

La ecuación de Hartre-Fock (67) se conoce como una ecuación integro diferencial acoplada, debido a que el orbital u_k se encuentra dentro de una función independiente y, a su vez, dentro de una integral que se replica a lo largo de una sumatoria. Por lo que la ecuación de Hartree, en realidad, es una familia de ecuaciones que representan la condición de que el valor esperado del hamiltoniano es un punto extremo sujeto a las restricciones de normalización y ortogonalización de cada orbital de la partícula, asumiendo que los demás orbitales no variarán.

Diagonalización de λ

La diagonalización de la matriz λ permitirá que los elementos que la integran sean distintos de 0 solo a lo largo de la diagonal

$$[C]^\dagger [\lambda] [C] = [\lambda^{\text{diagonal}}] = [\lambda_{ij} \delta_{ij}] \quad (68)$$

Lo primero es encontrar un término de transformación unitaria C que conserve las restricciones de ortogonalidad para m_{s_i} y m_{s_j} :

$$C_{ij} = C_{ij} \delta(m_{s_i}, m_{s_j}) \quad (69)$$

Ahora podemos usar esto para reescribir la ecuación (67) en términos de aquellas bases donde λ es diagonal.

$$\begin{bmatrix} u'_1 \\ u'_2 \\ \vdots \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_{11}^\dagger & C_{12}^\dagger & \dots & \cdot \\ \cdot & \cdot & \dots & \cdot \\ \cdot & \cdot & \dots & \cdot \\ \cdot & \cdot & \dots & \cdot \\ \cdot & \cdot & \dots & \cdot \end{bmatrix} \begin{bmatrix} u_1 \\ u_2 \\ \vdots \end{bmatrix} \quad (70)$$

La ecuación matricial (70) se puede compactar en dos términos para u_i y u_j , los orbitales de espín diagonalizados se encuentran primados para diferenciarlos de los orbitales no diagonalizados:

$$\begin{aligned} u'_i(\vec{r}) &= u_i(\vec{r}) = \sum_{k=1}^N C_{ik}^\dagger u_k(\vec{r}) = \sum_{k=1}^N C_{ik}^* u_k(\vec{r}) \\ u'_j(\vec{r}) &= u_j(\vec{r}) = \sum_{l=1}^N C_{jl}^* u_l(\vec{r}) \end{aligned} \quad (71)$$

Incorporando los componentes obtenidos en la ecuación (71) dentro de la ecuación de Hartree-Fock (67) se obtiene:

$$\begin{aligned} & f(\vec{r}_1) u'_i(\vec{r}_1) + \\ & \sum_j \int dV_2 \frac{u_j^*(\vec{r}_2)}{r_{12}} \left(u'_i(\vec{r}_1) u'_j(\vec{r}_2) - \delta(m_{s_i}, m_{s_j}) u'_i(\vec{r}_2) u'_j(\vec{r}_1) \right) \\ & = -\lambda'_{ii} u'_i(\vec{r}_1) \end{aligned} \quad (72)$$

Obsérvese que la ecuación es muy similar a la que ya se tenía, con la diferencia de que la sumatoria para λ se ha ido, a causa de las Deltas de Kronecker. Los orbitales ahora se encuentran en bases de la diagonalización. Sin embargo, los orbitales primados no son necesarios de señalar, así que por simplicidad se eliminarán, lo que dará lugar a la ecuación **Integro Diferencial Acoplada de Hartree-Fock-Dirac**:

$$\begin{aligned} & f(\vec{r}_1) u_i(\vec{r}_1) + \\ & \sum_j \int dV_2 \frac{u_j^*(\vec{r}_2)}{r_{12}} \left(u_i(\vec{r}_1) u_j(\vec{r}_2) - \delta(m_{s_i}, m_{s_j}) u_i(\vec{r}_2) u_j(\vec{r}_1) \right) \\ & = -\lambda_{ii} u_i(\vec{r}_1) \end{aligned} \quad (73)$$

Dado que los subíndices de λ han quedado iguales, solo se requiere de un índice para representarlo $\varepsilon_i = -\lambda_{ii}$:

$$\begin{aligned}
 & f(\vec{r}_1)u_i(\vec{r}_1) + \\
 \sum_j \int dV_2 \frac{u_j^*(\vec{r}_2)}{r_{12}} & (u_i(\vec{r}_1)u_j(\vec{r}_2) - \delta(m_{s_i}, m_{s_j})u_i(\vec{r}_2)u_j(\vec{r}_1)) \quad (74) \\
 & = \varepsilon_i u_i(\vec{r}_1)
 \end{aligned}$$

La ecuación 74 es el punto culmine de nuestro desarrollo matemático. Es importante recalcar que si se obtiene una función para determinadas variables y, a su vez, esta función tiene extremos. Entonces, el punto en el que los extremos existen, debe de ser tal que la tangente a la curva tenga pendiente 0. En nuestro caso, hemos extrapolado este problema a N-variables y, a través de diversas aproximaciones, se demostró que es posible llegar a una serie de ecuaciones integro diferenciales acopladas, que pueden ser resueltas a través de métodos iterativos. En pocas palabras, logramos superar la trampa Catch-22.

¿Hartree-Fock-Dirac es un problema de valor propio?

Hablar de valores propios sin abordar el concepto de vector propio proporcionaría una visión incompleta del problema. Los vectores propios o eigenvectores traducen la información de la matriz original en la multiplicación de vectores y una constante. Los valores propios son esta constante que multiplica los vectores propios y que participa en la transformación lineal de la matriz original, tal como se muestra en la ecuación 74. Los valores propios son un conjunto especial de escalares asociados con un sistema lineal de ecuaciones, también llamados eigenvalores o valores característicos.

$$\underbrace{A}_{\text{Vector Propio}} \underbrace{u_i(\vec{r}_1)}_{\text{Supuesto Valor Propio}} = \underbrace{\varepsilon_i}_{\text{Supuesto Valor Propio}} u_i(\vec{r}_1) \quad (75)$$

Obsérvese que, el elemento ε_i de la ecuación 74 es la matriz diagonalizada que parece contener el valor propio del sistema. Para determinar si esto es verdad, será necesario reescribir los integrandos de la ecuación Hartree-Fock-Dirac de forma desarrollada (contemplando el espín y sin expandir la parte espacial) y encontrar el valor de ε_i . Multiplicando por la función de espín $\chi_{\frac{1}{2}m_{s_1}}(\zeta_1)$ se obtiene:

$$\begin{aligned}
& f(\vec{r}_1)u_i(\vec{r}_1)\chi_{\frac{1}{2}m_{s_1}}(\zeta_1) \\
& + \sum_j \int dV_2 \frac{u_j^*(\vec{r}_2)}{r_{12}} \chi_{\frac{1}{2}m_{s_1}}(\zeta_1) u_i(\vec{r}_1) u_j(\vec{r}_2) \\
& - \sum_j \int dV_2 \frac{u_j^*(\vec{r}_2)}{r_{12}} \chi_{\frac{1}{2}m_{s_1}}(\zeta_1) \delta(m_{s_i}, m_{s_j}) u_i(\vec{r}_2) u_j(\vec{r}_1) \\
& = \varepsilon_i u_i(\vec{r}_1) \chi_{\frac{1}{2}m_{s_1}}(\zeta_1)
\end{aligned} \tag{76}$$

Reescribiendo los orbitales, compuestos ahora por 4 elementos (3 coordenadas espaciales y un orbital de espín) $u_i(\vec{r}_1)\chi_{\frac{1}{2}m_{s_1}}(\zeta_1) = u_i(q_1)$, se obtiene:

$$\begin{aligned}
& f(\vec{r}_1)u_i(q_1) + \\
& \sum_j \int dq_2 \frac{u_j^*(q_2)}{r_{12}} u_j(q_2) u_i(q_1) \\
& - \sum_j \delta(m_{s_i}, m_{s_j}) \int dq_2 \frac{u_j^*(q_2) u_i(q_2)}{r_{12}} u_j(q_1) \chi_{\frac{1}{2}m_{s_1}}(\zeta_1) \\
& = \varepsilon_i u_i(q_1)
\end{aligned} \tag{77}$$

Analizando el término en rojo de la ecuación [77](#), obtendremos el operador de coulomb, aplicado sobre todos los subíndices 'j'

$$V_j^{\text{Coulomb}}(q) = \sum_j \int dq_2 \frac{u_j^*(q_2)}{r_{12}} u_j(q_2); \sum_{\zeta_2} \langle m_{s_j} | \zeta_2 \rangle \langle \zeta_2 | m_{s_j} \rangle = 1 \tag{78}$$

La integración actúa sobre las 3 variables espaciales y la suma sobre el espín. Sin embargo, no existe rotación en el espín, por lo que el valor es 1. El Operador de Coulomb se reduce a una integral espacial.

$$V_j^{\text{Coulomb}}(q) = \left[\int dV_2 \frac{u_j^*(r_2) u_j(r_2)}{r_{12}} \right] \tag{79}$$

Reincorporando [79](#) en [77](#):

$$\begin{aligned}
& f(\vec{r}_1)u_i(q_1) + \\
& \sum_j V_j^{\text{Coulomb}}(q) u_i(q_1) \\
& - \sum_j \delta(m_{s_i}, m_{s_j}) \int dq_2 \frac{u_j^*(q_2) u_i(q_2)}{r_{12}} u_j(q_1) \chi_{\frac{1}{2}m_{s_1}}(\zeta_1) \\
& = \varepsilon_i u_i(q_1)
\end{aligned} \tag{80}$$

Es posible encontrar el Operador de Intercambio a través de un proceso similar al ya presentado. Donde $\sum_{\zeta_2} \langle m_{s_j} | \zeta_2 \rangle \langle \zeta_2 | m_{s_i} \rangle = \delta_{m_{s_j} m_{s_i}}$:

$$V_j^{\text{Intercambio}}(q) = \left[\int dq_2 \frac{u_j^*(q_2) u_i(q_2)}{r_{12}} \right] = \left[\int dV_2 \frac{u_j^*(r_2) u_i(r_2)}{r_{12}} \delta_{m_{s_j} m_{s_i}} \right] \quad (81)$$

Incorporando los términos faltantes:

$$V_j^{\text{Intercambio}}(q) = \sum_j \delta(m_{s_i}, m_{s_j}) \left[\int dV_2 \frac{u_j^*(r_2) u_i(r_2)}{r_{12}} \delta_{m_{s_j} m_{s_i}} \right] \chi_{\frac{1}{2} m_{s_i}}(\zeta_1) \quad (82)$$

Sabiendo que la delta kronecker afectará al término u_j , se reescribe la ecuación 80 en términos del operador de intercambio 82 :

$$\begin{aligned} & f(\vec{r}_1) u_i(q_1) + \\ & \sum_j V_j^{\text{Coulomb}}(q) u_i(q_1) - \sum_j V_j^{\text{Intercambio}}(q) u_i(q_1) \quad (83) \\ & = \varepsilon_i u_i(q_1) \end{aligned}$$

Dado que ambos operadores actúan sobre u_i , es posible combinarlos en un único operador, el operador Hartree-Fock:

$$f(\vec{r}_1) u_i(q_1) + V^{\text{HF}} u_i(q_1) = \varepsilon_i u_i(q_1) \quad (84)$$

Nótese que, si se observa la ecuación 84, no dudaría que es una ecuación de valor propio. Tiene un operador que opera sobre una función y , a su vez, se espera obtener una función de escala a partir de eso. Sin embargo, antes de llegar a una conclusión será necesario encontrar el valor de ε_i

¿Qué representa ε_i ?

Con el objetivo de despejar ε_i de la ecuación 74, se multiplicará por $u_i^*(\vec{r}_1)$ e integrará sobre \vec{r}_1 , para obtener la unitariedad dada por los vectores normalizados:

$$\begin{aligned} & \int dV_1 u_i^*(\vec{r}_1) f(\vec{r}_1) u_i(\vec{r}_1) + \\ & \sum_j \int dV_1 \left[\int dV_2 \frac{u_i^*(\vec{r}_1) u_j^*(\vec{r}_2)}{r_{12}} (u_i(\vec{r}_1) u_j(\vec{r}_2) - \delta(m_{s_i}, m_{s_j}) u_i(\vec{r}_2) u_j(\vec{r}_1)) \right] \\ & = \varepsilon_i \underbrace{\int dV_1 u_i^*(\vec{r}_1) u_i(\vec{r}_1)}_1 \quad (85) \end{aligned}$$

La ecuación anterior se puede reescribir en términos de la notación de Dirac.

$$\sum_{i=1}^N \langle i|f|i\rangle + \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N [\langle ij|g|ij\rangle - \langle ij|g|ji\rangle] = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i \quad (86)$$

La ecuación (86) tiene cierto grado de similitud con las ecuaciones de valor esperado para H_1 y H_2 (47)

$$\begin{aligned} \langle \psi^N | H_1 | \psi^N \rangle &= \sum_{i=1}^N \langle i|f|i\rangle \\ \langle \psi^N | H_2 | \psi^N \rangle &= \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N [\langle ij|g|ij\rangle - \langle ij|g|ji\rangle] \\ \langle \psi^N | H | \psi^N \rangle &= \sum_{i=1}^N \langle i|f|i\rangle + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N [\langle ij|g|ij\rangle - \langle ij|g|ji\rangle] \end{aligned}$$

La diferencia entre las ecuaciones Hartree-Fock-Dirac (86) y la obtenida para el valor esperado H , es la constante $\frac{1}{2}$ que multiplica a los elementos de H_2 . Es posible apreciar que, si se suman todos los elementos ε_i de la matriz de Lagrange, no se obtendrá la energía total del sistema. Por lo que se sugiere realizar una sustitución:

$$\underbrace{\langle \psi^N | H | \psi^N \rangle}_{E^N} + \underbrace{\langle \psi^N | H_2 | \psi^N \rangle}_{E^{N-1}} = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i \quad (87)$$

Con la nueva sustitución hecha, es posible determinar el significado físico de ε . Se analizará un ejemplo de un sistema de 3 electrones, para después extrapolarlo a un sistema de N-electrones. Para simplificar la notación, se referirá al término de Coulomb como 'J' y al término de intercambio como 'K':

$$\begin{aligned} E(\psi^{(3)}) &= \langle 1|f|1\rangle + \langle 2|f|2\rangle + \langle 3|f|3\rangle + \\ & (J_{12} - K_{21}) + (J_{13} - K_{31}) + (J_{23} - K_{32}) \end{aligned} \quad (88)$$

La ecuación refleja la energía total del sistema. Sin embargo, en el método Hartree Fock es necesario realizar la aproximación del orbital congelado, en realidad se puede congelar cualquier orbital, pero para este ejemplo solo se trabajará con el segundo:

$$E(\psi_{n_2=0}^{(2)}) = \langle 1|f|1\rangle + \langle 3|f|3\rangle + (J_{13} - K_{31}) \quad (89)$$

Obsérvese que solo alteramos el estado cuántico del orbital congelado y, debido a ese estado, es posible realizar una resta entre ellos:

$$E(\psi^{(3)}) - E(\psi_{n=2}^{(2)}) = \langle 2|f|2\rangle + (J_{12} - K_{21}) + (J_{23} - K_{32}) = \varepsilon_2 \quad (90)$$

El valor de ε_2 o $-\lambda_{22}$ es la energía del orbital 2, en términos prácticos, es la energía necesaria para arrancar al electrón 2 del sistema, la energía de ionización. La forma general se reduce a

$$\langle k|f|k\rangle + \sum_j [\langle kj|g|kj\rangle - \langle kj|g|jk\rangle] = \varepsilon_k \quad (91)$$

y finalmente es posible extrapolar la ecuación 90 a un sistema de N-electrones, donde se remueve 1 electrón del k-ésimo estado, obteniendo el Teorema de Koopmans:

$$E(\psi^{(N)}) - E(\psi^{(N-1)}_{(n_k=0)}) = \varepsilon_k \quad (92)$$

El teorema tiene gran relevancia en física, especialmente en la caracterización de materia, a través de la espectroscopia electrónica (ESCA), usando la energía de ionización. Conociendo que el significado físico de ε_k depende de que el término de intercambio sea global a través de la aproximación del orbital congelado, y dado que el operador que se requiere para resolver un problema de valor propio debe de operar de tal forma que se obtenga la misma operante escalada por algún eigenvalor, y que en nuestro caso el operador Hartree Fock (84) requiere que primero se resuelvan todos los problemas N-1, se puede concluir que este **no es un problema de valor propio**.

4.1.3 Autoconsistencia y su integración con las computadoras

Ahora que se conoce la forma completa de la ecuación Hartree Fock, así como la manera adecuada para construir la función de onda y que es sabido que no se trata de un problema de valor propio, es necesario explicar cómo las computadoras hacen la implementación de este concepto y, sobre todo, del método de la autoconsistencia. Veamos la ecuación de Hartree Fock en su forma compacta una vez más (84).

$$f(\vec{r}_1)u_i(q_1) + V^{HF}u_i(q_1) = \varepsilon_i u_i(q_1)$$

Por simplicidad en la notación, los elementos en rojo serán factorizados y renombrados bajo el operador F. Contémplese que, en el enfoque de Hartree Fock, hay tres formalismos para tratar con la función de espín: capa cerrada restringida, capa abierta sin restricciones y capa abierta restringida [3][65][114]. Para el caso de esta deducción

se utilizará el sistema sin restricciones de capa abierta, aunque es posible aplicar cualquiera de ellos según la multiplicidad del sistema electrónico.

$$F(\vec{r}_i)u_i(\vec{r}_i) = \varepsilon_i u_i(\vec{r}_i) \quad (93)$$

Gracias a la contribución de Roothaan Hall al enfoque SCF, podemos considerar que siempre es posible escribir un orbital como una combinación de un conjunto de funciones de base (**Basis Set**). Cuando el orbital se refiere a una molécula y las funciones de base son orbitales atómicos centrados en los átomos de la molécula, la aproximación se conoce como MO-LCAO (Molecular Orbital-Linear Combination of Atomic Orbitals)

$$u_i = \sum_{n=1}^K C_{n_i} \phi_n \quad (94)$$

Donde u_i es el orbital molecular i -ésimo, C_{n_i} son los coeficientes de combinación lineal, ϕ_n es el n -ésimo orbital atómico y K es el número de orbitales atómicos.

Ecuaciones de Roothaan Hall

Al sustituir el conjunto base [94](#) en la ecuación [93](#), podemos escribir la ecuación de Hartree Fock como

$$F(\vec{r}_i) \sum_{n=1}^K C_{n_i} \phi_n = \varepsilon_i \sum_{n=1}^K C_{n_i} \phi_n \quad (95)$$

Esta es una ecuación integro-diferencial. Multiplicando por ϕ_m^* a la izquierda e integrándolo, podemos convertirlo en una ecuación matricial, que es mucho más amigable con la computadora.

$$\sum_{n=1}^K C_{n_i} \int d\vec{r}_1 \phi_m^*(\vec{r}_1) F(\vec{r}_1) \phi_n(\vec{r}_1) = \varepsilon_i \sum_{n=1}^K C_{n_i} \int d\vec{r}_1 \phi_m^*(\vec{r}_1) \phi_n(\vec{r}_1) \quad (96)$$

Si no puede ver estos términos como una ecuación matricial, considere a n y m como índices matriciales con valores que van de 1 a K . Es mucho más sencillo trabajar con matrices separadas, por lo tanto:

$$\begin{aligned} F_{mn} &= \int d\vec{r}_1 \phi_m^*(\vec{r}_1) F(\vec{r}_1) \phi_n(\vec{r}_1) \\ S_{mn} &= \int d\vec{r}_1 \phi_m^*(\vec{r}_1) \phi_n(\vec{r}_1) \end{aligned} \quad (97)$$

F_{mn} es la representación matricial del operador de Fock, también llamada Matriz Fock y S_{mn} es la matriz de solapamiento que cuantifica el grado de solapamiento entre funciones base que no son ortogonales entre sí. Note que los elementos diagonales de S son la unidad, y los elementos no diagonales tienen valores que van de uno a cero. El signo de los elementos no diagonales depende del signo relativo de las dos funciones básicas y de su orientación relativa. Cuanto más se acerque un elemento no diagonal a la unidad, más se solaparán sus dos funciones base. Debido a que los índices m y n varían de 1 a K , tanto las matrices superpuestas como las de Fock son matrices cuadradas $K \times K$, también son hermíticas, lo que significa que podemos ortogonalizarlas mediante una matriz unitaria. Reescribiendo la ecuación (96) con las nuevas definiciones se obtiene:

$$\sum_{n=1}^K C_{n_i} F_{mn} = \epsilon_i \sum_{n=1}^K C_{n_i} S_{mn} \quad (98)$$

$$FC = SC\epsilon$$

Resolver la ecuación de Roothaan Hall, de forma equivalente a la ecuación de Hartree-Fock-Dirac desde la perspectiva del software computacional, significa encontrar una matriz de coeficientes adecuada (C) que minimice la energía total del sistema. La ecuación de Roothaan (98) no es un problema estándar de valores propios debido a la no ortogonalidad de las funciones base, que da lugar a la matriz de solapamiento. Por lo tanto, tenemos que considerar un procedimiento para ortogonalizar las funciones de base. Si de alguna manera conseguimos ortogonalizar las funciones de base, la matriz de solapamiento se convierte en la matriz unitaria y las ecuaciones de Roothaan se convierten en un conjunto de problemas de valores propios estándar. Si tenemos un conjunto de funciones base no ortogonales ϕ , siempre es posible encontrar una matriz de transformación (X) que transforme el conjunto no ortogonal en uno ortogonal, es posible escribir ψ de la ecuación (94) en términos de la matriz de transformación.

$$\phi'_m = \sum_{n=1}^K X_{mn} \phi_n \quad (99)$$

Donde:

$$\int d\tau \phi'_m(\vec{r}) \phi'_n(\vec{r}) = \delta_{mn}$$

Nótese que ahora es posible convertir la matriz de solapamiento en una matriz unitaria, utilizando esta matriz de transformación.

$$X^\dagger SX = 1 \quad (100)$$

Existen dos métodos para encontrar la matriz de transformación: ortogonalización simétrica y ortogonalización canónica. Sin embargo, teniendo la X , podemos ortogonalizar las funciones base y eliminar la matriz de solapamiento (S) de las ecuaciones de Roothaan. Después, podemos resolver la ecuación directamente diagonalizando la matriz de Fock. Pero aún tendremos que transformar todas las integrales de dos electrones, lo que requiere mucho tiempo computacional. El método del campo autoconsistente de Hartree Fock (SCF-HF) utiliza una forma más eficiente de tratar el problema. Consideremos una nueva matriz de coeficientes (C') relacionada con la matriz por X :

$$C' = X^{-1}C \implies C = XC' \quad (101)$$

Sustituyendo C de la ecuación 98 se obtiene:

$$FXC' = SXC'\epsilon \quad (102)$$

Multiplicando ambos lados de esta ecuación por el adjunto de la matriz de transformación (X^\dagger) se obtiene:

$$\underbrace{(X^\dagger FX)}_{F'} C' = \underbrace{(X^\dagger SX)}_1 C' \epsilon \quad (103)$$

Se definen las ecuaciones de Roothaan-Hall transformadas como:

$$F' C' = C' \epsilon \quad (104)$$

El estilo SCF-HF de resolver las ecuaciones de Roothaan Hall consiste en encontrar la matriz de transformación (X), transformar la Matriz de Fock (F'), encontrar la matriz de coeficientes (101) y finalmente resolver las ecuaciones de Roothaan Hall transformadas (104), obteniendo así la energía. Note que las ecuaciones de Roothaan no son lineales y deben resolverse mediante un enfoque iterativo, porque la matriz de Fock depende de los coeficientes de expansión.

4.2 POST-HARTREE-FOCK-DIRAC

La aproximación del orbital congelado, nos permitió establecer un camino viable para la resolución de las ecuaciones HFD, sin embargo esta acción provocó que se perdiera el término de correlación electrónica para electrones de distinto espín. En este método, los electrones se mueven en el campo de potencial promedio creado por el resto de los electrones. ¿Qué significa eso físicamente? Al solo tomar el orbital de espín que produce el estado base y fijar los términos de la

sumatoria al k-ésimo orbital, provoca que la función de onda final no represente de forma correcta la naturaleza. Tomemos el ejemplo de la disociación de la molécula de di-hidrógeno. La función de onda ψ a nivel HFD es 50 % iónica y 50 % covalente independientemente de la distancia interatómica. Sin embargo, la disociación genera dos átomos neutros, por lo que la función de onda debería ser 100 % covalente a distancias interatómicas grandes, esto provoca que se sobrestimen las energías asociadas a la extensión de los enlaces, afectando los estados de transición de las estructuras. Además, las pequeñas distancias de equilibrio provocan un exceso en la curvatura de la energía potencial, lo que hace tender a un aumento desmedido de las frecuencias vibracionales y por si fuese poco también causa sobre estimaciones en las cargas atómicas.

4.2.1 Método de Integración de configuraciones (CI)

Para superar el problema de la disociación se utiliza una función φ_1 que es combinación completa de los orbitales de espín, mostrados en la ecuación 10, también conocidos como orbitales excitados:

$$\varphi_1 = \phi(r_1)\chi(\alpha) + \phi(r_1)\chi(\beta) + \phi(r_2)\chi(\alpha) + \phi(r_2)\chi(\beta) \quad (105)$$

Además se utiliza el orbital en estado base que se usa en Hartree-Fock y se renombra como φ_0 , añadiendo dos coeficientes de interacción $a_0 + a_1$

$$\begin{aligned} \psi &= a_0\varphi_0 + a_1\varphi_1 \\ \psi &= (a_0 + a_1) \underbrace{[\phi(r_1)\chi(\alpha) + \phi(r_2)\chi(\beta)]}_{\text{Términos Covalentes}} \\ &\quad + (a_0 - a_1) \underbrace{[\phi(r_1)\chi(\beta) + \phi(r_2)\chi(\alpha)]}_{\text{Términos Covalentes}} \end{aligned} \quad (106)$$

Note que al variar la distancia, los coeficientes a_0 y a_1 también variarán, de tal forma que $R \rightarrow \infty$, $a_1 = -a_0$ de modo que los términos iónicos se anulan y la molécula disocia para dar dos átomos neutros. La función de onda toma la forma de:

$$\psi = \underbrace{C_0\psi_0}_{\text{Determinante Hartree-Fock}} + \underbrace{\sum_s C_s\psi_s}_{\text{Excitaciones Simples}} + \underbrace{\sum_d C_d\psi_d}_{\text{Excitaciones Dobles}} \dots \quad (107)$$

La resolución del problema a partir de la nueva selección de configuraciones es similar al método Hartree Fock. Si se usa una combinación será una excitación simple, si se usan dos una excitación doble y así sucesivamente. Note que a pesar de la sumatoria los coeficientes C permanecerán fijos (sin optimizar). El mayor problema de este tratamiento es la cantidad de determinantes de Slater que se generarán,

ya que el número aumentará de la forma $\frac{M!}{N!(M-N)!}$ donde N son los electrones y M los orbitales de Spín.

4.2.2 Métodos Multiconfiguraciones (MCSCF)

Aunque el método de integración de configuraciones es muy efectivo, decae cuando el sistema aumenta de tamaño, además en los casos donde los estados excitados son muy cercanos al estado fundamental, los orbitales Hartree no son un buen punto de partida, por ejemplo cuando hay resonancia o cuando se busca un estado de transición en enlaces triples. Los métodos multiconfiguracionales son métodos de integración de configuraciones, donde no sólo los coeficientes de la combinación lineal de los determinantes de Slater se optimizan por el principio variacional.

$$\begin{aligned}\psi_{\text{MSCCF}} &= \sum_s C_s \psi_s \\ \psi_s &= \sum_u C_{su} \phi_u\end{aligned}\quad (108)$$

En cada ciclo de autoconsistencia se optimizan los coeficientes de los orbitales moleculares individuales C_s y C_{su} (en lugar de dejarlos fijos).

4.2.3 Métodos Perturbacionales

La teoría de la perturbación desarrolla una expresión para la solución deseada, en términos de una serie de potencias conocida como serie de perturbaciones. El término principal en esta serie de potencias es la solución del problema exactamente solucionable, mientras que los otros términos describen la desviación en la solución, debido a la desviación del problema inicial. En este método, el Hamiltoniano del sistema se expresa como:

$$H = H^0 + \lambda H' \quad (109)$$

El término H^0 es bien conocido, ya que es el hamiltoniano empleado en Hartree-Fock, H' es la diferencia entre la repulsión interelectrónica verdadera y el potencial interelectrónico de Hartree-Fock, que es un potencial promedio.

$$\begin{aligned}E_{\text{MP1}} &= E_0^{(0)} + E_0^{(1)} = \langle \psi_0^{(0)} | H^0 | \psi_0^{(0)} \rangle + \langle \psi_0^{(0)} | H' | \psi_0^{(0)} \rangle \\ E_{\text{MP1}} &= \langle \psi_0^{(0)} | H^{(0)} + H' | \psi_0^{(0)} \rangle \\ E_{\text{MP1}} &= E_{\text{HF}}\end{aligned}\quad (110)$$

La corrección a la energía de primer orden nos devuelve HFD, ya que es la definición del orbital congelado. A partir de la corrección de segundo orden se introduce la correlación electrónica:

$$E_0^{(2)} = \langle \psi_0^{(0)} | H' | \psi_0^{(1)} \rangle = \sum_{n \neq 0} \frac{|\langle \psi_0^{(0)} | H' | \psi_n^{(0)} \rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_0^{(0)}} \quad (111)$$

$$E_{\text{MP2}} = E_{\text{HF}} + E_0^{(2)} \quad (112)$$

Nótese que la corrección de segundo orden implica determinantes excitados. Dado que el operador de perturbación es un operador bi-electrónico, todos los elementos de matriz que impliquen excitaciones superiores a dos serán cero, y por el teorema de Brioullin los elementos de matriz de las monoexcitaciones son cero. Un cálculo MP2 recupera entre 80-90% de la energía de correlación, pero los cálculos escalan en función del número de funciones base elevadas a la quinta potencia. Mientras que un MP4 recupera entre 95-98% de la energía de correlación con un factor de escala a la séptima.

4.2.4 Métodos HFD-Relativistas

Una de las múltiples formas de incorporar correcciones relativistas, es realizar el tratamiento formal a partir de la ecuación de Dirac, que da una descripción de las partículas elementales con masa de espín $\frac{1}{2}$ y es consistente con los principios de la mecánica cuántica y de la teoría de la relatividad especial. Debido a que la ecuación de Dirac es una extensión al caso relativista de la ecuación de Schrödinger, es posible reutilizar todo el tratamiento matemático desarrollado en las secciones anteriores, solo cambiando la forma de los orbitales. Hasta ahora nuestros orbitales solo han tenido dos componentes, la parte espacial y la del espín:

$$u_i(q) = u_i(\vec{r}) \chi_{\frac{1}{2}, m_{s_i}}(\zeta) \quad (113)$$

Donde :

$$u_i(\vec{r}) \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix}; u_i(\vec{r}) \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix}$$

Es posible reemplazar los orbitales de 2 componentes (113), por aquellos que contemplen la parte relativista y los orbitales de espín, de esta forma Ω se convertirá en el nuevo orbital espacial.

$$\Omega_{jlm} = \sum_{m_l=1}^l \sum_{m_s=\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}} Y_{lm_l}(\vec{r}) \chi_{\frac{1}{2}, m_s}(\zeta) \left\langle lm_l, \frac{1}{2} m_s \left| \left(l \frac{1}{2} \right) jm \right. \right\rangle \quad (114)$$

Agregando la funciones radiales G y F obtenidas en la solución de la ecuación de Dirac [10], obtenemos:

$$u_i(q) = \begin{bmatrix} iG_{\gamma\vartheta}(r) & \Omega_{jlm}(\vec{r}) \\ F_{\gamma\vartheta}(r) & \Omega_{-jlm}(\vec{r}) \end{bmatrix} \quad (115)$$

Es importante señalar que esta solo es una de las tantas formas que existen para incorporar los efectos relativistas y su éxito depende específicamente del sistema a tratar.

4.2.5 Ventajas y desventajas

Aunque no sea posible resolver directamente la ecuación Hartree-Fock-Dirac (HFD) a través de la formulación de valor propio y se requieran de funciones base especializadas para reestructurarla, la formulación matemática es el punto de partida principal para cualquier cálculo de estructura de bandas, calculo de orbitales moleculares o calculo de espectros, a través de diferentes metodologías. Aunque en papel siempre se busca utilizar los métodos más precisos, la naturaleza del cálculo definirá el método a utilizar. Se tiene bien conocido los límites del método HFD y Post-HFD al igual que sus ventajas. Se engloban los principales a continuación (Cuadro: 3):

Métodos	No. átomos	Bueno para:	Malo para:
<i>HF</i>	<100	+ Geometrías + Frecuencias	+ Procesos disociativos + equilibrio
<i>CI</i>	<10	+ Exc. electrónicas	+ Moléculas medianas
<i>MCSCF</i>	<20	+ Proc. disociativos + Est. excitados + Est. transición	+ Moléculas grandes
<i>MP2</i>	<50	+ Radicales libres + Frec. vibracionales	+ Proc. disociativos + Est. excitadas
<i>HF-R</i>	<50	+E. Ionización	+E. estado base

Cuadro 3: Muestra un resumen con las principales características que ofrece cada método, al igual que la máxima cantidad de átomos soportados por cada uno de ellos.

Los métodos de estructura electrónica como los analizados hasta el momento, reciben el nombre de ab-initio, lo que implica que las únicas entradas en el cálculo son constantes físicas. La solución se lleva a cabo a través de la autoconsistencia, pero llegar a ese límite es computacionalmente muy exigente y la mayoría de los cálculos están lejos

del estado base. Es necesario considerar el costo computacional de los métodos ab initio al determinar si son apropiados para el problema en cuestión.

4.3 TEORÍA FUNCIONAL DE LA DENSIDAD

El problema principal del método Hartree Fock Dirac, es la imprecisión que tiene al calcular las energías del estado base, sus competidores más cercanos, los métodos Post-HFD tratan de aportar soluciones viables al problema, con la restricción de que el sistema debe de ser pequeño, de lo contrario el tiempo de cálculo será muy grande. Sin embargo, una ingeniosa idea surge a partir de estos métodos, cambiando la forma en la que la energía está expresada. Recordando la ecuación [80](#):

$$\begin{aligned}
 & f(\vec{r}_1)u_i(q_1) + \\
 & \sum_j V_j^{\text{Coulomb}}(q)u_i(q_1) \\
 & - \sum_j \delta(m_{s_i}, m_{s_j}) \int dq_2 \frac{u_j^*(q_2)u_i(q_2)}{r_{12}} u_j(q_1) \chi_{\frac{1}{2}m_{s_i}}(\zeta_1) \\
 & = \varepsilon_i u_i(q_1)
 \end{aligned}$$

Note que los términos de color verde-azulado son los que impidieron resolver la ecuación Hartree Fock de forma directa, debido a que el orbital k-ésimo tiene etiquetas sobre r_1 y r_2 , además de tener 2 índices diferentes (i,j), lo que impide escribir el operador como una función de una sola coordenada. El enfoque que se ha seguido hasta el momento, busca encontrar la forma de las funciones de onda, a través de los coeficientes C y C' ubicados en las ecuaciones Roothaan-Hall transformadas, para determinar la amplitud de probabilidad, la densidad de probabilidad y finalmente la densidad de carga, para los electrones y así obtener la carga de dicha partícula en cierto volumen. Como es bien sabido, cada función de onda mono-electrónica puede tener de 2 a 4 componentes (espaciales, espín y funciones radiales), lo que dificulta aún más el cálculo. El enfoque de la Teoría Funcional de la Densidad (DFT), se centra en buscar la densidad electrónica y en consecuencia obtener la función de onda. En el estado fundamental, la densidad electrónica es una contracción que solo depende de 3 coordenadas espaciales:

$$n(\mathbf{r}) = \langle \psi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) | \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) | \psi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \rangle$$

Este simple cambio, reestructurará la forma del Hamiltoniano usado en la ecuación [3](#):

$$H^{(N)} = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i} \right) + \sum_{i<j=1}^N \frac{1}{r_{ij}}$$

Reordenando:

$$H^{(N)} = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_{i<j=1}^N \frac{1}{r_{ij}} \right) + \underbrace{\sum_{i=1}^N \frac{Z}{r_i}}_{\sum_{i=1}^N V_{\text{ext}}(r_i)} \quad (116)$$

El primer teorema de Hohenberg-Kohn, establece que la energía del estado electrónico fundamental es un funcional único de la densidad electrónica. De esta forma se puede reescribir la ecuación [116](#) como:

$$E[n] = F[n] + \int dr n(r) V_{\text{ext}}(r) \quad (117)$$

Note que $F[n]$ es completamente independiente de V_{ext} . Si se conociera una solución para un potencial externo en particular, $F[n]$ sería conocida y por lo tanto podremos ofrecer soluciones para cualquier potencial externo, se concluye que existe una relación única entre densidad y la energía. El segundo teorema de Hohenberg-Kohn nos menciona que si minimizamos la densidad electrónica entonces también estaremos minimizando la energía, hasta llegar al verdadero estado fundamental; la energía depende de una función expresada en términos de densidad. Tanto el teorema 1 y 2 son solo válidos para estados no degenerados. Sin embargo, en 1979 Haim Levy propuso llevar al límite la teoría, realizando una búsqueda restrictiva de las soluciones del problema. Se propone realizar una minimización sobre las funciones de onda, que den lugar a una densidad. Después se vuelve a buscar un mínimo sobre la densidad para llegar al estado fundamental.

$$\begin{aligned} E_v[n] &= \lim_{\psi \rightarrow \infty} F[n] + \int dr n(r) V_{\text{ext}}(r) \\ E &= \lim_{n \rightarrow \infty} E_v[n] \end{aligned} \quad (118)$$

De esta forma se asegura que la solución que se encuentre para el funcional, también se podrá aplicar para estados degenerados y para aquellos sistemas donde el potencial no pueda ser descrito en función de la densidad. Conociendo los dos teoremas fundamentales y la aproximación de Levy, es posible reescribir la ecuación [117](#) de forma extendida:

$$E[n] = T[n] + \frac{1}{2} \int dr_1 \int dr_2 \frac{n(r_1)n(r_2)}{|r_1 - r_2|} + E_{XC}[n] + \int dr n(r)V_{ext}(r) \quad (119)$$

Note que no conocemos la forma que tomará la energía cinética en función de la densidad, además por los cálculos hechos en el método Hartree-Fock se sabe que surgirán dos integrales de la interacción electrón-electrón, el término de interacción electrostática y el término de correlación e intercambio expresado como E_{xc} . El formalismo matemático llevado a cabo para garantizar la antisimetría de la función de onda ya fue realizado en las subsecciones anteriores. Ahora es necesario minimizar la densidad electrónica para encontrar el estado fundamental, aplicando el enfoque variacional de los multiplicadores de Lagrange, con la restricción de que al integrar sobre la densidad, se debe de obtener el número total de electrones ' $\lambda \int dr n(r)$ ' (el significado de lambda es descrito en la ecuación 52). Con las consideraciones pertinentes hechas obtenemos:

$$\frac{\delta}{\delta n(r)} \left[E[n] + \lambda \int dr n(r) \right] = \frac{\delta T[n]}{\delta n(r)} + \int dr_1 \frac{n(r_1)}{|r_1 - r_2|} + \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(r)} + V_{ext}(r) - \lambda \quad (120)$$

Ordenando los términos:

$$\frac{\delta T[n]}{\delta n(r)} + \underbrace{\int dr_1 \frac{n(r_1)}{|r_1 - r_2|} + \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(r)} + V_{ext}(r)}_{V_{eff}} = \lambda \quad (121)$$

$$\text{Donde : } n(r) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(r)|^2$$

Note que el término referente al potencial efectivo V_{eff} solo depende de la densidad electrónica y que aún no conocemos la forma de la energía cinética ni del término de intercambio. ¿Qué tan importante es el término E_{XC} ? En promedio, abarca $< 10\%$ de la energía total de los sistemas, aunque su contribución es baja, sin ese término no es posible describir un gran número de propiedades del material. Sabiendo que la densidad electrónica total es la suma de los orbitales i -ésimos, es posible seguir con el formalismo matemático que se obtiene en el método de los multiplicadores de Lagrange, visto en secciones anteriores. Agrupando los términos principales y diagonalizando los términos ($\lambda_{ii} \rightarrow \epsilon_i$) se llegará a una versión similar a las ecuaciones de Hartree-Fock, llamadas ecuaciones de Kohn-Sham:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}(r) \right] \phi_i(r) = \epsilon_i \phi_i(r) \quad (122)$$

La forma de resolver dichas ecuaciones depende explícitamente de la función de onda, para así determinar la densidad electrónica y poder obtener el valor del potencial efectivo. Al igual que en Hartree-Fock, podremos ayudarnos del método de autoconsistencia a través de la contribución de Roothaan-Hall, por lo que el problema se reduce a encontrar una matriz con un conjunto de valores para C y C' .

4.3.0.1 Auto interacción espuria

La ecuación de Kohn-Sham para el orbital de un electrón es incorrecta [77], a menos que el potencial E_{XC} compense correctamente el término de Coulomb para la interacción. Pongamos como ejemplo el átomo de Hidrógeno en la ecuación de Schrödinger:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{1}{r} \right] \psi(r) = \epsilon\psi \quad (123)$$

El Hamiltoniano solo depende de la energía cinética del electrón, así como de su energía potencial. Las soluciones a este problema son bien conocidas y fueron exploradas en el anexo B.3. Ahora hagamos un proceso similar usando el formalismo de Kohn-Sham:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{1}{r} + \underbrace{\int dr_1 \frac{|\phi(r_1)|^2}{|r-r_1|} + \frac{\delta E_{XC}}{\delta n(r)}}_{V_{eff}} \right] \phi(r) = \epsilon\phi(r) \quad (124)$$

Ambos planteamientos del mismo problema buscan encontrar la función de onda, para así determinar la energía. Sin embargo, la ecuación 124 contiene 2 términos extras, el término de interacción electrostática (un elemento clásico) y el término de correlación e intercambio. Para que la ecuación 124 y 123 sean idénticas, es necesario que el funcional elegido sea capaz de realizar todos los cálculos con un margen de error mínimo y que además logre eliminar la interacción espuria que surge de forma natural con el nuevo tratamiento a la densidad electrónica. La auto interacción espuria puede ser significativa en orbitales localizados que pertenecen a estados D y F, esto se puede corregir con funcionales híbridos (su información proviene en parte de la teoría y en parte de forma experimental) o con tratamientos extensos para la densidad, como los métodos que aproximan la densidad local con alta parametrización; LDA+U.

4.3.1 La escalera de Jacobb

DFT ofrece muchas ventajas respecto de sus competidores directos, al usar lo mejor de ellos en su formalismo. Por un lado elimina el

problema del orbital congelado, al hacer que todas las variables dependan únicamente de la densidad, lo que a su vez permite afrontar problemas mucho más grandes, debido a que la cantidad de ecuaciones no crece de forma exponencial, por otro lado la energía que se obtiene en DFT pertenece al estado base del sistema, lo que habré la posibilidad a cálculos mucho más precisos. Finalmente, la implementación del método en computadoras retoma la idea de Roothaan-Hall a través de las funciones base, tal como sucedía en el caso Hartree-Fock.

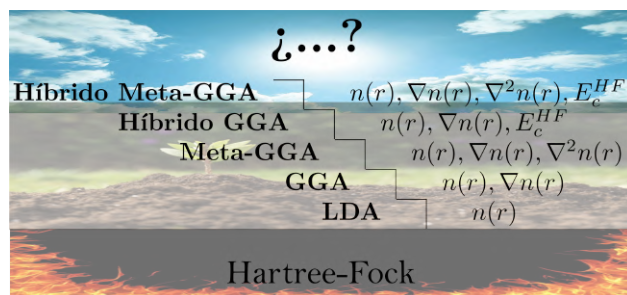


Figura 9: Imagen representativa sobre el incremento del nivel de teoría, a medida que el funcional aumenta.

Sin lugar a dudas DFT es la evolución natural en los métodos computacionales *ab-initio* y semi-empíricos. Sin embargo, aún tiene 2 problemas importantes a resolver, las fallas para sistemas fuertemente correlacionados y la gran

cantidad de aproximaciones a la energía de correlación e intercambio E_{XC} , a través de los diferentes tipos de funcionales. Al momento de escribir la presente tesis el número de funcionales alojados en la librería LIBXC supera los 500 [75]. En aras de reducir y clasificar las diferentes aproximaciones John P. Perdew visualizó que dichos funcionales pueden ser agrupados a medida que mejoran el término de correlación e intercambio de energía, a lo que llamó Escalera de Jacobb.

4.3.1.1 Aproximación Local de la Densidad (LDA)

En la aproximación LDA se asume que el funcional sólo depende de la densidad electrónica, si la densidad electrónica total del sistema es inhomogénea, localmente es homogénea y se comporta como un gas uniforme de electrones. La energía de intercambio de un gas uniforme de electrones (GUE) viene dada por la fórmula de Dirac:

$$E_{XC}^{(LDA)} = \int dr n(r) e_{XC}^{(GUE)}(n(r)) \quad (125)$$

Note que el término de correlación e intercambio por electrón $E_{XC}^{(GUE)}$ puede ser obtenido por simulaciones de Montecarlo Cuántico, para un gas de electrones homogéneo.

$$E_{XC}^{(GUE)} = -\frac{3}{4} \sqrt[3]{3\pi^2(n)} \quad (126)$$

Para obtener el término de intercambio es necesario desarrollar la solución analítica para el gas homogéneo de electrones y luego hacer lo mismo con el método de Montecarlo, la diferencia entre ambos será el término $E^{(GUE)}$.

4.3.1.2 Aproximación del Gradiente Generalizado (GGA)

Los métodos GGA, toman en cuenta que los sistemas moleculares típicos son generalmente muy diferentes a un gas de electrones homogéneo. De hecho, cualquier sistema real es espacialmente heterogéneo; es decir, tiene una densidad variable espacial con forma de $\nabla\rho$. El parámetro $E_{XC}^{(GGA)}$ se escribe como:

$$E_{XC}^{(GGA)} = E_{XC}^{(LDA)} + \int dr F_{XC}(n(r), s(r)) \quad (127)$$

donde : $s(r) = \frac{\nabla n(r)}{2k_F n(r)}$

Note que se vuelve a utilizar la energía obtenida por LDA y se agrega un parámetro de corrección llamado S , que depende del gradiente sobre la densidad electrónica multiplicado por 2 veces el número de onda en el formalismo de Fermi. A partir de aquí el método meta-GGA surge como una nueva corrección a los términos ya existentes, tomando en cuenta el laplaciano de la densidad electrónica.

$$E_{XC}^{(Meta-GGA)} = E_{XC}^{(GGA)} + \int dr E_{XC}(n(r), s(r), w(r)) \quad (128)$$

donde : $w(r) = \frac{\nabla^2 n(r)}{n(r)}$

4.3.1.3 Funcionales híbridos (semi-empíricos)

Los funcionales híbridos combinan la correlación e intercambio de métodos GGA o meta-GGA con un porcentaje de intercambio de Hartree-Fock (o exacto). Se utiliza un cierto grado de empirismo para optimizar el factor de peso en cada componente y los funcionales que se mezclen. De hecho, la cantidad exacta de intercambio Hartree-Fock no puede asignarse de forma directa, por lo tanto, se ajusta semiempíricamente. Una forma de hacerlo es ajustar estos factores de peso (coeficientes) a las energías de atomización experimental, potenciales de ionización, afinidades de protones y energías atómicas totales. Existen Muchas formas de escribir un funcional híbrido, a continuación se presentará el más usado para sistemas moleculares; B3LYP.

$$E_{XC}^{(B3LYP)}[n] = E_{XC}^{(LDA)}[n] + a_0 (E_x^{HF}[n] - E_x^{LDA}[n]) \quad (129)$$

$$+ a_x \Delta E_x^{B88}[n] + a_c \Delta E_c^{(LYP)}[n]$$

El funcional B₃LYP ha sido usado con éxito en múltiples trabajos de investigación, debido a su precisión, rapidez y fácil implementación en entornos químicos variados [118]. Por ello, estos métodos se han constituido como la gran alternativa para estudiar sistemas con un número elevado de electrones. Sin embargo, el funcional no contempla de forma correcta las interacciones de Van der Waals, lo que descarta su uso en sistemas que no estén ligados a través de enlaces. Además, se le conoce como semi-empírico porque los datos que se requieren para resolver las ecuaciones deben de ser proporcionados a través de pruebas experimentales.

4.3.2 Funcional de Minnesota Mo6-2x

La teoría del funcional de la densidad proporciona, en principio, un enfoque exacto al problema de la teoría de la estructura electrónica. Si bien se desconoce el funcional de correlación e intercambio y los funcionales aproximados continúan enfrentando problemas desafiantes, se ha logrado un gran progreso en el desarrollo práctico de funcionales que ofrecen una buena precisión para muchos tipos de problemas químicos, a un costo computacional moderado. Los funcionales de la década de 1990 como BLYP, B₃LYP, PBE, y PBE08 siguen siendo ampliamente utilizados [30]. Sin embargo, a partir de 2005 ha habido una proliferación de nuevos funcionales híbridos, llamados Funcionales de Minnesota, desarrollados por el grupo del Prof. Donald Truhlar en la Universidad de Minnesota. Estos funcionales se basan en la aproximación meta-GGA, es decir, incluyen términos que dependen de la densidad, el gradiente y el laplaciano electrónico, con correcciones termodinámicas y experimentales altamente parametrizadas, constituidas con 84 conjuntos de datos entre los que se destacan interacciones no covalentes, energías de isomerización, termoquímica y energía de alturas de barrera, así como longitudes de enlace de equilibrio y energías de enlace de equilibrio en dímeros no covalentes. Estos funcionales se pueden utilizar para la química cuántica tradicional y los cálculos de física del estado sólido. Existen 14 funcionales publicados entre los años 2005 y principios del 2019, entre todos ellos destaca el funcional Mo6-2X, que ha demostrado un excelente rendimiento en estructuras donde las interacciones de Van der Waals no son despreciables, así como para grupos clorozincatos fuertemente ligados, y su precisión para enfrentar la auto interacción espuria, además se ha demostrado su eficacia en un amplio número de Solventes Eutécticos Profundos (DES) [60, 108, 58]. El funcional Mo6-2x tiene la siguiente forma:

$$E_{XC}^{hyb} = \frac{X}{100} E_x^{HF} + \left(1 - \frac{x}{100}\right) E_x^{M06} + E_c^{M06} \quad (130)$$

Note que al funcional se le agrega solo la energía de intercambio obtenida por Hartree-Fock, a través de un porcentaje, el resto de la interacción se separa en 2 términos de correlación e intercambio para el funcional Mo6[108].

$$E_x^{M06} = \sum_{\sigma} \int dr [F_{X\sigma}^{PBE}(\rho_{\sigma}, \nabla_{\rho_{\sigma}})f(w_{\sigma})] + \epsilon_{X\sigma}^{LDA}h_x(x_{\sigma}, z_{\sigma}) \quad (131)$$

El término que corresponde a E_x^{M06} se compone del funcional PBE que se encuentra en función de la densidad y el gradiente de la densidad electrónica, además agrega el elemento de intercambio LDA y una sumatoria para la energía cinética del espín de la forma $f(w_0) = \sum_{i=0}^m a_i w_{\sigma}^i$

$$E_c^{M06} = \int e_{\alpha\beta}^{GUE} [g_{\alpha\beta}(x_{\alpha}, x_{\beta}) + h_{\alpha\beta}(x_{\alpha\beta}, z_{\alpha\beta})] \quad (132)$$

Finalmente la componente de corrección para E_c^{M06} está dada en términos del gas uniforme de electrones con diversos elementos de parametrización, obtenidos de métodos Post-Hartree-Fock.

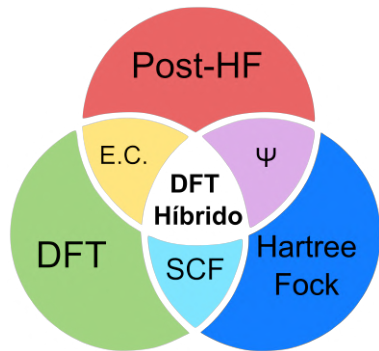


Figura 10: Muestra la integración que tienen los métodos Híbridos con gran parte de las teorías de cálculo electrónico más populares.

Tal como se ha comentado con anterioridad, los métodos híbridos DFT, es la evolución natural al cálculo de estructura electrónica tradicional, también conocido ab-Initio, entre los que se engloban los métodos Hartree-Fock y Past Hartree-Fock. Estos nuevos funcionales combi-

nan y mejoran dichas técnicas, con una precisión igual o superior a lo ya conocido, además de tener un coste computacional mucho más bajo, lo que permite la incorporación de más electrones al cálculo. La relación directa que existe entre HF y DFT, se encuentra en el método de la autoconsistencia. Por otro lado, si se requieren incorporar métodos relativistas o correcciones a la energía de correlación e intercambio se usarán los métodos Post-Hartree-Fock DFT híbrido toma lo mejor de los 3 mundos y los une de una forma eficiente y precisa.

4.3.3 Resumen de los métodos

La cantidad de ecuaciones y pasos necesarios para describir el problema de estructura electrónica, desde los 3 diferentes puntos de vista analizados en las secciones anteriores (HF, Post-HF y DFT) es inmensa, es muy sencillo perder el camino principal y no lograr determinar qué es lo que se va a resolver. Es por ello que se ofrece un cuadro simplificado de la metodología explorada hasta el momento, con el objetivo de facilitar al lector la comprensión del tema. El cuadro 11 contiene un resumen del método de la autoconsistencia, la teoría HF, las diferentes correcciones Post-HF y la teoría funcional de la densidad, así como su respectiva interconexión con el método general.

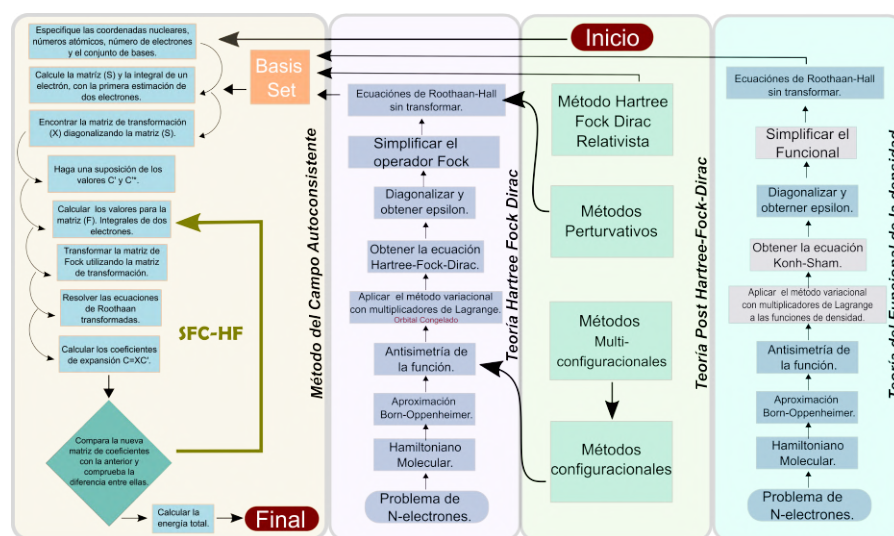


Figura 11: Establece la relación que hay entre los métodos HF, Post-HF y DFT con el método del campo autoconsistente

A pesar de que Roothaan-Hall aportó una idea única al método de la autoconsistencia, hasta el momento solo se ha explorado la forma más sencilla de implementar una basis set, por lo que en la sección posterior se realizará un análisis de los diferentes tipos de combinaciones lineales que dan lugar a las funciones base.

4.4 FUNCIONES BASE (BASIS SET)

Hasta el momento, se ha trabajado con una forma reducida de la función de onda mono electrónica $u_i(q)$, en aras de facilitar la lectura de los términos. Sin embargo, la imagen pictórica de $u_i(q)$ llega a su fin, cuando se enfrenta a una implementación en computadora. La forma real para el orbital con espín positivo es:

$$u_j(\vec{r}_{r,\theta,\phi}, \zeta) = \sum_{m_l=1}^l \sum_{m_s=\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}} Y_l(\theta, \phi) M_l(\vec{r}) \chi_{\frac{1}{2}, m_s}(\zeta) \left\langle l m_l, \frac{1}{2} m_s \left| \left(l \frac{1}{2} \right) j m \right\rangle \quad (133)$$

Note que los orbitales a resolver en el determinante de Slater antes de ser modificados por la contribución de Roothaan-hall, tienen forma de armónicos esféricos que actúan sobre θ y ϕ , además de una función M que actúa sobre \vec{r} . Estrictamente hablando, los orbitales atómicos son soluciones de las ecuaciones de Hartree-Fock, es decir, funciones de onda para un solo electrón en el átomo. Cualquier otra cosa no es realmente un orbital atómico. Al principio se utilizaron Orbitales Tipo Slater (STO), debido a su similitud con la ecuación 133.

$$u_i(\zeta, n, l, m; r, \theta, \phi) = N r^{n-1} e^{-\zeta r} Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (134)$$

Donde N es una constante de normalización, ζ se llama 'exponente'. Las variables r , θ y ϕ están en coordenadas esféricas y Y_{lm} es la parte del momento angular (función que describe la 'forma'). Desafortunadamente, las funciones de este tipo no son adecuadas para cálculos rápidos de las integrales de dos electrones. La idea de Roothaan-Hall de que siempre es posible escribir un orbital atómico como una combinación de funciones base, generó un punto de partida para la creación de una gama extensa de Basis Set.

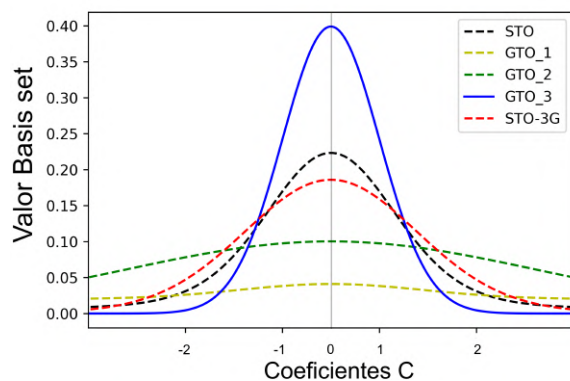


Figura 12: Representación de 3 primitivas gaussianas, su combinación y cómo se asemejan al orbital del tipo Slater.

Así es como nacen los Orbitales de Tipo Gaussiano (GTO), que pueden aproximarse a la forma de la función STO sumando una cantidad de GTO con diferentes exponentes y coeficientes. Incluso si se usan 4 o 5 GTO para representar un solo STO, aún se calcularán sus integrales mucho más rápido que si hubiera usado los STO originales.

En la figura 12 se grafica el orbital tipo de Slater más cercano al armónico esférico para un

orbital 1s, además se ilustra de forma individual cada una de las primitivas gaussianas (GTO_{1,2,3}), la combinación de todas ellas (STO-3G o GTO) permitirá obtener una función que se semeje al STO, mientras más se parezca mejor será la basis set a utilizar. Los GTO se expresan como:

$$u_i = \sum_i^k g_i(\alpha, l, m, n; x, y, z) = N e^{-\alpha r^2} x^a y^b z^c \quad (135)$$

Donde:

$$L = a + b + c$$

Donde N es una constante de normalización, α, a, b, c son exponentes y r está expresado en coordenadas cartesianas $r^2 = x^2 + y^2 + z^2$. La suma de exponentes en coordenadas cartesianas, $L = a + b + c$, se usa de manera análoga al número cuántico de momento angular para los átomos, para marcar funciones como tipo s ($L=0$), tipo p ($L=1$), tipo d ($L=2$), tipo f ($L=3$)... etc. Llamar a los gaussianos 'orbitales' es probablemente un nombre equivocado, ya que no son realmente orbitales. Son funciones más simples. En la literatura reciente, se les llama con frecuencia primitivas gaussianas. La principal diferencia es que r^{n-1} (el factor pre-exponencial) de la ecuación 134, se elimina, la r en la función exponencial se eleva al cuadrado, y la parte del momento angular es una simple función de coordenadas cartesianas. La ausencia del factor r^{n-1} restringe a la primitiva gaussiana a sólo orbitales del tipo 1s, 2p, 3d, 4f. Esto se hizo por razones prácticas, es decir, para los cálculos integrales rápidos. Sin embargo, las combinaciones gaussianas son capaces de aproximar las propiedades correctas de los orbitales atómicos. Normalmente, los exponentes se varían hasta que se alcanza la energía total más baja del átomo. En algunos casos, los exponentes se optimizan de forma independiente. En otros, los exponentes se relacionan entre sí mediante alguna ecuación, y los parámetros de esta ecuación se optimizan. Sin embargo, las primitivas solo pueden describir átomos aislados y no son capaces de mostrar la deformación en los orbitales atómicos en presencia de otros átomos. Por lo tanto, los conjuntos de bases para los cálculos moleculares se deben ampliar. Para los cálculos moleculares, estas primitivas gaussianas tienen que ser contraídas, es decir, se utilizarán ciertas combinaciones lineales de ellas como funciones base. Dicha función base tendrá sus coeficientes y exponentes fijos. Las contracciones se denominan Orbitales de Tipo Gaussiano Contractados (CGTO). Un ejemplo de esto está descrito por Huzinaga *Et. al* [59], quien desarrolló los coeficientes y exponentes de la expansión gaussiana, que minimiza la energía del átomo de hidrógeno a través del método de autoconsistencia Hartree Fock. Se utilizaron cuatro gaussianas de tipo 's' para representar el orbital '1s' del hidrógeno:

$$u_{1s} = 0,509N_1e^{-0,1233r^2} + 0,4744N_2e^{-0,4537r^2} + 0,1342N_3e^{-2,0133r^2} + 0,0190N_4e^{-13,3615r^2} \quad (136)$$

Note que N_i es una constante de normalización para una primitiva dada. En el caso de las gaussianas de tipo s es igual a $N_i = \left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{\frac{3}{4}}$. La contracción comienza con la primitiva gaussiana en color rojo:

$$u_{1s_1} = N_1e^{-0,1233r^2} \quad (137)$$

La segunda contracción ocurre con las tres primitivas en color azul:

$$u_{1s_2} = N \begin{bmatrix} 0,4744N_2e^{-0,4537r^2} \\ +0,1342N_3e^{-2,0133r^2} \\ 0,0190N_4e^{-13,3615r^2} \end{bmatrix} \quad (138)$$

Donde N es una constante de normalización para toda la contracción. En este caso, se han contraído 4 primitivas a 2 funciones base. A menudo se denomina contracción $(4s) \rightarrow [2s]$. Los coeficientes de la función u_{1s_2} se fijan en los cálculos moleculares posteriores. Algunos conjuntos de bases son buenos para la geometría y las energías, otros están orientados a las propiedades (por ejemplo, la polarizabilidad), algunos están optimizados sólo con Hartree-Fock en mente, y otros están adaptados para los cálculos correlacionados. Para algunos cálculos, es necesaria una buena representación de los orbitales internos (núcleo) (por ejemplo, para las propiedades necesarias para analizar el espectro de resonancia magnética nuclear RMN), mientras que otros requieren la mejor representación posible de los electrones de valencia.

¿Por qué se hacen las contracciones?

Los mejores resultados podrían obtenerse si se permitiera que todos los coeficientes de la expansión gaussiana variaran durante los cálculos moleculares. Sin embargo, todos los pasos dependen del número de funciones base. A menudo el almacenamiento en disco y el tiempo de la CPU es un factor limitante. Los requisitos de tiempo de la CPU son más agudos cuando se utilizan métodos post-Hartree-Fock (por ejemplo, métodos correlacionados), ya que la dependencia del número de funciones base es aún más pronunciada. Existen dos formas básicas de contracciones, 'segmentadas' y 'generales'. Las contracciones segmentadas son dislocadas, es decir, solo una primitiva determinada aparece en una contracción. El ejemplo anterior

(4s) \rightarrow [2s] es una contracción segmentada. Las contracciones generales, por el contrario, permiten que cada uno de los primitivos aparezcan en cada contracción. Las contracciones segmentadas son mucho más populares. La razón de su popularidad es porque los paquetes 'ab-initio' más populares no implementan cálculos integrales eficientes con las contracciones generales debido a que el código informático para su implementación es mucho más complejo que el del caso segmentado.

Contracciones Segmentadas (Notación)

Los conjuntos de bases segmentadas suelen estructurarse de forma que las primitivas más difusas (primitivas con el menor exponente) se dejan sin contraer (una primitiva por función base). Las primitivas más compactas (las de mayor exponente) se toman con sus coeficientes de los cálculos Hartree-Fock atómicos y se forman una o varias contracciones. Las primitivas gaussianas se agrupan en capas que corresponden al mismo valor del número cuántico del momento angular, de esta forma tenemos capa s, p, d, f, g, etc. La capa es un conjunto de gaussianas cartesianas que tienen la misma L (ec. 135). Combinar primitivas que pertenecen a diferentes capas dentro de la misma contracción no tiene sentido porque las primitivas de diferente capa son ortogonales. Las contracciones que consisten en primitivas con grandes exponentes se asocian a los orbitales atómicos internos, mientras que las funciones más difusas se alían con los orbitales de valencia. Las funciones de base no suelen ser orbitales atómicos y, en muchos casos, ni siquiera se parecen a los orbitales de átomos aislados. Las primeras contracciones gaussianas se obtuvieron mediante un ajuste de mínimos cuadrados a los orbitales atómicos de Slater. El número de contracciones utilizadas para representar un único orbital atómico de Slater (es decir, zeta) era una medida de la calidad del conjunto. De esta época provienen términos como zeta simple (SZ; se utiliza una contracción por orbital atómico de Slater), zeta doble (DZ; se utilizan dos contracciones por orbital atómico de Slater), zeta triple (TZ), zeta cuádruple (QZ), etc. Dado que los orbitales de valencia se ven más afectados por la formación de un enlace que los orbitales del núcleo, se asignan con frecuencia más funciones base para describirlos. Esto impulsó el desarrollo de conjuntos de bases de valencia dividida (SV), es decir, conjuntos de bases en los que se utilizan más contracciones para describir los orbitales de valencia que los orbitales del núcleo. Que se asignen más funciones base a los orbitales de valencia no significa que los orbitales de valencia incorporen más primitivos. Con frecuencia, los orbitales del núcleo son largas contracciones que consisten en muchos gaussianos primitivos para representar bien la 'cúspide' de la función tipo s en la posición del núcleo. La letra V denota conjuntos de bases de valencia divididos, por ejemplo, DZV representa un conjunto de bases con una sola contracción para los

orbitales internos y dos contracciones para los orbitales de valencia. La terminología "zeta.^a menudo se complementa con una serie de funciones de polarización que se describirán más adelante. Así, DZP significa doble zeta más polarización, TZP significa triple zeta más polarización, etc. A veces se indica el número de funciones de polarización, por ejemplo, TZDP = TZ2P = TZ + 2P significa triple zeta más doble polarización. Para otros conjuntos es necesario utilizar una notación más complicada para especificar el número de primitivas y contracciones de forma explícita. Los paréntesis '()' abarcan el número de primitivas que se dan en el orden del número cuántico del momento angular. Los corchetes '[]' se utilizan para especificar el número de contracciones resultantes. Por ejemplo: (12s,9p,1d) significa 12 primitivas en la capa 's', 9 primitivas en la capa 'p' y 1 primitiva en la capa 'd'. A veces se abrevia aún más omitiendo los símbolos de la capa (12,9,1). Para el caso de las contracciones el ejemplo anterior se reduce a [5,4,1] significa que la capa 's' tiene 5 contracciones, la capa 'p' tiene 4 contracciones y la capa 'd' tiene 1 contracción. La notación contraída no dice cuántas primitivas se utilizan en cada contracción. La notación más elaborada enumera explícitamente el número de primitivas en cada contracción. Por ejemplo: (63111,4311,1) significa que hay 5 contracciones de tipo s que constan de 6, 3, 1, 1 y 1 primitivas, respectivamente. La capa p consta de 4 funciones base con 4, 3, 1 y 1 primitivas, y la capa d tiene 1 primitiva sin contracción.

Contracciones de Pople (Notación)

John Pople y sus colaboradores adoptaron una convención diferente. La estructura del conjunto de bases se da para toda la molécula, en lugar de un átomo en particular. Esta notación enfatiza también la naturaleza de valencia dividida (SV) de estos conjuntos. Símbolos como n-ijG o n-ijkG pueden codificarse como: n - número de primitivas para las capas internas; ij o ijk - número de primitivas para las contracciones en la capa de valencia. Las notaciones ij describen conjuntos zeta doble de valencia e ijk conjuntos zeta triple de valencia. Generalmente, en los conjuntos de bases derivados por el grupo de Pople, las contracciones s y p que pertenecen a la misma 'capa de electrones' (es decir, que corresponden formalmente al mismo número cuántico principal n) se pliegan en una cáscara sp. En este caso, el número de primitivas de tipo s y de tipo p es el mismo, y tienen exponentes idénticos. Sin embargo, los coeficientes de las contracciones de tipo s y p son diferentes.

Polarización y funciones difusas

Las contracciones originales derivadas de los cálculos atómicos de Hartree-Fock se aumentan con frecuencia con otras funciones. Las más populares son las funciones de polarización y difusión. Las fun-

ciones de polarización son simplemente funciones que tienen valores de L más altos que los presentes en los orbitales atómicos ocupados por el átomo correspondiente. Los exponentes de las funciones de polarización no pueden derivarse de los cálculos de Hartree-Fock para el átomo, ya que no están poblados. Sin embargo, se pueden estimar a partir de cálculos correlacionados que involucran átomos. En la práctica, sin embargo, estos exponentes se estiman 'usando reglas empíricas bien establecidas o mediante optimización explícita' (Dunning, Et al. [37]). Las funciones de polarización son importantes para reproducir enlaces químicos y deben de incluirse en todos los cálculos correlacionados. Por lo general, se agregan como gaussianos no contraídos. Es importante recordar que agregarlos es costoso. Aumentar el conjunto de bases con funciones de polarización de tipo d agrega 5 (o 6) funciones de base en cada átomo, mientras que agregar funciones de tipo f agrega 7 (o 10, si no se eliminan las combinaciones espurias). Los conjuntos básicos también se complementan con frecuencia con las llamadas funciones difusas. Estas gaussianas tienen exponentes muy pequeños y decaen lentamente con la distancia al núcleo. Las gaussianas difusas suelen ser de tipo s y p . Las funciones difusas son necesarias para la descripción correcta de aniones y enlaces débiles (p. ej., enlaces de hidrógeno) y se utilizan con frecuencia para cálculos de propiedades (p. ej., momentos dipolares, polarizabilidades, etc.).

Correlación

Las funciones base para utilizar cálculos moleculares correlacionados se han tomado en gran medida de los cálculos de Integración de configuraciones. Sin embargo, Ahlrichs y colaboradores descubrieron que los conjuntos de bases de orbitales naturales (NO) derivados de cálculos atómicos correlacionados, proporcionan una excelente descripción de los efectos de correlación molecular. Los orbitales naturales Γ_{Θ_k} son intrínsecos y exclusivos de ψ , mientras que los orbitales bases (gaussianos) son funciones de 'ajuste' no únicas, elegidas simplemente por conveniencia numérica. Su forma es la siguiente:

$$\Gamma_{\Theta_k} = p_k \Theta_k \quad (139)$$

En esta ecuación, el valor propio p_k representa la población (ocupación) de la función propia Θ_k para el operador de densidad electrónica molecular Γ de Ψ . El operador de densidad es simplemente la 'proyección' de 1 electrón de la distribución de probabilidad completa de N electrones (dada por el cuadrado de la función de onda $|\psi|^2$). Por lo tanto, ψ es la única cantidad que entra en la definición de los NO, y estos orbitales son verdaderamente 'propios' de ψ .

cc-pVDZ, cc-pVTZ, cc-pVQZ, cc-pV5Z, cc-pV6Z son algunos de los conjuntos base que se encuentran en esta categoría que son consis-

tentes con la correlación de Dunning. Note que la notación es similar a las contracciones segmentadas por ejemplo el primer término contiene una doble valencia dividida, con un término de correlación agregado como 'cc'. Estos conjuntos de bases se les ha eliminado las funciones redundantes (interacciones espúreas) y se han rotado para aumentar la eficiencia computacional, para incrementar las funciones de polarización se suelen agregar los términos DEF2SVP, Def2SV y Def2SVP, lo que garantiza una polarización en todos los átomos. Existen muchas variantes del método, cada una con una función específica bien definida, el uso de basis set contraídas, de People o de correlación depende exclusivamente del sistema a tratar.

4.4.0.1 ¿Qué tan importante es una basis set?

Como ya se ha demostrado con anterioridad, la aportación de Roothaan-Hall a los métodos Hartre-Fock-Dirac, Post HF y DFT, ha representado un gran avance en la reinterpretación de las ecuaciones integro-diferenciales, para su implementación en sistemas computacionales. Un buen punto de partida para determinar la importancia de las Basis Set, es calcular el número total de funciones base necesarias para representar una molécula cualquiera, para el caso de esta discusión se usará el ácido sulfuroso con la función base 6-311++G(3df,2p) en notación de Pople. En este caso se utiliza el conjunto reducido de gaussianas d y f, es decir, 5 funciones de tipo d y 7 de tipo f, las contracciones tienen la siguiente forma:

- S: (6311111,421111,111,1) Para el anión azufre se contempla una función 's' difusa y una función 'p' difusa, más tres funciones de polarización 'd' y una en 'f'.
- O: (63111,3111,111,1) Para el oxígeno se complementa con una función difusa 's' y una 'p', más tres funciones de polarización 'd' y una en 'f'.
- H: (3111,11) Para el hidrógeno se agrega una función difusa en 's' y dos en 'p' para la polarización

Número total de primitivas gaussianas:

- S: $1(6+3+1+1+1+1+1) + 3(4+2+1+1+1+1) + 5(1+1+1) + 7 \cdot 1 = 66$
- O: $1(6+3+1+1+1) + 3(3+1+1+1) + 5(1+1+1) + 7 \cdot 1 = 52$
- H: $1(3+1+1+1) + 3(1+1) = 12$
- $\text{H}_2\text{SO}_3 = 2 \cdot 12 + 66 + 3 \cdot 52 = 246$ primitivas gaussianas.

Note que se requieren encontrar 246 coeficientes primados y no primados, para encontrar la matriz Fock y con ello comenzar con los cálculos de estructura electrónica. Estos coeficientes se deben de

reajustar en cada ciclo del método de auto consistencia, hasta que la matriz, la energía, la densidad electrónica o el potencial efectivo no cambie más.

Para tratar de dar una explicación un poco más razonable acerca de la importancia de las Basis Sets, imaginemos que la función de onda completa (molecular), describe de cierta manera la forma que tendrá un campo. Las formas serán variadas, con protuberancias y huecos, muy parecidas a las nubes. El método de resolución que se escoja, nos dará una idea del perímetro que rodea la nube, pero las basis sets serán formas que sean capaces de rellenar toda el área.

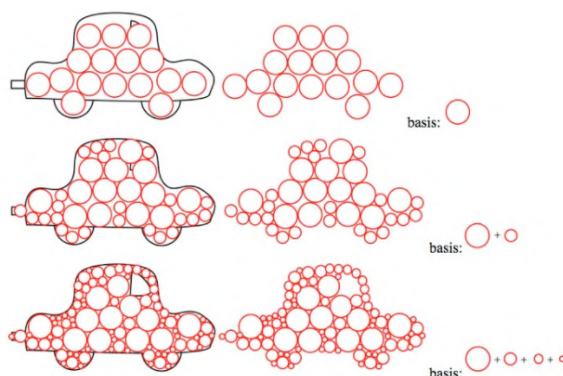


Figura 13: Interpretación sobre la influencia de las basis set en el resultado final del cálculo de energías.

En la figura 13, tenemos la descripción pictórica de un automóvil, relleno con conjuntos muy grandes, medianos y pequeños de Basis Sets. Mientras más fina sea la función base se obtendrán resultados muy precisos, sin embargo, el costo computacional

también será elevado. La elección de una buena basis set no se debe de centrar solo en la precisión, sino en la eficiencia de la misma. Múltiples métodos ab initio o semi-empíricos, exigen basis sets especiales, que sean capaces de trasladar correctamente las ecuaciones de correlación e intercambio en matrices que la computadora entienda. No todos los métodos son compatibles con todas las basis sets. Cierta tipo de funciones base se especializan en la descripción de la primera y segunda fila de la tabla periódica, por lo que un átomo muy pesado no será representado de forma correcta, agregando aún más error al cálculo. Es posible utilizar múltiples basis sets a la vez, pero debe de ser cuidadoso al no generar interacciones espurias, o cancelaciones entre las basis sets ortonormales del mismo orbital. Para futuras referencias, la página [Basis Set Exchange](#), posee una de las bases de datos más grandes en materia de funciones primigenias.

Parte III

MATERIALES Y MÉTODOS

5.1 IMPLEMENTACIÓN EN SOFTWARE (GAUSSIAN)

En la actualidad, diversos programas como GAMESS, ORCA o GAUSSIAN han sido desarrollados con el objetivo de proporcionar aproximaciones a la solución de diversos problemas químicos computacionales. Sin embargo, aunque la teoría es la misma, los algoritmos de resolución difieren entre programas, lo que facilita o empeora el proceso de cálculo. En el presente documento se ha usado Gaussian® [Ver. 16] como programa principal para el modelado, optimización geométrica, cálculo de frecuencias y extracción de información. Debido a que cuenta con uno de los métodos más avanzados en la búsqueda de mínimos locales; el algoritmo de Berny basado en **GEDIIIS** apoyado en el criterio de convergencia, enfocado en fuerza y el desplazamiento sobre los integrantes de la estructura [67]. Además, cuenta con soporte para funcionales híbridos, posee una gran flexibilidad para usar una gran cantidad de Basis Sets y alberga diversas herramientas como la variación de temperatura en el cálculo de frecuencias, que permitirán replicar las condiciones experimentales en las que se obtienen los diferentes espectros.

GEDIIIS: se refiere a una optimización de la geometría mediante la representación energética directa en el subespacio de iteración

5.1.1 ¿Cómo lo hace Gaussian?

Gaussian® está equipado con dos módulos, GaussView y G16. El primero es una interfaz gráfica que permite modelar la forma de la estructura, variables como ángulos simples, ángulos diedros, distancias entre los enlaces y tipo de átomos están entre sus opciones. Además, la interfaz ofrece un apartado especial para establecer las condiciones del cálculo como tipo de método, basis set, condiciones especiales y parámetros de convergencia.

Por otro lado, G16 es el software encargado de resolver las ecuaciones de Roothaan-Hall, el método de la autoconsistencia y la búsqueda de mínimos locales. Es importante recalcar que Gaussview ofrece una versión simplificada de G16, por lo que muchas funciones especiales no aparecen en la interfaz gráfica y se tienen que colocar a mano en el archivo de entrada, como es el caso para el funcional Mo6-2x. Cuando el cálculo ha terminado, es posible utilizar Gaussview para analizar los resultados. Sin embargo, si se requiere manipular la información de formas especiales, la mejor alternativa es exportar los datos y trabajarlos con otro software especializado.

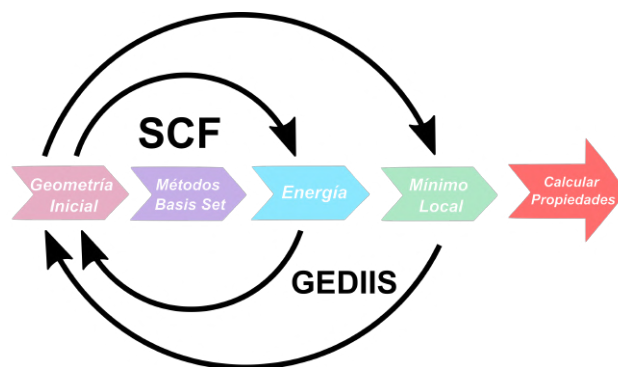


Figura 14: Secuencia de pasos en el software computacional Gaussian y los cálculos del campo autoconsistente.

5.1.2 Hipersuperficie de Energía Potencial (PES)

Hasta el momento solo se ha hecho hincapié en la obtención de la energía para una estructura fija, lamentablemente no es posible garantizar que esa estructura sea un mínimo global dentro de las millones de configuraciones coexistentes en el sistema. Además, cada configuración crea un punto dentro de la hipersuperficie de energía potencial, donde las dimensiones se escalan como una función de $3N-6$ variables, donde N es el número de átomos. En la realidad solo es posible graficar 3 dimensiones en un plano cartesiano, por lo que resulta muy complejo analizar la superficie de energía potencial en su plenitud. Esta misma razón es la que nos limita encontrar el mínimo global de energía.

Encontrar el punto mínimo de energía resulta de especial importancia cuando se busca calcular propiedades del material, ya que es más probable que esas estructuras representen de una mejor manera a la naturaleza. Las geometrías iniciales con las que parte el cálculo no deben de ser escogidas al azar, debido a que mientras más lejos se encuentren del mínimo local inmediato, el modelado tardará muchos pasos en converger o definitivamente nunca lo hará. Una óptima geometría inicial depende de una buena intuición química y una excelente búsqueda en bibliografía. En este mismo sentido es posible establecer estructuras falsas, con números de enlace o átomos irreales. Como bien se ha comentado, Gaussian® posee un método de búsqueda de mínimos único, que no puede ser comparable con los ofrecidos en el mercado. La idea es resolver las ecuaciones de Roothaan-Hall y encontrar una matriz de segundas derivadas de energía, respecto de las coordenadas atómicas, llamada Hessiana.

$$H_{ij}(f) = \frac{\partial^2 f}{\partial x_i \partial x_j} \quad (140)$$

Note que cada que el método de la auto-consistencia termina, se generará una nueva Hessiana, con eigenvectores y eigenvalores nuevos.

Que serán utilizados el algoritmo GEDIIS apoyados en el método de Berny para encontrar mínimos locales.

$$r_{i+1} = r_i + \sum_{k=1}^n I_k(r_i) \frac{F_k(r_i)}{\varepsilon_k(r_i) - \lambda} \quad (141)$$

Donde I_k y ε_k son los vectores y valores propios obtenidos de la Hessiana, λ y F están en función del método de búsqueda. Cuando el nuevo mínimo local es encontrado se corrigen las posiciones de la estructura inicial, comenzando una vez más con el cálculo de auto consistencia. La búsqueda de mínimos locales se detiene cuando el desplazamiento máximo y la fuerza máxima sobre cada átomo tienden a un valor por debajo de 0.0001 (Ángstrom y Newtons respectivamente). Lo que garantiza la obtención de una estructura estable. Graficar la PES en su plenitud es físicamente complicado, debido a la cantidad de grados de libertad. Si se fijan dos de ellos y en función de la energía es posible obtener una imagen 'pictórica' de la superficie:

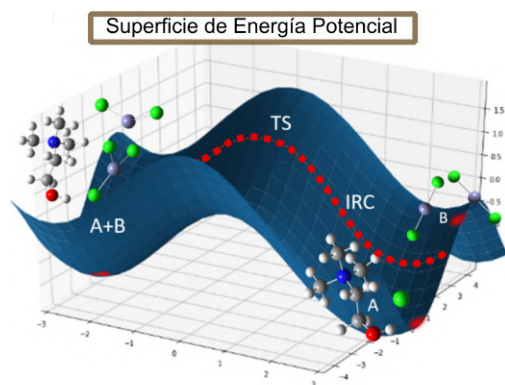


Figura 15: Representación pictórica de una superficie de energía potencial en tres dimensiones.

Las estructuras A y B (Figura: 15) forman su propia superficie de energía potencial, que se combina con la obtenida por la estructura final. Cada cuadrícula de la imagen representa un método de autoconsistencia terminado. Idealmente el mejor camino que

el buscador de mínimos puede tomar, es la coordenada intrínseca de reacción (IRC), que parte desde puntos iniciales A y B, para pasar a través del estado de transición o punto silla, hasta el estado final. Sin embargo, este no es el único camino posible, en la PES existen muchos mínimos locales a encontrar, por lo que asegurar que un mínimo local es un mínimo global resulta extremadamente complicado. Hasta el desarrollo de este documento solo existía una forma de calcular el mínimo global; a fuerza bruta. Consiste en partir de una base de datos muy grande de geometrías iniciales y encontrar para cada una de ellas el mínimo local, después compararlas y escoger la que obtuviera menor energía. Sin embargo, el método tiene dos puntos débiles. El primero es la cantidad de cálculos que se deben de realizar para encontrar una representación ideal de la PES, el segundo es la posibilidad de encontrar estructuras de baja energía donde no necesariamente se trate de un mínimo local útil, es decir, que no todos

los integrantes de la molécula estuvieran participando. En la sección de resultados se explora una nueva forma de crear la PES a partir de cálculos más sensatos. Con los nuevos datos puestos sobre la mesa, tiene sentido responder el por qué no se usa una ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo, debido a que si se usase, la PES variaría en cada femtosegundo, complicando aún más la obtención de mínimos locales.

5.1.3 FTIR teórico

Se obtenga o no una estructura que pertenece al mínimo global, los cálculos hechos para estructuras locales son válidos, de hecho es posible obtener diversas propiedades a partir de ellos, tal como sus respectivas espectroscopías infrarrojas por transformadas de Fourier (FTIR). Consiste en calcular las constantes de fuerza y las frecuencias vibracionales resultantes. También se calculan las intensidades. Por defecto, las constantes de fuerza se determinan analíticamente si es posible, por diferenciación numérica simple para los métodos para los que sólo están disponibles las primeras derivadas, y por diferenciación numérica doble para aquellos métodos para los que sólo están disponibles las energías.

$$\begin{aligned}
 U = & \sum_{i < j = 1} 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \Rightarrow \text{Lennard-Jones} \\
 & + \sum_{i < j = 1} \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \Rightarrow \text{Repulsión Coulomb} \\
 & + \sum_i \frac{1}{2} k_b (r - r_0)^2 \Rightarrow E_c \text{ Enlaces} \\
 & + \sum_\theta \frac{1}{2} k_a (\theta - \theta_0)^2 \Rightarrow E_c \text{ Ángulos}(\theta) \\
 & + \sum_\phi K_\phi [1 + \cos(n\phi - \delta)] \Rightarrow E_c \text{ Ángulos}(\phi)
 \end{aligned} \tag{142}$$

Las frecuencias vibracionales se calculan determinando las segundas derivadas de la energía con respecto a las coordenadas nucleares cartesianas y transformándolas después en coordenadas ponderadas por la masa. Esta transformación sólo es válida en un punto estacionario. Por lo tanto, no tiene sentido calcular las frecuencias en cualquier geometría que no sea un punto estacionario para el método utilizado para la determinación de la frecuencia. Las frecuencias deben de ser obtenidas en el mismo nivel de teoría y funciones base, usadas para el cálculo de la energía. Las ecuaciones usadas para obtener el espectro vibracional completo son bien conocidas en mecánica clásica, comenzando por el potencial de Lennard-Jones que nos da la descripción entre las fuerzas atractivas y las de dispersión para dos átomos, la

repulsión de coulomb, y las energías cinéticas entre los enlaces, los ángulos simples y los ángulos diedros (entre planos). La prueba FTIR experimental se realizó con 3 barridos a una temperatura de 105 grados, debido a que se busca eliminar la influencia del agua dentro del espectro.

5.1.4 FTIR experimental

Debido a la alta viscosidad que el DES posee, múltiples pruebas de caracterización de materiales quedan descartadas para analizar este compuesto, excepto el FTIR. La prueba experimental consiste en someter a la muestra a la radiación de infrarrojos, parte de dicha radiación es absorbida por la muestra y el resto le atraviesa (se transmite). La señal resultante en el detector es un espectro que representa la **huella** molecular de la muestra. La utilidad de la espectroscopía de infrarrojos se debe a que distintas estructuras químicas producen distintas huellas espectrales. El análisis del DES se realizó en un espectrofotómetro Perkin Elmer utilizando un accesorio ATR (reflectancia total atenuada) en el rango $4000-650\text{ cm}^{-1}$. Se colocó una gota del líquido (aprox. $200\mu\text{L}$) en el cristal ATR y se calentó a $105\text{ }^\circ\text{C}$ antes de realizar las mediciones FTIR para disminuir la influencia del contenido de humedad y reducir su viscosidad.

5.2 IMPLEMENTACIÓN DEL DES EN GAUSSIAN

La hipersuperficie de energía potencial, está formada por todas las configuraciones geométricas de la molécula, es por ello que se ha optado por fragmentar el problema en varias configuraciones, con el objetivo de abarcar el mayor rango posible de combinaciones iniciales y de encontrar aquellas estructuras energéticamente estables, que sean las más propensas a aparecer en la naturaleza. El modelado del DES se llevó a cabo con el programa GaussView REV6 ®. El método empleado fue semi-empírico apoyado en la Teoría Funcional de la Densidad, con el funcional de Minnesota HM-GGA Mo6-2X y se incorporó la basis set CC-pVDZ/def2SV [74]. Se determina este conjunto de datos de entrada, dadas sus características para contemplar la correlación electrónica, la energía de intercambio y la Fuerzas de Fuerzas de Van der Waals críticas en la formación del DES, además de haber realizado con anterioridad una extensa búsqueda bibliográfica en estructuras similares [60, 108, 58, 68, 82]. El proceso para encontrar mínimos locales de energía en el DES, se realizó en 3 etapas, comenzando por la optimización geométrica individual del Cloruro de Colina y de Cloruro de Zinc, a través del algoritmo de GEDIIS. Su convergencia se corroboró con los 4 criterios proporcionados por Gaussian, tanto en su etapa de minimización, así como en la del cálculo de frecuencias. En la fase dos, se realizó una elección

El criterio de mínima energía no es suficiente para corroborar que la estructura se encuentra en un mínimo local, debido a que la hessiana usada en el cálculo es numérica, sin embargo, es posible realizar el cálculo de forma analítica, cuando se realiza un análisis de frecuencias.

de las posiciones iniciales, incrustando al ChCl optimizado dentro de un cubo imaginario, colocando en cada cara una molécula de ZnCl_2 también optimizada, además de agregar dos posiciones extra en el área de mayor interés (dicha decisión será detallada en la sección de resultados), lo anterior puede ser verificado en la figura 16.

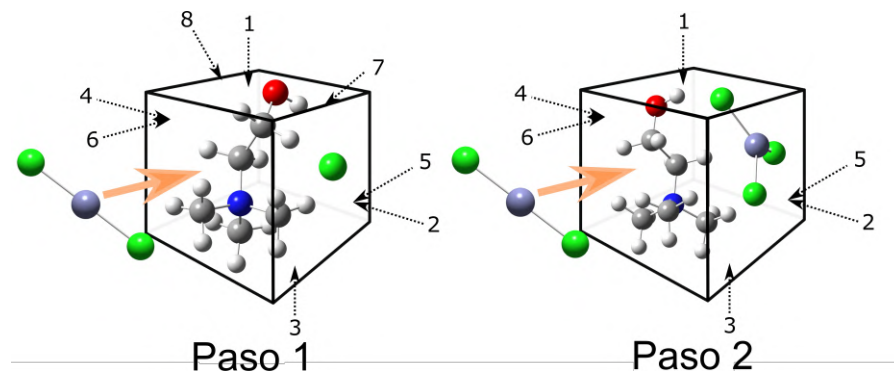


Figura 16: Proceso de integración de ZnCl_2 , al Cloruro de Colina, a través del método del cubo.

De esta forma se comienza con un total de 8 geometrías iniciales a optimizar. La etapa tres consiste en colocar cada una de las 8 geometrías optimizadas, en un nuevo cubo imaginario, mientras se agrega una nueva especie de ZnCl_2 , en cada cara del cubo (proceso similar al del paso 2), con la única diferencia de eliminar las posiciones 7 y 8. La etapa tres concluye obteniendo 48 configuraciones finales, optimizadas en cada etapa al máximo rango de convergencia y ubicadas en un mínimo local de la hipersuperficie de energía potencial. Todos los puntos mínimos locales se verificaron y se confirmó que tenían cero frecuencias vibratorias imaginarias. El algoritmo de GEDIIS cuenta como un paso cada que se resuelve en su totalidad el método de la autoconsistencia, en promedio las 48 configuraciones convergieron en 168 pasos. Debido a que las ecuaciones transformadas de Roothaan Hall no dependen del tiempo o del paso anterior, es posible paralelizar el cálculo en super-computo, el tiempo máquina en promedio por cada cálculo fue de 19 días, mientras que el tiempo humano rondaba las 23 horas, el presente trabajo se realizó con el apoyo del Laboratorio Nacional de Visualización Científica Avanzada. La imagen de cada una de las configuraciones terminadas, junto con su respectiva energía se encuentran en el anexo D.1.

Parte IV

RESULTADOS

RESULTADOS

Las cuarenta y ocho configuraciones optimizadas al máximo rango de convergencia, no podrán ser mejoradas repitiendo el proceso una y otra vez, es por ello que cada geometría inicial llevará a posiciones atómicas diferentes y dentro de ellas se encontrarán algunas más estables que otras. Este no es un factor que depende del azar, en el caso específico del $\text{ChCl} + \text{ZnCl}_2[1 : 2]$, es posible seleccionar dos características, que representan las interacciones más importantes, dentro de las N-variables que conforman la estructura.

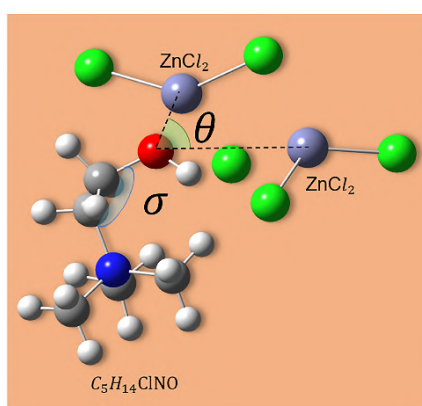


Figura 17: Imagen representativa del DES, haciendo énfasis en el ángulo θ y σ .

La primera de ellas se encuentra alojada en el ángulo teta entre los átomos Zn-O-Zn , según las pruebas experimentales FAB, XAFS, XANES y FTIR [1] [33] [41] [121], existe la presencia de aniones Clorozincatos de la forma Zn_2Cl_5 , para proporciones molares 1:2, dichos clusters son formados cuando el ángulo teta (θ) es bajo. Las configuraciones hechas para este compuesto demostraron que el clúster no se forma entorno a los grupos funcionales CH_3 y que existe una tendencia clara de reposicionarse hacia el átomo de oxígeno. Cuando el clúster se encuentra formado, la molécula de Colina responde en forma de contracción sobre sí misma, entorno a los átomos de O-C-C-Zn , esta característica puede ser cuantizada a través del ángulo diedro (σ), justo como se muestra en la figura [17]

6.0.1 Grupos de Mínimos Locales

Si la energía decrece, se observa que las configuraciones pueden ser caracterizadas en grupos estructurales (usando los ángulos θ y σ), denominados 'grupos de mínimos locales' (LMG), que permiten extraer regiones de la Superficie de Energía Potencial (PES) en forma de estructuras geoméricamente similares, además, logran dar un amplio

panorama sobre los diferentes caminos que las estructuras del DES, pueden recorrer para llegar a sus configuraciones más estables. Cada grupo LMG posee características únicas, las configuraciones mostradas en la figura 18, solo son una representación de ellas, por lo que los integrantes pueden presentar ligeros cambios en su geometría. Es importante señalar que el nivel de energía cero se ha desplazado a la energía mínima ($E_0 = -168,408.622\text{eV}$).

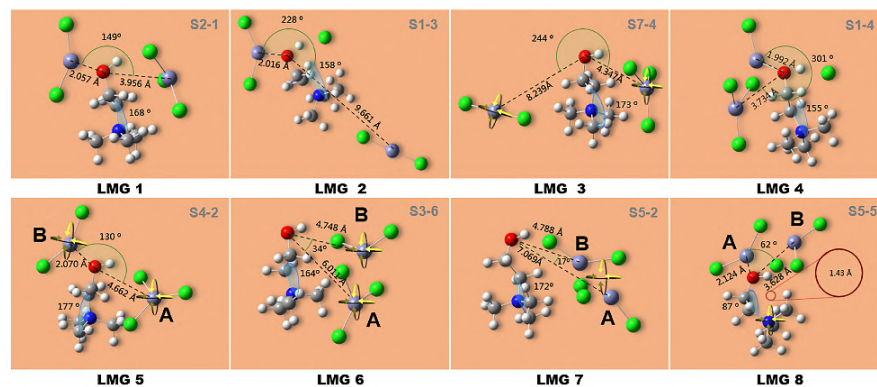


Figura 18: Representa los 8 grupos con geometrías y características similares.

El grupo uno está compuesto por una única configuración final, que se obtuvo al añadir ZnCl_2 a la cara 2 del ChCl en la etapa uno, mientras que en la segunda etapa fue agregado ZnCl_2 en la cara 1 (S2-1). Se caracteriza principalmente por presentar la energía electrónica más alta de todas $E_0 = 5.606\text{eV}$ y por tanto, la que tiene menor probabilidad de encontrarse en la muestra real. Lo anterior se puede confirmar al explorar la formación del clúster ZnCl_3 y de la especie ZnCl_2 que presenta un ligero bending de 147.894° , ambos ubicados en cada lado del oxígeno, sin interactuar entre ellos. Sin embargo, su posición no influye de manera significativa dentro de la estructura atómica de la Colina, debido a que el ángulo diedro de este compuesto, sin la presencia de ninguna especie ZnCl_2 , es de 155.418° (dato obtenido de la configuración individual de la colina), mientras que el obtenido en la configuración es de 168.444° . Se determina que esta configuración se encuentra en un punto elevado de la PES, las configuraciones que le anteceden (energéticamente), pueden incluir este estado dentro de alguno de los pasos de su optimización geométrica, en la búsqueda de estructuras más estables y complejas.

El grupo dos (contiene cuatro configuraciones finales; $\bar{E}_0 = 2.497\text{eV}$) y el grupo tres (contiene tres configuraciones finales; $\bar{E}_0 = 1.857\text{eV}$), se caracterizan principalmente por la gran separación entre el oxígeno y una de las moléculas de ZnCl_2 . En el caso del segundo grupo se ve favorecida la aparición de enlaces que no eran permitidos, como la unión Zn-O y la disociación del enlace O-H , justo como se representa en S1-3 figura 18. Además, dada la nula aparición de un bending en

la especie más alejada de ZnCl_2 , se puede determinar que tiene una muy baja participación en la formación de la estructura. Algo similar ocurre para el tercer grupo, solo que esta vez, es posible notar la formación de un clúster ZnCl_3 y en consecuencia el enlace O-H sigue existiendo, su presencia influye de forma directa en la molécula de Colina ya que se ve alterado el ángulo diedro en 25 grados respecto de su posición original. Sin embargo, la especie sobrante de ZnCl_2 juega el mismo papel que en el grupo 2, teniendo nula participación en la estructura final. A partir de los datos obtenidos de ambos grupos, se puede inferir que llegaron a la estabilidad geométrica con la primera especie ZnCl_2 , al mismo tiempo la segunda molécula de ZnCl_2 , recién comenzaba a entrar en el sistema. Por lo tanto, se deduce que el grupo dos y tres ocurren antes que cualquier otro grupo, ya que la estructura solo se encuentra trabajando con una sola especie ZnCl_2 .

La corta distancia entre especies ZnCl_2 , sin la interacción del anión Cl^- , da lugar a estructuras similares a las reportadas por el grupo dos, pero esta vez con la participación de la molécula que se encontraba alejada, permitiendo la formación del clúster ZnCl_3 , justo como se muestra en el grupo cuatro (contiene cuatro configuraciones finales; $\bar{E}_0 = 1.247\text{eV}$). Sin embargo, a pesar del uso completo de los reactivos dentro de la formación de la molécula, su disposición atómica no es suficiente para provocar alteraciones en el catión Colina, debido a la nula alteración del ángulo diedro en ella. Además, los diversos reportes en literatura no describen la formación del enlace Zn-O, por lo tanto, se concluye que las estructuras contenidas en este grupo, son un paso intermedio para la formación del clúster Zn_2Cl_5 , con ayuda de otra molécula de ChCl que logre romper el enlace Zn-O.

En contra parte con el anterior conjunto, el quinto grupo (contiene once configuraciones finales; $\bar{E}_0 = 0.757\text{eV}$) favorece la creación del clúster ZnCl_3 , gracias a la interacción entre la especie ZnCl_2 y el catión Cl^- , además de un bending en ZnCl_2 ubicado en la parte superior del enlace O-H. Estas características son similares a las reportadas por el grupo uno, con diferencia en el ángulo diedro, la orientación del clúster y la distancia que existe entre los Cloruros de Zinc respecto del oxígeno. Tal como ocurre en el grupo cuatro, la estructura se encuentra en un paso intermedio para llegar a una menor energía. Gracias a esta información y a la recabada por los anteriores grupos, es posible saber que la reducción de la energía en el compuesto $\text{ChCl} + \text{ZnCl}_2[1 : 2]$, depende de la alteración del ángulo diedro en la molécula de Colina causado por la formación del clúster.

La primera aparición de la especie Zn_2Cl_5 se encuentra alojada en el grupo seis (contiene dieciocho configuraciones finales; $\bar{E}_0 = 0.593\text{eV}$), está integrada por un sub-clúster ZnCl_3 (A) y por una especie ZnCl_2 (B), con un bending de 131.874° . La influencia que tiene el compuesto B sobre el A, se ve reflejado en la forma de 'flecha' que tiene el Clús-

ter, producto del ángulo diedro entre ellos. La formación de enlaces Zn-Zn se ve impedida por la distancia que hay entre ellos 3.314 Å y por la distribución geométrica de los Cloros. La gran carga producida por el clúster, impide tener una estabilidad energética cerca de la molécula de Colina, lo que provoca que el centro de la cara A, está considerablemente más alejado que el resto del compuesto y favorece al desplazamiento de la región N-CH₃ en sentido contrario a él. Sin embargo, sí los átomos de Zinc se encuentran muy cerca entre ellos (2.817 Å), dan lugar al séptimo grupo (contiene cuatro configuraciones finales; $\bar{E}_0 = 0.312\text{eV}$), provocando una alteración en la geometría final del Clúster, en específico se formará una bipirámide triangular en el centro del mismo, eliminando dos enlaces Zn-Cl de la cara A.

Las configuraciones que integran los siete grupos hasta ahora analizados, muestran la forma irregular que tiene la PES y junto con ella las limitantes del criterio energético, se ven expuestas al analizar estructuras que recién comienzan a formarse. Las variaciones energéticas no funcionan para describir el proceso de formación del DES, sin embargo, el análisis estructural de los grupos LMG posee una ventaja abrumadora, al mostrar la forma en la que los integrantes que participan activamente en la estructura molecular cambian su disposición atómica, el ángulo entre sus componentes (teta) o el ángulo que existe entre planos (diedro) y permite realizar una reconstrucción que aclare los caminos, que puede tomar la formación completa del $\text{ChCl} + \text{ZnCl}_2 [1 : 2]$.

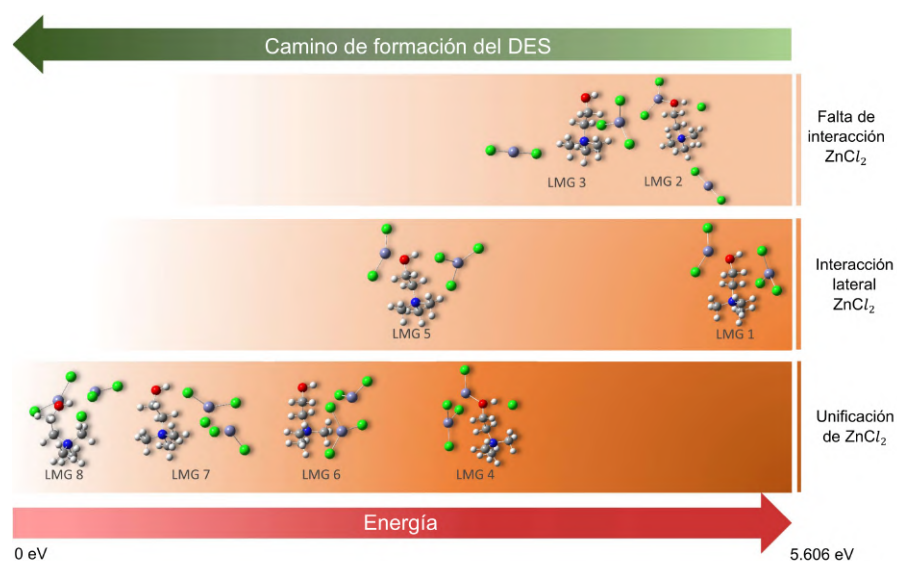


Figura 19: Análisis de los grupos mínimos locales, a través de su formación.

En específico se identifican dos posibles puntos de partida. El primero contempla que las especies ZnCl_2 llegarán de forma individual a cada lado del ChCl , los grupos uno y dos al trabajar solo con una especie ZnCl_2 , servirán como pasos intermedios para la formación

del grupo uno y cinco. Para el segundo, las especies $ZnCl_2$ llegarán juntas a cada lado de la molécula de colina, apareciendo los grupos seis y siete, que trabajarán con el catión Cl^- y formarán el clúster Zn_2Cl_5 . Por otro lado, el grupo cuatro no contará con este elemento, por lo que generará enlaces débiles $Zn-O$, a la espera de la llegada de una nueva molécula de cloruro de colina, que sea capaz de romper el enlace y adherir o mover el $ZnCl_3$ con dirección a cualquiera de los cationes Cl^- y comenzar así su transformación en el grupo uno o cinco, como se muestra en la figura 19.

Cuando los grupos 1, 5, 6 y 7 estén formados, las especies $ZnCl_2$ y $ZnCl_3$ buscarán alcanzar una mayor estabilidad, alejándose de la región ubicada entre O-C-C-N, posicionándose en la parte superior trasera del enlace O-H, comenzando así con el octavo grupo integrado por S_{1-1} , S_{4-1} y S_{5-5} ($\bar{E}_0 = 0.116$ eV). El catión Cl^- subirá junto con el clúster completo, lo que permitirá la contracción de Ch^+ obteniendo un ángulo diedro de 89.332° , permitiendo en algunos casos la formación de un anillo interno de radio 1.43 Å, dando origen a la creación de espacios muy pequeños que permiten el paso de iones [1]. La formación del clúster Zn_2Cl_5 se lleva a cabo en dos caras, como ocurrió en los grupos seis y siete. La cara B presenta un bending de 124.633° sin embargo, la cara A no logra formar en su totalidad el clúster $ZnCl_3$, la distancia que existe entre el enlace $Zn-Cl$ es de 2.286 Å, mientras que la distancia que existe entre los átomos que integran el enlace disociado es de 2.388 Å, la diferencia entre las distancias es causada por la cercanía entre el zinc y el oxígeno (2.124 Å). Este hecho también afecta el ángulo diedro entre la cara A y B del clúster, tomando como referencia los planos más cercanos al átomo de oxígeno, el ángulo será de 106.623° .

6.0.2 Superficie de Energía potencial (Parcial)

La gran participación de reacciones en torno al enlace O-H, el hecho de que la estructura de más baja energía se posicione justo por encima de la molécula de Colina, la disociación del enlace $Zn-Cl$ en la cara A, además de ángulos diedros desiguales entre los planos A (140.383°) y B (124.633°), permiten especular sobre la existencia de una estructura mucho más estable, similar a la presentada en el grupo 8. Es posible dar una respuesta certera, sobre la forma que tendrá aquella estructura especulada, a través de la generación artificial de una superficie de energía potencial parcial.

Para una molécula de N átomos, la hipersuperficie de energía potencial es una función de $3N-6$ variables (Para el $ChCl + ZnCl_2$ 1:2, se tienen 78 variables). Como ya se ha dicho con anterioridad Gauss-View solo es un visualizador de estructuras, si se requiere una manipulación más robusta sobre los datos, es necesario emplear otro tipo de software para el análisis o construirlo a diseño. Tomando el ángu-

lo teta, diedro y la energía como variables principales, a partir de los datos extraídos desde los archivos de salida de Gaussian, apoyado de una **interpolación inversa** sobre las estructuras geométricas obtenidas en los diferentes pasos por el algoritmo GEDIIS, a través de código desarrollado por nosotros (Ver Anexo [A.1](#)/[A.2](#)), es posible **graficar de forma parcial la superficie de energía potencial** para este sistema en particular.

Interpolación inversa: se denomina interpolación a obtención de nuevos puntos partiendo del conocimiento de un conjunto de puntos. La ecuación adopta la siguiente forma:

$$I = \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{r}{c}\right)^2 + 1}}$$

donde c cuantifica la distancia media aproximada entre nodos.

Los pasos intermedios en las configuraciones, se usarán para realizar un interpolado de mayor calidad, dichas geometrías no son erróneas dentro del cálculo, la diferencia entre estas estructuras y las 48 que pertenecen a los LMG, radica en su incapacidad para lograr una convergencia total, en los criterios de desplazamiento y energía establecidos por Gaussian, lo que las excluye de ser mínimos de energía local, pero no de pertenecer a la superficie de energía potencial.

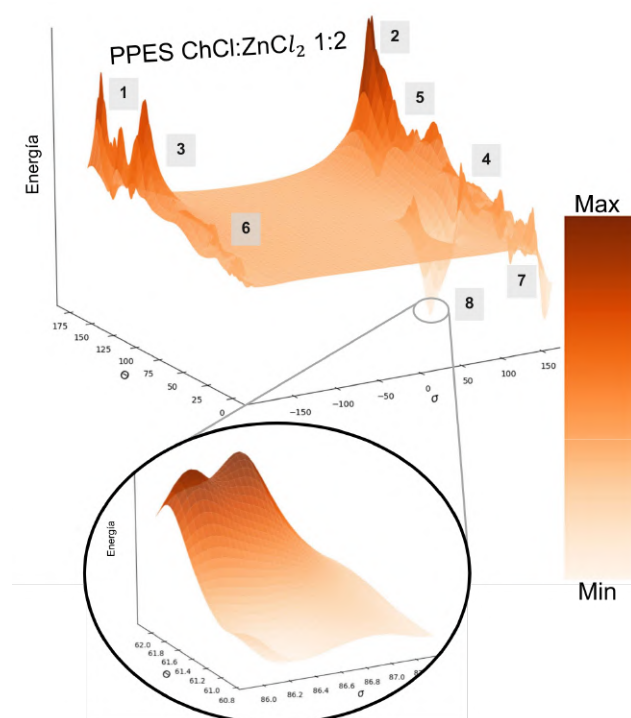


Figura 20: Superficie de energía potencial de coordenadas fijas y elementos interpolados.

La figura [\(20\)](#) muestra una descripción completa de la PPES, además de incorporar las regiones donde se encuentran alojados los LMG. El uso de variables representativas del sistema en la gráfica, puede usarse como guía para encontrar las geometrías iniciales, que lleven a puntos de mínima energía mucho más estables. De esta forma fue como se incorporaron las posiciones 7 y 8 al cubo inicial de estructuras, contribuyendo a una mejor descripción de la región 8. Aunque las variables representan el sistema de una forma aceptable, no hay que dejar de lado las limitaciones de las mismas, cuando se

analiza el ángulo teta, no será viable explorar ángulos altos (en sentido antihorario de las manecillas del reloj), debido a que las especies $ZnCl$ comenzarán a solaparse, algo similar ocurriría con el ángulo diedro. Sin embargo, en la gráfica es posible encontrar un continuo de -150° a 150° , esto es debido al tipo de interpolación que se está realizando, que permite conectar los extremos de cada ángulo positivo y negativo, simulando la existencia de ángulos muy pequeños. Es por ello que se ha dotado a la gráfica de todos los puntos que participan en la interpolación antes de someterse a dicho proceso. La región de mayor importancia es la que pertenece al grupo 8, debido a que presentan los 3 mínimos locales más estables, por lo tanto, se encuentra alojada en la parte más profunda de la PPES. Interpolando sobre las estructuras que se encuentren en torno a esa área, es posible obtener un panorama completo del grupo. Todas las estructuras que se encuentran en este lugar presentan un clúster del tipo Zn_2Cl_5 , acotado por 61.2° - 62° en teta y 87 - 87.2 entorno al ángulo diedro, justo como se muestra en la figura 20, por lo tanto podemos proponer que aún sin haber realizado todas las configuraciones necesarias para representar la superficie de energía potencial completa, **el mínimo global se encuentra cerca del grupo 8** y que la forma de dicha estructura no será muy diferente a las que ya contiene el grupo.

6.0.3 FTIR

La propuesta mencionada en la anterior sección, solo puede ser comprobada a través de la confrontación directa entre los datos teóricos y experimentales. Para Identificar y validar la correcta disposición de los elementos atómicos, que integran las configuraciones del grupo 8, se propone usar los espectros vibracionales teóricos obtenidos por la técnica FTIR, los datos reportados en literatura por Deng. *Et. al* [33] y los datos experimentales obtenidos por nosotros. La región donde se encuentre ubicado el mínimo global de energía, será la que tenga una mayor probabilidad de aparecer en las pruebas experimentales. Sin embargo, en torno a ella coexistirán mínimos locales de energía cuyas probabilidades de aparecer son bajas, pero no nulas. Para el grupo 8 se tienen tres mínimos de energía local S_{5-5} , S_{1-1} y S_{4-1} . La configuración S_{5-5} es la más estable de todas y a su vez, es la que presenta una geometría particular. El ángulo diedro entre el plano de la cara A y el enlace C-O obtenido para la estructura S_{5-5} es de 25.247° , en contra parte el ángulo que se presenta para las configuraciones S_{1-1} y S_{4-1} es de 46.215° , este ligero cambio provocará que el clúster Zn_2Cl_5 , se encuentre más cercano de la molécula de colina (en ambas configuraciones), lo que le impedirá contraerse sobre sí misma entre los planos formados por O-C y C-N, dando como resultado una diferencia energética de 0.12 eV, con respecto de la configuración S_{5-5} . Por estas razones, resulta complicado no tomar en cuenta las

tres estructuras moleculares, dentro del espectro vibracional teórico completo. El espectro FTIR combinado, a través del análisis de poblaciones de Boltzmann contribuye en la resolución de dicho problema. Según la mecánica estadística, la probabilidad de que un sistema en equilibrio térmico ocupe un estado con la energía E es proporcional a $e^{-\frac{E}{k_B T}}$ y recibe el nombre de peso de Boltzmann, donde T es la temperatura absoluta y k_B es la constante de Boltzmann.

$$\text{Espectro Total} = B_n = \sum_{n=1}^N e^{-\frac{E_n}{k_b T}} \quad (143)$$

Donde el espectro completo, será la suma de los productos individuales del peso de Boltzmann B_n . Sin embargo, aun tomando en cuenta una distribución teórica combinada, debido a la naturaleza del experimento factores como la temperatura, la resolución del instrumento de medición, además del medio en el que se encuentra inmerso la muestra, provocarán un cambio en el espectro vibracional experimental, lo que se verá reflejado como un corrimiento en los picos de mayor intensidad, así como su reducción o aumento en regiones donde los enlaces de los grupos funcionales, sean propensos a sufrir alteraciones, por efecto del incremento de temperatura, como lo pueden ser los enlaces O-H. Por lo tanto, surge la necesidad de dotar al cálculo teórico de dichas perturbaciones, a través del incremento de temperatura (105°) dentro del espectro vibracional completo. La intensidad máxima en el espectro teórico, los datos obtenidos por Deng. *Et al.* [33], el espectro experimental, así como el movimiento de los núcleos atómicos asignados a sus respectivas etiquetas, se encuentran contenidos en la tabla 4. Para facilitar el análisis del espectro completo, se decidió fragmentarlo en 3 regiones de interés, a continuación se describe la sección que contempla de 4000 a 2000cm^{-1} . El estiramiento asimétrico del enlace OH aparece en las regiones 3222 - 3487 [33], 3323 - 3487cm^{-1} experimental(E) y 3213 - 3323cm^{-1} teórico(T). El resultado experimental muestra 5 picos contemplados del 2833 - 3031cm^{-1} pertenecientes al estiramiento simétrico y asimétrico de los grupos funcionales CH_3 y CH_2 ; figura 21. El corrimiento de mayor importancia en esta región, ocurre en 3323cm^{-1} (T), debido a que el clúster impide el libre estiramiento del enlace OH.

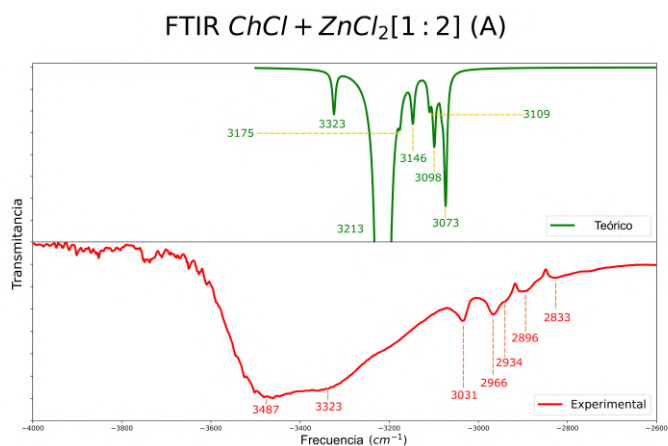


Figura 21: Espectro FTIR para ChCl+ZnCl₂ [1:2] experimental y teórico, acotado en las regiones 4000-2600cm⁻¹.

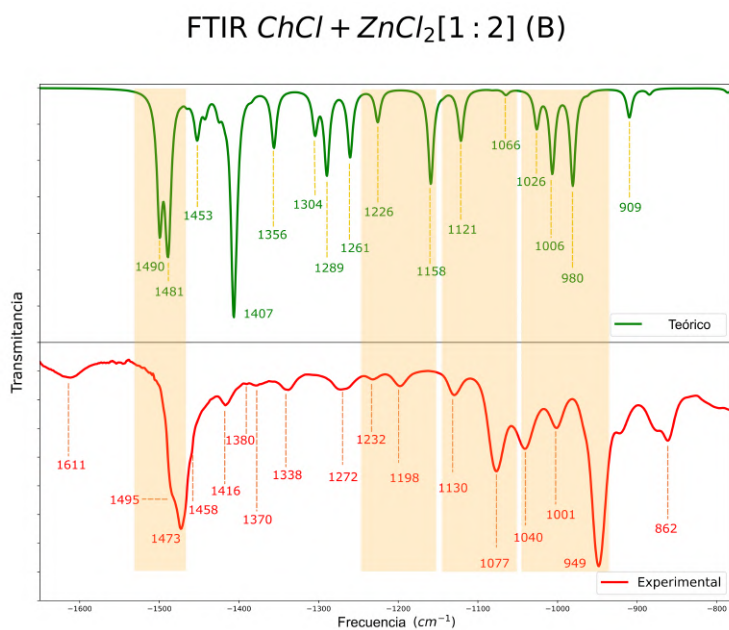


Figura 22: Espectro FTIR para ChCl+ZnCl₂ [1:2] experimental y teórico, acotado en las regiones 1600-800cm⁻¹.

La segunda región mostrada en la figura 22 inicia con las frecuencias 1473 cm⁻¹ [33], 1495-1473cm⁻¹(E) y 1490-1481cm⁻¹ (T). Tal como se muestra en la comparación de los espectros, esta es una coincidencia perfecta referida al balanceo de los grupos funcionales CH₃ y CH₂. La siguiente coincidencia pertenece a las regiones 1234-1129 [33], 1198-1232m (E), 1158-1226(T) donde se presenta un estiramiento asimétrico del grupo funcional CH₃ y un bending en OH. El estiramiento del enlace N-C-C, combinado con un balanceo de los grupos funcionales CH₃ y CH₂, se encuentra reportado en la frecuencia 1078cm⁻¹

Teórico	Deng. <i>Et al.</i> [33]	Experimental	Asignación
3323w	3418vs	3487m	$\nu_{as}(\text{O-H})$
3213vs	3222vs	3323m	ρCH_3
3175m	3036s	3031w	$\nu_{as}(\text{CH}_2)$
3146m	2966s	2966w	
3109w	-	2934w	$\nu_s(\text{CH}_2)$
3098m	-	2896w	$\nu_s(\text{CH}_3)$
3073s	2966s	2833w	$\nu_s(\text{CH}_2)$
1605	1617m	1611vs	$\nu\text{C-N}; \delta\text{CH}_2$
1490vs	-	1495vs	ρCH_3
1481w	1473vs	1473s	$\rho[\text{CH}_3; \text{CH}_2]$
1453m	-	1458m	$\rho[\text{CH}_3]; \delta\text{CH}_2$
1407vs	1417vs	1416m	$\delta\text{OH}; \gamma[\text{CH}_2:\text{CH}_3]$
1356m	-	1380m	$\delta\text{OH}; \gamma\text{CH}_2 \nu_{as}\text{C-N}$
1304m	-	1370w	
1289m	1341m	1338m	
1261m	1278m	1272m	
1226m	1234w	1232m	
1158s	1199m	1198m	$\nu_s\text{O-C}; \rho\text{CH}_3$
1121m	1128m	1130m	
1066w	1078m	1077vs	$\nu_{as}[\text{N-C-C}]; \rho[\text{CH}_3; \text{CH}_2]$
1026m	1041s	1040s	$\rho[\text{CH}_3; \text{CH}_2]; \nu_s[\text{C-N}]$
1006s	1005s	1001m	$\rho[\text{CH}_3; \text{CH}_2]; \nu_s[\text{C-C}]$
980s	952s	949s	$\rho[\text{CH}_3; \text{CH}_2]; \nu_s[\text{N-CH}_3]$
909m	861m	862m	$\rho\text{CH}_2; \nu_s[\text{N-CH}_3]$
689s	711	-	$\delta(\text{O-H})$
531w	556	-	$\rho(\text{CH}_3; \text{CH}_2)$
449w	479	-	
425w	-	-	
397s	-	-	$\nu_{as}(\text{Cl-Zn-Cl})$
388s	-	-	$\rho(\text{CH}_2) \nu_{as}(\text{Zn-Cl})$
354m	-	-	$\rho(\text{CH}_3; \text{CH}_2)$
301s	-	-	$\nu_{as}(\text{Zn-Cl}) \rho(\text{CH}_3)$
286s	-	-	$\rho(\text{CH}_3)$
263s	-	-	$\nu_{as}(\text{Zn-Cl})$
227s	-	-	$\delta(\text{O-C}) \nu_{as}(\text{Cl-Zn-Cl})$
206m	-	-	
168m	-	-	
151s	-	-	
125w	-	-	$\rho(\text{Zn}_2\text{Cl}_5\text{-Ch+})$
105w	-	-	$\gamma(\text{Zn}_2\text{Cl}_5\text{-Ch+})$
96w	-	-	$\nu(\text{Ch+})$
79w	-	-	$\delta(\text{ZnCl}_2)$
70w	-	-	$\rho(\text{Zn}_2\text{Cl}_5\text{-Ch+})$
53w	-	-	
39w	-	-	

Cuadro 4: Frecuencias en cm^{-1} ; Intensidades: w = débil, m = media, s = fuerte, vs = muy fuerte; Modos vibracionales: ν_s = estiramiento simétrico, ν_{as} = estiramiento asimétrico, δ = flexión, γ = meneo, ρ = balanceo.

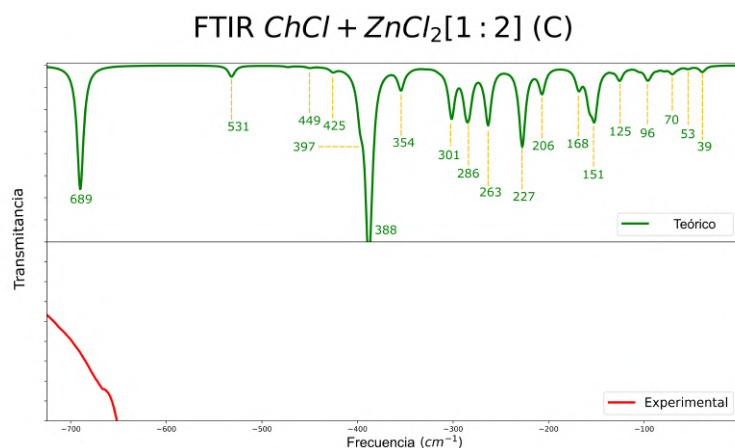


Figura 23: Espectro FTIR para $\text{ChCl} + \text{ZnCl}_2 [1:2]$ experimental y teórico, acotado en las regiones $700\text{-}0 \text{ cm}^{-1}$.

[33], $1077\text{-}1130 \text{ cm}^{-1}$ (E) y $1066 - 1121 \text{ cm}^{-1}$ (T). Los grupos funcionales CH_3 presentan un estiramiento simétrico en el catión Colina, lo que provoca un balanceo en CH_2 para las frecuencias $952\text{-}1041$ [33], $949\text{-}1040$ (E) y $980\text{-}1026$ (T).

Hasta este momento, la descripción de las frecuencias solo ha incluido la molécula de Colina, esto es debido a que el Clúster Zn_2Cl_5 está integrado por átomos pesados, que vibran en bajas frecuencias. Sin embargo, las pruebas experimentales FTIR tienen un límite; las regiones bajas. A partir de la vibración 700 cm^{-1} , no contamos con información experimental, como se muestra en la figura 23. FTIR es una técnica robusta para la caracterización de los grupos funcionales en los materiales a través de una huella digital única para cada compuesto en forma de espectro. La alta región de frecuencias se ve afectada en mayor medida por efecto de la temperatura, esa es la razón por la cual los picos teóricos no coinciden de forma exacta con el experimental.

A pesar de ello, fue posible identificar cada una de las frecuencias de forma individual, por lo que podemos deducir que en la región C, se tiene una buena interpretación de los picos experimentales a través de cálculos semi-empíricos. Por otro lado, las frecuencias contenidas en B, presentan coincidencias perfectas en varias de sus regiones, y en aquellos lugares donde no se presenta esta característica, se encontraron de forma individual las frecuencias correspondientes. Por lo tanto, si el espectro FTIR es una huella dactilar y hasta el momento se ha analizado con éxito $2/3$ de la misma, la última región (A) es correcta y es posible acceder a frecuencias que no es posible obtener con ningún aparato.

La frecuencia 689 cm^{-1} (T) comienza con un bending en el enlace OH, seguido de un balanceo entre los grupos funcionales CH_3 y CH_2 , para las frecuencias $361\text{-}483 \text{ cm}^{-1}$ (T). La primera aparición del Cl-

Zn-Cl en el espectro, es con un estiramiento asimétrico en la cara A del clúster en la frecuencia 397cm^{-1} . Para la región $117\text{-}163\text{cm}^{-1}$ se agrega un bending en el enlace C-O al movimiento del clúster en la cara A. Finalmente desde la frecuencia $98\text{-}39\text{ cm}^{-1}$ ocurre un balanceo entorno al clúster completo y Ch^+ .

Dado que las frecuencias encontradas en el espectro experimental coinciden con las calculadas teóricamente. Es posible confirmar que las estructuras geométricas que están contenidas en el grupo 8, son mínimos de energía local, muy cercanos al mínimo Global y debido a la fuerte interacción que tiene el ChCl con el ZnCl_2 , provocará que los átomos de zinc no estén disponibles para la síntesis de materiales que contengan este catión.

Parte V

CONCLUSIONES

6.1 CONCLUSIONES

El cambio climático es el mayor error de nuestra existencia y no se puede parar. Sin embargo, depende de nosotros qué tan malo sea en el futuro, intentar contarlo a través del miedo, solo hace que nuestra mente evite enfrentarlo y que haya gente que se aproveche de ello. Por primera vez, ecologistas, consumidores, economistas, empresas y estados de gobierno poseen una poderosa herramienta para combatirlo, la economía circular. Aunque en esencia aún queda un largo camino por recorrer, múltiples investigadores y empresas privadas se han puesto manos a la obra. Nosotros no somos la excepción a la regla, poder realizar el modelado de una estructura molecular cualquiera, a través de métodos puramente teóricos o con ayuda de pequeñas correcciones termodinámicas, incluso antes de haber realizado el experimento, beneficiará enormemente los costos de producción, permitirá alcanzar resultados que hasta el momento eran inaccesibles por nuestros aparatos y mejorará los datos que ya se han obtenido en el pasado. Los métodos computacionales aquí empleados son un campo de creciente interés en nuestro siglo, debido a que cuando fueron diseñados las capacidades computacionales eran muy inferiores o nulas, nos encontramos en el mejor momento de la historia para realizar cálculos de alto nivel en equipos de super computo. Con un coste de tiempo y recursos realmente bajo. Por si fuese poco, si dichos esfuerzos se orientan dentro del marco de una química verde, las bondades del método se verían aumentadas enormemente

Las propiedades fisicoquímicas de los DES pueden adaptarse mediante la elección de una correcta proporción molar de HBA y HBD convirtiéndolos en solventes modelo. Los DES abarcan un campo muy amplio de compuestos y por lo general se desconocen las propiedades y aplicaciones de muchos de ellos, así como sus mecanismos de formación en sus interacciones más simples, es por ello que resulta fundamental seguir investigándolos. Por otra parte, el potencial del solvente aquí descrito abre interesantes perspectivas de investigación en la química analítica, así como en las aplicaciones industriales. Dado que las frecuencias encontradas en el espectro experimental coinciden con las calculadas teóricamente. Es posible confirmar que las estructuras geométricas más estables obtenidas por nosotros, representan de forma factible el mínimo global de la energía, en otras palabras, nos hemos acercado a la realidad. Sin lugar a dudas el DES $\text{ChCl} + \text{ZnCl}_2[1 : 2]$ tiene múltiples aplicaciones que a partir de ahora pueden ser estudiadas a profundidad.

Parte VI

APÉNDICE



CÓDIGOS

A.1 CÓDIGO DE EXTRACCIÓN

Extracción de datos para un archivo .log (Gaussian)

```
1 import numpy as np
import glob

dir_datos=[]
for name in sorted(glob.glob('C:/*.log')):
6     dir_datos.append(name)

numeracion=[]
lista=[]
datos_theta=[]
11 datos_dihedral=[]
lista_energia=[]
l_angulos_theta=[]
l_angulos_diedros=[]
l_energia=[]
16
'''numerical guide generator'''
for contador in range(len(dir_datos)): #explorar cada uno de los
    archivos
    with open(dir_datos[contador]) as archivo:
        for texto in archivo.readlines():
21            numeracion.append(texto.split())
            for n in range(len(numeracion)):
                for m in range(len(numeracion[n])):
                    if "orientation:" in numeracion[n][m] and "Input"
                        in numeracion[n][m-1]:
                        lista.append(n+1)
26                elif "SCF" and "Done" and "A.U." in numeracion[n][
                    m]:
                        lista_energia.append(n)
                else:
                    pass
31
''' theta '''

for i in range(len(lista)-1):
    Zn_1= numeracion[lista[i]+26][3:6]
    Cl=numeracion[lista[i]+22][3:6]
36    Zn_2=numeracion[lista[i]+29][3:6]
    datos_theta.append([Zn_1,Cl,Zn_2])

for n in range(len(datos_theta)):
```

```

    p1 = np.zeros(3)
41    p2 = np.zeros(3)
    p3 = np.zeros(3)
    p1[:] = datos_theta[n][0]
    p2[:] = datos_theta[n][1]
    p3[:] = datos_theta[n][2]
46    q1 = np.subtract(p1,p2) # b - a
    q2 = np.subtract(p3,p2) # c - b

    cosine_angle = np.dot(q1, q2) / (np.linalg.norm(q1) *
        np.linalg.norm(q2))
    angle = np.arccos(cosine_angle)
51    theta_f=np.degrees(angle)
    l_angulos_theta.append(theta_f)

''' dihedral '''
for i in range(len(lista)-1):
56    nitrogeno= numeracion[lista[i]+4][3:6]
    carbon_1=numeracion[lista[i]+17][3:6]
    carbon_2=numeracion[lista[i]+19][3:6]
    oxigeno=numeracion[lista[i]+22][3:6]
    datos_dihedral.append([nitrogeno,carbon_1,carbon_2,
        oxigeno])
61

def calc_q_vectors(p1,p2,p3,p4):
    """Function to calculate q vectors"""
def initial_vectors(n):
    p1 = np.zeros(3)
66    p2 = np.zeros(3)
    p3 = np.zeros(3)
    p4 = np.zeros(3)
    p1[:] = datos_dihedral[n][0]
    p2[:] = datos_dihedral[n][1]
71    p3[:] = datos_dihedral[n][2]
    p4[:] = datos_dihedral[n][3]

    return p1,p2,p3,p4

76    q1 = np.subtract(p2,p1) # b - a
    q2 = np.subtract(p3,p2) # c - b
    q3 = np.subtract(p4,p3) # d - c
    return q1,q2,q3

81    def calc_cross_vectors(q1,q2,q3):
        """Function to calculate cross vectors"""
        q1_x_q2 = np.cross(q1,q2)
        q2_x_q3 = np.cross(q2,q3)
        return q1_x_q2, q2_x_q3
86

def calc_normals(q1_x_q2,q2_x_q3):
    """Function to calculate normal vectors to planes"""
    n1 = q1_x_q2/np.sqrt(np.dot(q1_x_q2,q1_x_q2))

```

```

n2 = q2_x_q3/np.sqrt(np.dot(q2_x_q3,q2_x_q3))
91     return n1,n2

def calc_orthogonal_unit_vectors(n2,q2):
    """Function to calculate orthogonal unit vectors"""
    u1 = n2
96     u3 = q2/(np.sqrt(np.dot(q2,q2)))
    u2 = np.cross(u3,u1)
    return u1,u2,u3

def calc_dihedral_angle(n1,u1,u2,u3):
101     """Function to calculate dihedral angle"""
    import math
    cos_theta = np.dot(n1,u1)
    sin_theta = np.dot(n1,u2)
    theta = -math.atan2(sin_theta,cos_theta)
106     theta_deg = np.degrees(theta)
    return theta_deg

def main(n):

111     p1,p2,p3,p4 = initial_vectors(n)
    q1,q2,q3 = calc_q_vectors(p1,p2,p3,p4)
    q1_x_q2, q2_x_q3 = calc_cross_vectors(q1,q2,q3)
    n1, n2 = calc_normals(q1_x_q2,q2_x_q3)
    u1,u2,u3 = calc_orthogonal_unit_vectors(n2,q2)
116     angulos=calc_dihedral_angle(n1,u1,u2,u3)
    return angulos

for n in range(len(datos_dihedral)):
    l_angulos_diedros.append(main(n))
121

'''Energy'''

for i in range(len(lista_energia)):
    energia= numeracion[lista_energia[i]][4]
126     l_energia.append(energia)

"""reset """
del lista_energia[:]
del lista[:]
131 del datos_theta[:]
del datos_dihedral[:]
del Cl[:]
del Zn_1[:]
del Zn_2[:]
136 del carbon_2[:]
del carbon_1[:]
del oxigeno[:]
del nitrogeno[:]
del numeracion[:]
141

```

```

file_path=''
with open("D:/cloud.txt","w") as f:
    for (l_angulos_diedros,l_angulos_theta,l_energia ) in zip(l_
        _angulos_diedros,l_angulos_theta,l_energia ):
        f.write("{0} {1} {2}\n".format(l_angulos_diedros,l_
            angulos_theta,l_energia ))

```

A.2 CÓDIGO DE INTERPOLADO

Interpolación multicuadrática a los datos obtenidos y calculados de los archivos .log(Gaussian)

```

import numpy as np
import scipy as sp
import scipy.interpolate
import dask.array as da

5 '''Interpolation via Spiline using dask lists'''
data = np.loadtxt("cloud.txt")
x = data[:,0]; y = data[:,1] ; z = data[:,1]

10 '''Interpolation'''
x_grid = np.linspace(min(x), max(x), len(x))
y_grid = np.linspace(min(y), max(y), len(y))
B1, B2 = np.meshgrid(x_grid, y_grid, indexing='xy')

15 rbf = sp.interpolate.Rbf(x, y, z, function='inverse',smooth=1)
'''dask lists'''
n1 = B1.shape[1]
ix = da.from_array(B1, chunks=(1, n1))
iy = da.from_array(B2, chunks=(1, n1))
20 iz = da.map_blocks(rbf, ix, iy)
Z = iz.compute()

np.save("data.npy", [B1,B2,Z])

```


SOLUCIONES GENERALES PARA LA ESIT

B.1 PARTÍCULA LIBRE

¿Qué es una partícula 'libre'?

Una partícula libre es aquella que no está confinada en el espacio, la partícula no experimenta potencial en ninguna parte $v(x) = 0$. Esencialmente, la partícula es libre de ir a cualquier parte en una dimensión sin ningún impedimento. ¿Cuál es la descripción mecánica cuántica de la partícula libre? Al igual que con la partícula en una caja (o cualquier sistema), necesitamos encontrar la función de onda para el sistema. Debido a que nuestro potencial no depende del tiempo, podemos usar la Ecuación independiente del tiempo de Schrödinger para encontrar la función de onda.

$$\hat{H}\psi(x) = E\psi$$

Si el potencial es cero en todas partes, el operador hamiltoniano para este sistema viene dado por:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + 0$$

Por lo tanto, la ecuación de Schrödinger para este problema es:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \right] \psi = E\psi$$

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \underbrace{\frac{2mE}{\hbar^2}}_{k^2} \psi = 0$$

Simplificando:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \right] \psi = E\psi$$

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + k^2\psi = 0$$

La solución general de la ecuación diferencial es:

$$\psi(x) = Ae^{ikx} + Be^{-ikx}$$

$$\psi(x) = Ae^{i\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}x} + Be^{-i\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}x}$$

¿Qué condiciones de contorno podríamos imponer?

La función de onda debe estar ligada. En otras palabras, no puede ir a un valor infinito cuando x tiende a más o menos infinito. Si imponemos esta condición, entonces la energía solo puede ser positiva o cero.

$$E \geq 0$$

Si E es negativo, entonces la función de onda no está ligada. Para la partícula libre, la energía es toda energía cinética, lo cual es consistente con la conclusión de que $E \geq 0$. Observe que la única restricción sobre la energía es que sea positiva o cero. Resulta que la energía de la partícula libre no está cuantificada y por lo tanto puede asumir cualquier energía positiva. Las energías permitidas de una partícula libre son continuas tal como lo son en mecánica clásica. Como la partícula es libre, nada puede cambiar la dirección de la partícula. Esto requeriría una fuerza y por lo tanto un potencial. Entonces la partícula solo puede moverse en una dirección, en términos físicos, esto significa que A o B es cero. No hay ningún punto en el espacio que sea favorecido por la partícula sobre cualquier otro punto del espacio, es decir la función de onda no ligada no es normalizable.

B.2 PARTÍCULA EN LA CAJA

B.2.1 *Monodimensional*

El potencial confina a la partícula a moverse en la región entre 0 y a , en el eje x . Dado que el potencial no depende del tiempo nos interesan las soluciones para estados estacionarios. La ecuación de Schrödinger será:

$$\hat{H}\psi(x) = E\psi$$

Dividamos el problema en dos regiones, dentro de la caja(II) y fuera de la caja (I y III):

- (I-III) $\hat{H}\psi(x)_\infty = E_\infty\psi_\infty$
- (II) $\hat{H}\psi(x)_0 = E_0\psi_0$
- Condiciones: $\psi_\infty(0) = \psi_0(0)$ y $\psi_\infty(a) = \psi_0(a)$

Resolviendo para (I-III)

El hamiltoniano adoptará la siguiente forma:

$$\hat{H}_\infty = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V_\infty$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi_\infty}{\partial x^2} + (\infty - |E_\infty|) \psi_\infty = 0$$

La única solución posible es $\psi_\infty = 0$, por lo tanto: $\psi_0(0) = \psi_0(a) = 0$. Existe una clara interpretación física para esta solución, si $V_\infty = \infty$ la partícula no podrá atravesar la barrera.

Resolviendo para (II)

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + 0$$

El hamiltoniano toma la siguiente forma:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi_0 + V_0 \psi_0 = E_0 \psi_0$$

$$\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi_0}{\partial x^2} + (E_0 - V_0) \psi_0 = 0$$

Simplificando con $k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}$, se obtiene la solución general:

$$\psi = A e^{\frac{i}{\hbar} \sqrt{2mE} x} + B e^{-\frac{i}{\hbar} \sqrt{2mE} x}$$

Sabiendo que $e^{\pm i k x} = \cos(kx) \pm \text{sen}(kx)$, se obtiene:

$$\psi = C \cos \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} x + D \text{sen} \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} x$$

Ahora bien, para $x = 0$; $\psi = 0$, lo que implica que $C = 0$. Para $x = a$; $\psi = 0$, condición que imponemos para asegurar la continuidad de la función de onda, implicando que $\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} a = n_x \pi$ tal que $n_x \in \mathbb{Z}$ y $n_x \neq 0$ de forma que n_x es un número entero distinto de cero, ya que el valor cero hace que ψ tome el valor cero y el sistema no exista. De aquí se deduce que la energía debe tener el valor:

$$2mE = \frac{n_x^2 \pi^2 \hbar^2}{a^2} \leftrightarrow E = \frac{n_x^2 \hbar^2}{8ma^2}, n_x = 1, 2, 3, \dots$$

De esta forma, no es posible cualquier valor de energía para la partícula, su energía está cuantizada.

¿Cuánto vale D ?

$$\psi = D \operatorname{sen}\left(\frac{n_x \pi}{a} x\right)$$

Recurramos a la normalización de la función. Si la partícula existe entre 0 y a , el rango de existencia de esta función es entre 0 y a :

$$\int_0^a \psi^* \psi dx = 1$$

$$D^2 \int_0^a \operatorname{sen}^2\left(\frac{n_x \pi}{a} x\right) dx = D^2 \frac{1}{2} \int_0^a \left(1 - \cos\left(\frac{2n_x \pi}{a} x\right)\right) dx$$

$$D^2 \frac{1}{2} \left| x - \frac{a}{2n_x \pi} \operatorname{sen}\left(\frac{2n_x \pi}{a} x\right) \right|_0^a$$

$$D^2 \frac{1}{2} (a - 0) = D^2 \frac{a}{2} = 1$$

$$D = \sqrt{\frac{2}{a}}$$

La función de onda toma la forma de:

$$\psi = \sqrt{\frac{2}{a}} \operatorname{sen}\left(\frac{n_x \pi}{a} x\right); E_x = n_x^2 \frac{\hbar^2}{8ma^2}$$

Si $n_x = 0$, entonces $E = 0$, pero $\psi = 0$, por lo tanto la partícula no existe. Es decir el estado de reposo no es un estado permitido para la partícula confinada.

B.2.2 Tridimensional

Una partícula en una caja en tres dimensiones es una generalización del caso para 1 dimensión. La función de onda toma la siguiente forma:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial^2 x} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial^2 y} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial^2 z} = -\frac{2mE}{\hbar^2} \psi$$

Donde :

$$\psi(x, y, z) = \psi_x(x) \psi_y(y) \psi_z(z)$$

Con las siguientes condiciones de contorno:

$$V(x, y, z) = V_0 \text{ si } 0 \leq x \leq a$$

$$V(x, y, z) = V_0 \text{ si } 0 \leq y \leq b$$

$$V(x, y, z) = V_0 \text{ si } 0 \leq z \leq c$$

$$V(x, y, z) = \infty \text{ resto del espacio}$$

Finalmente se obtiene:

$$\psi(x, y, z) = \sqrt{\frac{8}{abc}} \operatorname{sen} \frac{n_x \pi x}{a} \operatorname{sen} \frac{n_y \pi y}{b} \operatorname{sen} \frac{n_z \pi z}{c}$$

$$E = \left(\frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2} \right) \frac{\hbar^2}{8m}$$

Si el sistema tiene simetría $a=b=c$, entonces:

$$\psi(x, y, z) = \sqrt{\frac{8}{a^3}} \operatorname{sen} \frac{n_x \pi x}{a} \operatorname{sen} \frac{n_y \pi y}{a} \operatorname{sen} \frac{n_z \pi z}{a}$$

$$E = (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \frac{\hbar^2}{8ma^2}$$

Los estados ψ_{211} , ψ_{121} y ψ_{112} son estados diferentes, pero con la misma energía, se dice que son estados degenerados.

B.3 ÁTOMO DE HIDRÓGENO

El átomo de Hidrógeno es el sistema atómico más simple donde el electrón y el protón interactúan mediante un potencial de Coulomb:

$$V(r) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

Donde el factor $4\pi\epsilon_0$ surge del uso de unidades del sistema internacional (SI). La geometría esférica del modelo sugiere el uso de un sistema de coordenadas esférico con el protón en el origen ($\mu = 0 : 9995m_e$, $Z = 1$). El Hamiltoniano será:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2me} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

y la ecuación de Schrödinger:

$$-\frac{\hbar^2}{2me} \nabla^2 \psi(r, \theta, \phi) + V(r) \psi(r, \theta, \phi) = E \psi(r, \theta, \phi)$$

Donde ∇^2 está dado en coordenadas esféricas:

$$\nabla^2 = \frac{1}{r} \left[\frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{\operatorname{sen}\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\operatorname{sen}\theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\operatorname{sen}^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right]$$

Sustituyendo en la ecuación de Schrödinger y multiplicando todo por $2me r^2$:

$$-\hbar^2 \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) - \hbar^2 \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \phi^2} \right] + 2m_e r^2 [V(r) - E] \psi = 0$$

Puede comprobarse que el segundo término de la ecuación anterior es la acción del operador \hat{L}^2 sobre la función ψ y podemos reescribirla como:

$$-\hbar^2 \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \hat{L}^2 \psi + 2m_e r^2 [V(r) - E] \psi = 0$$

El primer y tercer término dependen solo de 'r' mientras que el segundo solo de θ y ϕ por lo que podemos factorizar la función de onda como:

$$\psi(r, \theta, \phi) = R(r)Y_l^m(\theta, \phi)$$

El segundo término es conocido como función de armónicos esféricos [80]:

$$\hat{L}Y_l^m(\theta, \phi) = \hbar^2 l(l+1)Y_l^m(\theta, \phi)$$

Es posible resolver la ecuación principal de forma separada, aportando soluciones para la parte radial y para la parte angular, la descripción matemática puede ser consultada en [78]. La interpretación física de la ecuación anterior es que la energía total es la suma de una energía cinética radial, una energía cinética angular y una energía potencial. Las soluciones de la ecuación radial tienen la siguiente forma:

$$R_{nl}(r) = - \left\{ \frac{(n-l-1)!}{2n [(n+l)!]^3} \right\}^{\frac{1}{2}} \left(\frac{2}{na_0} \right)^{l+\frac{3}{2}} r^l e^{-\frac{r}{na_0}} L_{n-l}^{2l+1} \left(\frac{2r}{na_0} \right)$$

Donde L_{n-l}^{2l+1} son los polinomios asociados de Laguerre [63]. La energía se encuentra cuantizada, y es consecuencia de resolver la ecuación radial y angular. Asumiendo que es posible reescribir el radio de atómico de Bohr como $a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{m_e e^2}$ se obtiene:

$$E = -\frac{Z^2 e^2}{4\pi\epsilon_0 * 2a_0 n^2}$$

SIMPLIFICACIONES

C.1 REDUCCIÓN DE $\langle \psi^N | H^N | \psi^N \rangle$

$$\langle \psi^N | \Omega | \psi^N \rangle = \int \int \dots \int dq_1 dq_2 \dots dq_N \psi^*(q_1, q_2, \dots, q_N) (\Omega) \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{P=1}^{N!} (-1)^P \mathbf{P} [u_{\alpha_1}(q_1) u_{\alpha_2}(q_2) \dots u_{\alpha_N}(q_N)] \quad (144)$$

$$\langle \psi^N | \Omega | \psi^N \rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{P=1}^{N!} (-1)^P \int \int \dots \int dq_1 dq_2 \dots dq_N \psi^*(q_1, q_2, \dots, q_N) \mathbf{P} (\Omega) [u_{\alpha_1}(q_1) u_{\alpha_2}(q_2) \dots u_{\alpha_N}(q_N)] \quad (145)$$

$$\langle \psi^N | \Omega | \psi^N \rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{P=1}^{N!} (-1)^P \mathbf{P} \int \int \dots \int dq_1 dq_2 \dots dq_N [\mathbf{P}^{-1}] \psi^*(q_1, q_2, \dots, q_N) (\Omega) [u_{\alpha_1}(q_1) u_{\alpha_2}(q_2) \dots u_{\alpha_N}(q_N)] \quad (146)$$

$$\langle \psi^N | \Omega | \psi^N \rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{P=1}^{N!} (-1)^P \mathbf{P} \int \int \dots \int dq_1 dq_2 \dots dq_N [-1^P \psi^*(q_1, q_2, \dots, q_N)] (\Omega) [u_{\alpha_1}(q_1) u_{\alpha_2}(q_2) \dots u_{\alpha_N}(q_N)] \quad (147)$$

$$\langle \psi^N | \Omega | \psi^N \rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{P=1}^{N!} (-1)^{2P} \mathbf{P} \int \int \dots \int dq_1 dq_2 \dots dq_N \psi^*(q_1, q_2, \dots, q_N) (\Omega) [u_{\alpha_1}(q_1) u_{\alpha_2}(q_2) \dots u_{\alpha_N}(q_N)] \quad (148)$$

$$\langle \psi^N | \Omega | \psi^N \rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{P=1}^{N!} \mathbf{P} \int \int \dots \int dq_1 dq_2 \dots dq_N \psi^*(q_1, q_2, \dots, q_N) (\Omega) [u_{\alpha_1}(q_1) u_{\alpha_2}(q_2) \dots u_{\alpha_N}(q_N)] \quad (149)$$

$$\langle \psi^N | \Omega | \psi^N \rangle = \sqrt{N!} \int \int \dots \int dq_1 dq_2 \dots dq_N \psi^*(q_1, q_2, \dots, q_N) (\Omega) [u_{\alpha_1}(q_1) u_{\alpha_2}(q_2) \dots u_{\alpha_N}(q_N)] \quad (150)$$

C.2 PERMUTACIONES

$$\begin{aligned}
R = & \int \int \dots \int dq_1 dq_2 \dots dq_N \sum_{P=1}^{N!-1} (-1)^P P[u_{\alpha_1}^*(q_1)u_{\alpha_2}^*(q_2)\dots u_{\alpha_N}^*(q_N)] \\
& f(q_1)[u_{\alpha_1}(q_1)u_{\alpha_2}(q_2)\dots u_{\alpha_N}(q_N)] + \\
& \int \int \dots \int dq_1 dq_2 \dots dq_N \sum_{P=1}^{N!-1} (-1)^P P[u_{\alpha_1}^*(q_1)u_{\alpha_2}^*(q_2)\dots u_{\alpha_N}^*(q_N)] \\
& \sum_{i=2}^N f(q_i)[u_{\alpha_1}(q_1)u_{\alpha_2}(q_2)\dots u_{\alpha_N}(q_N)]
\end{aligned} \tag{151}$$

Considerando solo la sección en rojo, avanza 1 término de la sumatoria

$$\begin{aligned}
R = & (-1) \int \int \dots \int dq_1 dq_2 \dots dq_N [u_{\alpha_1}^*(q_1)u_{\alpha_2}^*(q_2)\dots u_{\alpha_N}^*(q_N)] \\
& [f(q_1)][u_{\alpha_1}(q_1)u_{\alpha_2}(q_2)\dots u_{\alpha_N}(q_N)] \dots
\end{aligned} \tag{152}$$

Consideramos 1 solo intercambio de posiciones electrónicas

$$\begin{aligned}
R = & (-1) \int \int \dots \int dq_1 dq_2 \dots dq_N [u_{\alpha_1}^*(q_2)u_{\alpha_2}^*(q_1)\dots u_{\alpha_N}^*(q_N)] \\
& [f(q_1)][u_{\alpha_1}(q_1)u_{\alpha_2}(q_2)\dots u_{\alpha_N}(q_N)] \dots
\end{aligned} \tag{153}$$

Reordenando la integral:

$$R = - \int dq_1 u_{\alpha_2}^*(q_1) f(q_1) u_{\alpha_1}(q_1) \int dq_2 u_{\alpha_1}^*(q_2) u_{\alpha_2}(q_2) \int dq_3 \dots$$

Debido a la ortogonalidad de los orbitales de espín de un electrón.

$$\langle \alpha_1 | \alpha_2 \rangle = 0 = R$$

GRUPOS MÍNIMOS LOCALES

D.1 CONFIGURACIONES FINALES

Todas las configuraciones finales, serán enlistadas a continuación, organizadas por el grupo mínimo local y su respectivo criterio de geometría.

Tabla 1: LMG1 está compuesto por solo una simulación

S2-1 (5.606 eV)

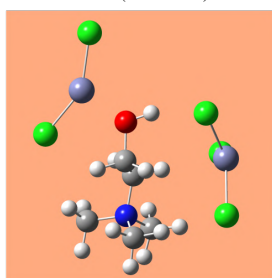


Tabla 2: LMG2 está compuesto por cuatro simulaciones

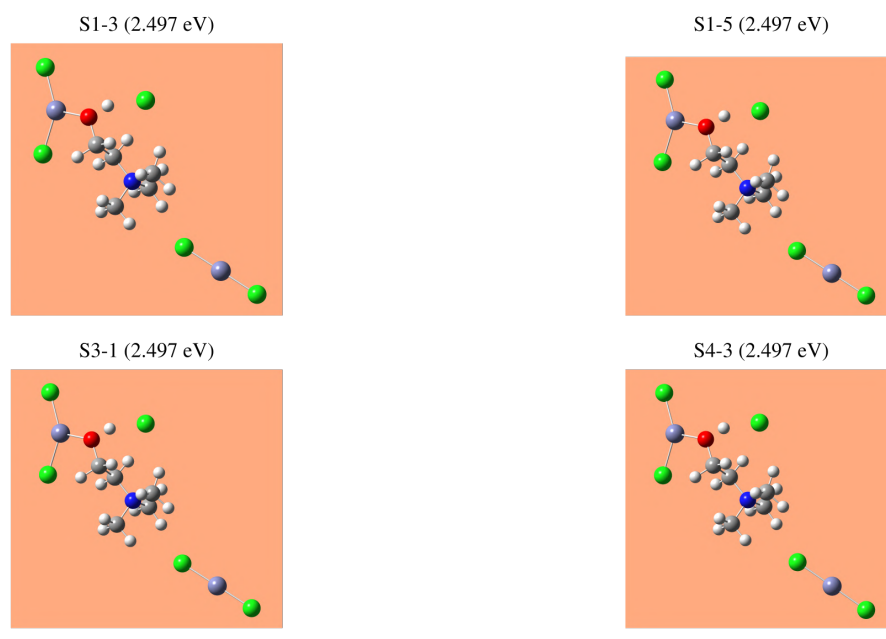


Tabla 3: LMG3 está compuesto por tres simulaciones

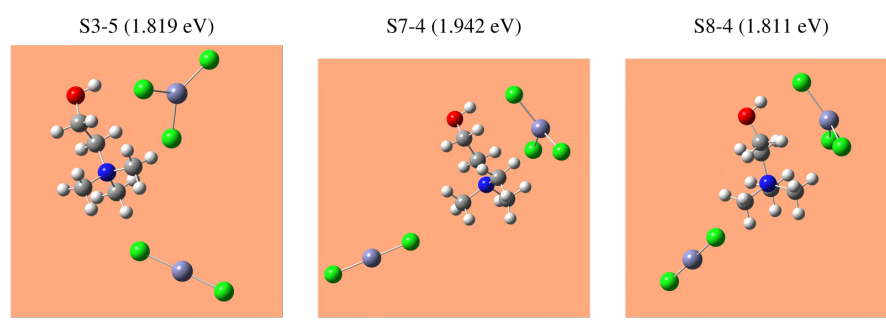


Tabla 4: LMG4 está compuesto por cuatro simulaciones

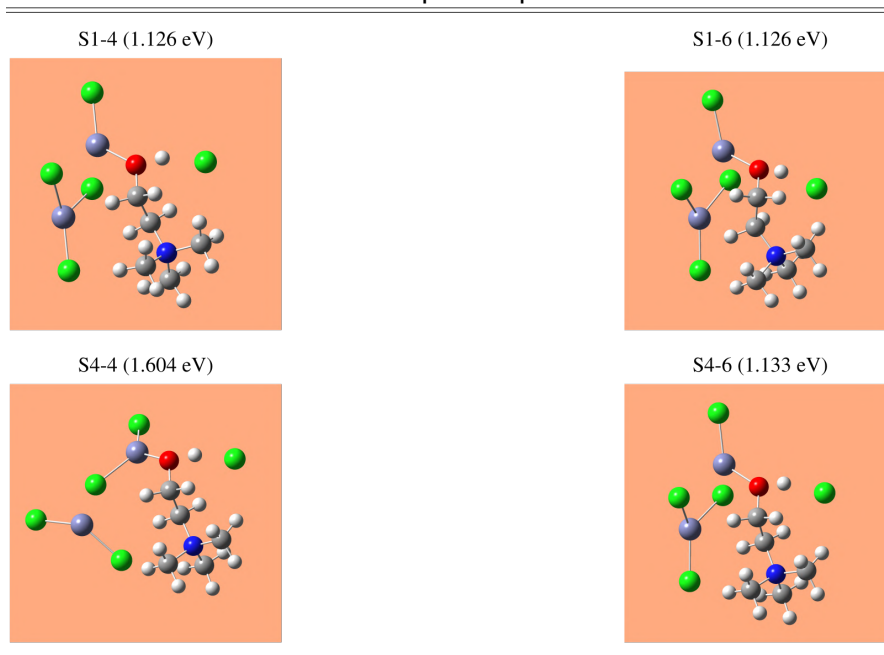


Tabla 5: LMG5 está compuesto por 11 simulaciones

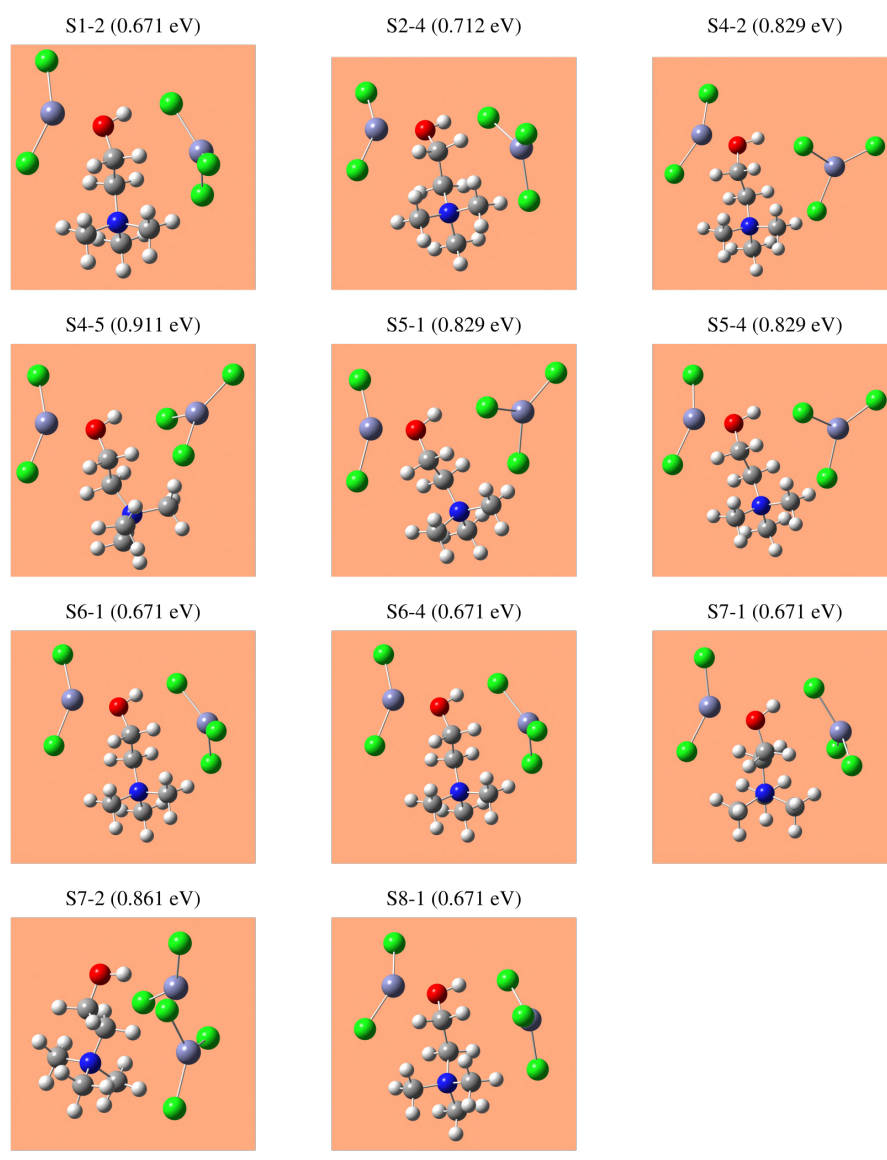


Tabla 6: LMG6 está compuesto por 18 simulaciones Pt.1

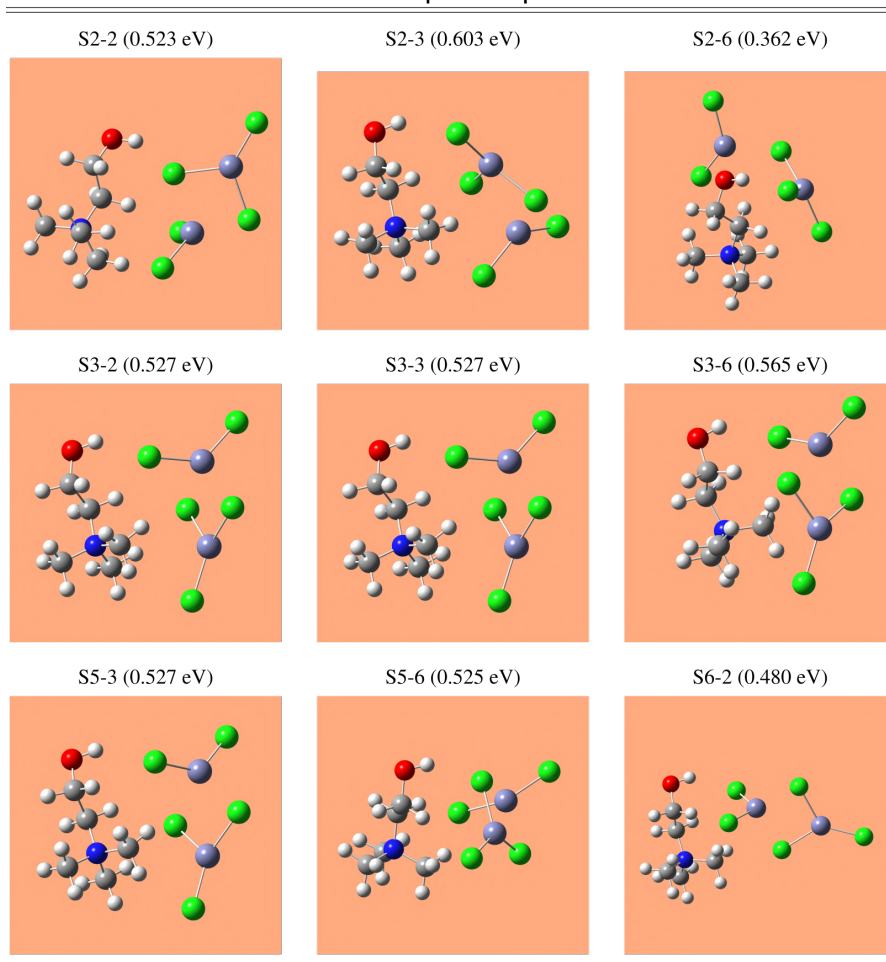


Tabla 7: LMG6 está compuesto por 18 simulaciones Pt. 2

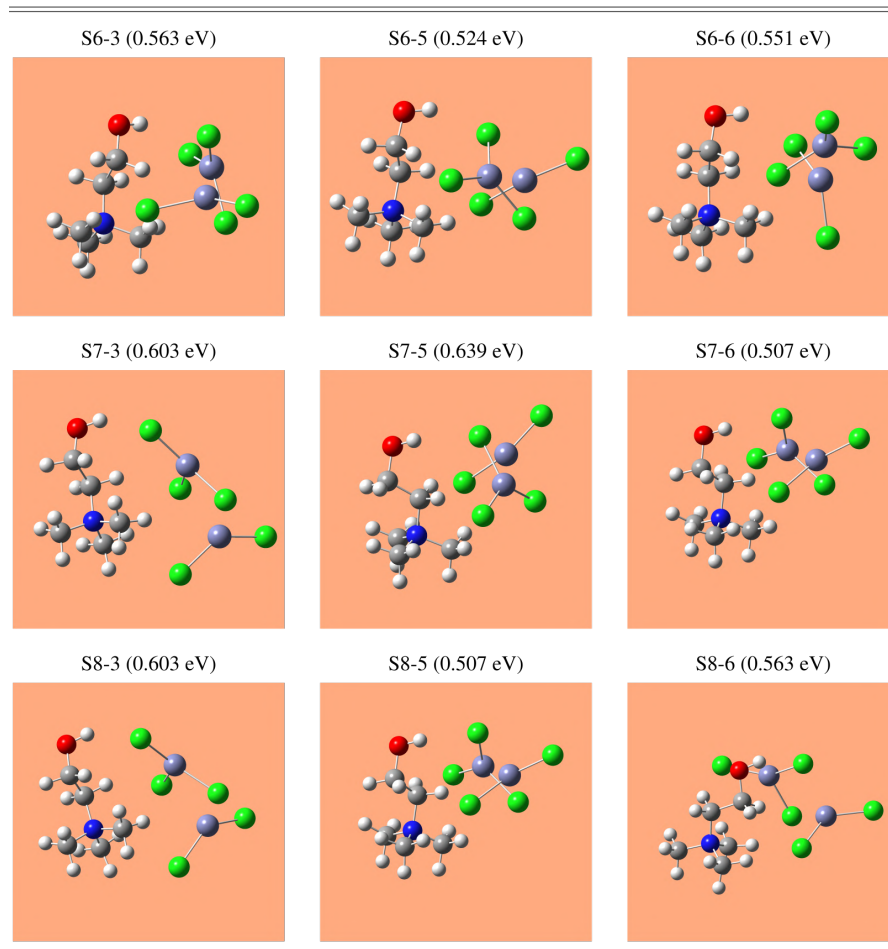


Tabla 8: LMG7 está compuesto por 4 simulaciones

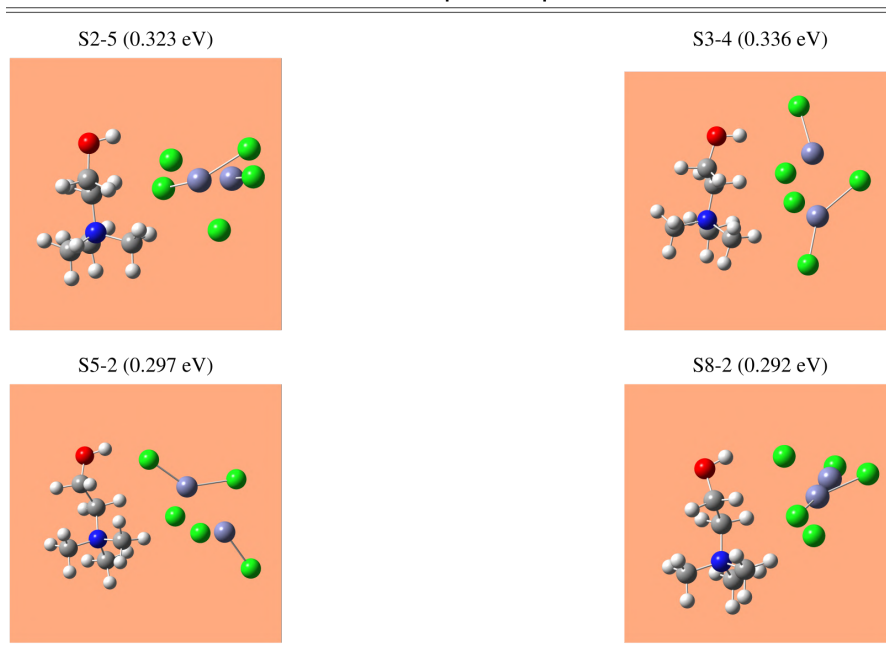
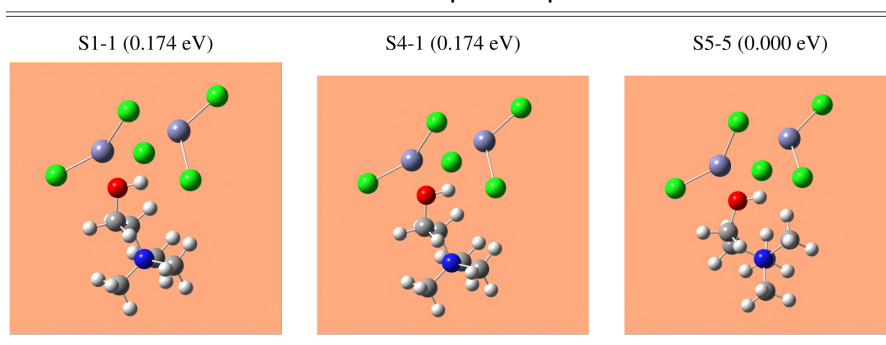


Tabla 9: LMG8 está compuesto por 3 simulaciones



BIBLIOGRAFÍA

- [1] Andrew P Abbott et al. «Ionic liquids based upon metal halide/substituted quaternary ammonium salt mixtures». En: *Inorganic chemistry* 43.11 (2004), págs. 3447-3452.
- [2] Andrew P. Abbott et al. «Sustained electroless deposition of metallic silver from a choline chloride-based ionic liquid». En: *Surface and Coatings Technology* 202.10 (2008), págs. 2033-2039. ISSN: 0257-8972. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2007.08.055>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0257897207009280>.
- [3] César R Acosta. «Restricted closed shell Hartree Fock Roothaan matrix method applied to Helium atom using Mathematica». En: *European Journal of Physics Education* 5.1 (2017), págs. 1-14.
- [4] Oluwasegun B Adekoya, Johnson A Oliyide e Ismail O Fasanya. «Renewable and non-renewable energy consumption–Ecological footprint nexus in net-oil exporting and net-oil importing countries: Policy implications for a sustainable environment». En: *Renewable Energy* 189 (2022), págs. 524-534.
- [5] Paris Agreement. «Paris agreement». En: *Report of the Conference of the Parties to the United Nations Framework Convention on Climate Change (21st Session, 2015: Paris)*. Retrived December. Vol. 4. HeinOnline. 2015, pág. 2017.
- [6] Kayla Anderson. «Ethics, ecology, and the future: Art and design face the Anthropocene». En: *Leonardo* 48.4 (2015), págs. 338-347.
- [7] Alper Aslan et al. «Renewable energy and economic growth relationship under the oil reserve ownership: Evidence from panel VAR approach». En: *Renewable Energy* 188 (2022), págs. 402-410.
- [8] GR Astbury. «A review of the properties and hazards of some alternative fuels». En: *Process safety and environmental protection* 86.6 (2008), págs. 397-414.
- [9] Nicoló Aurisano, Roland Weber y Peter Fantke. «Enabling a circular economy for chemicals in plastics». En: *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry* 31 (2021), pág. 100513.
- [10] Vladislav G Bagrov y Dmitry Gitman. «The Dirac equation and its solutions». En: *The Dirac Equation and its Solutions*. de Gruyter, 2014.
- [11] Wahied Khawar Balwan, Arashdeep Singh y Sachdeep Kour. «5R's of zero waste management to save our green planet: A narrative review». En: ()

- [12] Stefano Battiston et al. «A climate stress-test of the financial system». En: *Nature Climate Change* 7.4 (2017), págs. 283-288.
- [13] Thomas Bernauer et al. «Climate change politics». En: *Annual review of political science* 16.1 (2013), págs. 421-448.
- [14] Lenny Bernstein et al. *IPCC, 2007: climate change 2007: synthesis report*. 2008.
- [15] Gisela Boeck. «Paul Walden (1863–1957): The man behind the Walden inversion, the Walden rule, the Ostwald-Walden-Bredig rule and Ionic liquids». En: *ChemTexts* 5.1 (2019), págs. 1-7.
- [16] Gary Bryner. «Failure and opportunity: environmental groups in US climate change policy». En: *Environmental Politics* 17.2 (2008), págs. 319-336.
- [17] Kevin R Campos et al. «The importance of synthetic chemistry in the pharmaceutical industry». En: *Science* 363.6424 (2019), eaato805.
- [18] Tim Caro. «The Pleistocene re-wilding gambit». En: *Trends in ecology & evolution* 22.6 (2007), págs. 281-283.
- [19] John P Cauchi, Ignacio Correa-Velez e Hilary Bambrick. «Climate change, food security and health in Kiribati: a narrative review of the literature». En: *Global health action* 12.1 (2019), pág. 1603683.
- [20] WeiChen Chang et al. «Improving Traditional Craft Products in Taiwan: A Modular Product Design Model of Manufacturing Technologies». En: *Available at SSRN* 4068297 ().
- [21] Hyunyoung Choi y Hal Varian. «Predicting the present with Google Trends». En: *Economic record* 88 (2012), págs. 2-9.
- [22] Martin Christopher. «The agile supply chain: competing in volatile markets». En: *Industrial marketing management* 29.1 (2000), págs. 37-44.
- [23] CIA CIA. *The World Factbook*. Central Intelligence Agency. 2020.
- [24] Intergovernmental Panel on Climate Change. *Fifth assessment report (2014)*. Inf. téc. 2014. URL: <https://www.ipcc.ch/assessment-report/ar5/>.
- [25] Intergovernmental Panel on Climate Change. *First assessment report (1990)*. Inf. téc. 1990. URL: <https://www.ipcc.ch/report/climate-change-the-ipcc-1990-and-1992-assessments>.
- [26] Intergovernmental Panel on Climate Change. *Fourth assessment report (2007)*. Inf. téc. 2007. URL: <https://www.ipcc.ch/assessment-report/ar4/>.
- [27] Intergovernmental Panel on Climate Change. *Second assessment report (1995)*. Inf. téc. 1995. URL: <https://www.ipcc.ch/site/assets/uploads/2018/05/2nd-assessment-en-1.pdf>.

- [28] Intergovernmental Panel on Climate Change. *Sixth assessment report (2022)*. Inf. téc. 2022. URL: <https://www.ipcc.ch/assessment-report/ar6/>.
- [29] Intergovernmental Panel on Climate Change. *Third assessment report (2001)*. Inf. téc. 2001. URL: <https://unfccc.int/third-assessment-report-of-the-intergovernmental-panel-on-climate-change>.
- [30] Dilek Coskun, Steven V Jerome y Richard A Friesner. «Evaluation of the performance of the B₃LYP, PBE₀, and Mo6 DFT functionals, and DBLOC-corrected versions, in the calculation of redox potentials and spin splittings for transition metal containing systems». En: *Journal of chemical theory and computation* 12.3 (2016), págs. 1121-1128.
- [31] Y. Cui et al. *Design, synthesis and properties of acidic deep eutectic solvents based on choline chloride*. J. Mol., 2017.
- [32] Zazie von Davier, Matthias Heyder y Ludwig Theuvsen. «Media Analysis on Volatile Markets' Dynamics and Adaptive Behavior for the Agri-Food System». En: (2010).
- [33] Lihua Deng et al. «Preparation and properties of a moisture-stable ionic liquid ChCl–ZnCl₂–MgCl₂· 2CH₃COOCH₂CH₃· 2H₂O». En: *Journal of Molecular Liquids* 170 (2012), págs. 45-50.
- [34] Richard Dobbs et al. «Resource Revolution: Tracking global commodity markets». En: *Mckinsey Global Institute* (2013).
- [35] Sergei Dodzin y Athanasios Vamvakidis. «Trade and industrialization in developing economies». En: *Journal of Development Economics* 75.1 (2004), págs. 319-328.
- [36] Robert G Douglas y Samuel M Savin. «Oxygen and carbon isotope analyses of Tertiary and Cretaceous microfossils from Shatsky Rise and other sites in the North Pacific Ocean». En: *Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project* 32.50 (1975), pág. 520.
- [37] Thom H Dunning Jr. «Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen». En: *The Journal of Chemical Physics* 90.2 (1989), págs. 1007-1023.
- [38] Jaelyn J Eberle y David R Greenwood. «Life at the top of the greenhouse Eocene world—A review of the Eocene flora and vertebrate fauna from Canada's High Arctic». En: *Bulletin* 124.1-2 (2012), págs. 3-23.
- [39] Cesare Emiliani. «Pleistocene temperatures». En: *The Journal of geology* 63.6 (1955), págs. 538-578.

- [40] Madeleine Fagan. «Who's afraid of the ecological apocalypse? Climate change and the production of the ethical subject». En: *The British Journal of Politics and International Relations* 19.2 (2017), págs. 225-244.
- [41] Qiu Fanglong et al. «Preparation and Thermal Property of Ionic Liquid based on ZnCl₂/ChCl». En: *Intern. Proc. of Chem. Biol. Environ. Eng.* 90 (2015).
- [42] Sidney Fernbach y Abraham Taub. *COMPUTERS AND THEIR ROLE IN THE PHYSICAL SCIENCES*. Gordon y Breach Science Publishers, Inc. P.O. Box 32160 Newark, NJ, United States, 1970.
- [43] Borja Figueirido et al. «Cenozoic climate change influences mammalian evolutionary dynamics». En: *Proceedings of the National Academy of Sciences* 109.3 (2012), págs. 722-727.
- [44] Maha Abdulrahman AL-Flaiyeh. «Electrical energy from waste and garbage: General review». En: ()
- [45] Benjamin J Fletcher et al. «Atmospheric carbon dioxide linked with Mesozoic and early Cenozoic climate change». En: *Nature Geoscience* 1.1 (2008), págs. 43-48.
- [46] Gerald Foley. «Renewable energy in third world development assistance Learning from experience». En: *Energy Policy* 20.4 (1992), págs. 355-364.
- [47] World Economic Forum. *The Global Risks Report 2020*. Inf. téc. 2020. URL: https://www3.weforum.org/docs/WEF_Global_Risk_Report_2020.pdf
- [48] Milton Friedman. «Price theory». En: *Price theory*. de Gruyter, 2021.
- [49] Philip D Gingerich. «Environment and evolution through the Paleocene–Eocene thermal maximum». En: *Trends in ecology & evolution* 21.5 (2006), págs. 246-253.
- [50] Amir Grinstein, Kelly Hewett y Petra Riefler. *Well-Being in a Global World—The Role of International Marketing: An Editorial*. 2022.
- [51] Yaohua Guo, Haijun Wang y Jijian Lian. «Review of integrated installation technologies for offshore wind turbines: Current progress and future development trends». En: *Energy Conversion and Management* 255 (2022), pág. 115319.
- [52] Degol Hailu y Chinpihoi Kipgen. «The extractives dependence index (EDI)». En: *Resources Policy* 51 (2017), págs. 251-264.
- [53] James Hansen et al. «Global temperature change». En: *Proceedings of the National Academy of Sciences* 103.39 (2006), págs. 14288-14293.

- [54] Jerry Harris. «Going green to stay in the black: transnational capitalism and renewable energy». En: *Race & Class* 52.2 (2010), págs. 62-78.
- [55] J. Heller. *Catch-22: A Novel*. S & S classic edition. Simon & Schuster, 1999. ISBN: 9780684865133. URL: <https://books.google.com.mx/books?id=Xfze51E7TEoC>.
- [56] AR Higa, AJ dos Santos, JR Malinovski et al. «Influence of ambientalism on the productive forest policy: a perception from the social actors of the Paraná wood productive chain.» En: *Floresta* 39.3 (2009), págs. 577-595.
- [57] Robert D Holt. «The microevolutionary consequences of climate change». En: *Trends in ecology & evolution* 5.9 (1990), págs. 311-315.
- [58] Olivier Holtomo et al. «Reaction of • OH with CHCl=CH-CHF₂ and its atmospheric implication for future environmental-friendly refrigerant». En: *Pure and Applied Chemistry* 93.10 (2021), págs. 1197-1211.
- [59] Sigeru Huzinaga. «Gaussian-Type functions for polyatomic systems. I». En: *The Journal of chemical physics* 42.4 (1965), págs. 1293-1302.
- [60] Hahn Kim et al. «Computational searching for new stable graphyne structures and their electronic properties». En: *Carbon* 98 (2016), págs. 404-410.
- [61] Julian Kirchherr, Denise Reike y Marko Hekkert. «Conceptualizing the circular economy: An analysis of 114 definitions». En: *Resources, conservation and recycling* 127 (2017), págs. 221-232.
- [62] Art Kleiner. «What does it mean to be green?» En: *Harvard Business Review* 69.4 (1991), págs. 38-42.
- [63] R Koekoek y HG Meijer. «A generalization of Laguerre polynomials». En: *SIAM journal on mathematical analysis* 24.3 (1993), págs. 768-782.
- [64] B. Kudłak y J. Owczarek K. and Namieśnik. *Selected issues related to the toxicity of ionic liquids and deep eutectic solvents*. Environ. Sci. Pollut., 2015.
- [65] Walter J Lauderdale et al. «Many-body perturbation theory with a restricted open-shell Hartree—Fock reference». En: *Chemical physics letters* 187.1-2 (1991), págs. 21-28.
- [66] George H Leavesley. «Modeling the effects of climate change on water resources—a review». En: *Assessing the Impacts of Climate Change on Natural Resource Systems* (1994), págs. 159-177.
- [67] Xiaosong Li y Michael J Frisch. «Energy-represented direct inversion in the iterative subspace within a hybrid geometry optimization method». En: *Journal of chemical theory and computation* 2.3 (2006), págs. 835-839.

- [68] Xiaoxia Li y Kyung Ho Row. «Application of deep eutectic solvents in hybrid molecularly imprinted polymers and mesoporous siliceous material for solid-phase extraction of levofloxacin from green bean extract». En: *Analytical Sciences* 33.5 (2017), págs. 611-617.
- [69] H Lian et al. «Processing of lignin in urea–zinc chloride deep-eutectic solvent and its use as a filler in a phenol-formaldehyde resin». En: *RSC advances* 5.36 (2015), págs. 28778-28785.
- [70] Bruce H Lipshutz, Subir Ghorai y Margery Cortes-Clerget. «The hydrophobic effect applied to organic synthesis: recent synthetic chemistry “in water”». En: *Chemistry—A European Journal* 24.26 (2018), págs. 6672-6695.
- [71] María Ángeles Abellán López. «El cambio climático: negacionismo, escepticismo y desinformación». En: *Tabula rasa* 37 (2021), págs. 283-301.
- [72] Fernando T Maestre, Roberto Salguero-Gómez y José L Quero. *It is getting hotter in here: determining and projecting the impacts of global environmental change on drylands*. 2012.
- [73] Thomas Robert Malthus. «An essay on the principle of population (1798)». En: *The Works of Thomas Robert Malthus, London, Pickering & Chatto Publishers* 1 (1986), págs. 1-139.
- [74] Aleksandr V Marenich, Christopher J Cramer y Donald G Truhlar. «Universal solvation model based on solute electron density and on a continuum model of the solvent defined by the bulk dielectric constant and atomic surface tensions». En: *The Journal of Physical Chemistry B* 113.18 (2009), págs. 6378-6396.
- [75] Miguel A. L. Marques. *Libxc - a library of exchange-correlation functionals for density-functional theory*. Inf. téc. 2022. URL: <https://tdft.org/programs/libxc/>.
- [76] Leah H Martinez. «Post industrial revolution human activity and climate change: Why The United States must implement mandatory limits on industrial greenhouse gas emissions». En: *Journal of Land Use & Environmental Law* (2005), págs. 403-421.
- [77] Long Meng. «Existence of minimisers for Dirac-Konh-Sham models in quantum chemistry». En: (2021).
- [78] Randell L Mills. «The hydrogen atom revisited». En: *International Journal of Hydrogen Energy* 25.12 (2000), págs. 1171-1183.
- [79] Raul Calderon Morales et al. «The regiospecific Fischer indole reaction in choline chloride· 2ZnCl₂ with product isolation by direct sublimation from the ionic liquid». En: *Chemical communications* 0.2 (2004), págs. 158-159.
- [80] Claus Müller. *Spherical harmonics*. Vol. 17. Springer, 2006.

- [81] NASA. *NASA, NOAA to Announce 2021 Global Temperatures, Climate Conditions*. Inf. téc. 2021. URL: <https://www.nasa.gov/press-release/nasa-noaa-to-announce-2021-global-temperatures-climate-conditions>.
- [82] Zuberá Naseem et al. «Theoretical investigation of supramolecular hydrogen-bonded choline chloride-based deep eutectic solvents using density functional theory». En: *Chemical Physics Letters* 769 (2021), pág. 138427.
- [83] Paraskevi NASTOU. «Réflexions sur les dimensions environnementales du système de sécurité collective de l'ONU». En: *Colloque de la Société française pour le Droit International sur le droit international face aux enjeux environnementaux. Aix en Provence*. 2010.
- [84] Ullhas Nimkar. «Sustainable chemistry: a solution to the textile industry in a developing world». En: *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry* 9 (2018), págs. 13-17.
- [85] Harry M O'Brien et al. «Iron-catalysed substrate-directed Suzuki biaryl cross-coupling». En: *Nature Catalysis* 1.6 (2018), págs. 429-437.
- [86] RK Pachauri, LA Meyer y T Stocker. «IPCC 2014: Cambio climático 2014: Informe de síntesis». En: *Contribución de los Grupos de Trabajo I, II y III al Quinto Informe de evaluación del panel intergubernamental sobre el cambio climático. IPCC, Ginebra, CHE* (2014).
- [87] Justyna Plotka-Wasyłka et al. «Green chemistry in higher education: state of the art, challenges, and future trends». En: *ChemSusChem* 11.17 (2018), págs. 2845-2858.
- [88] Kara R Radabaugh et al. «Mangrove damage, delayed mortality, and early recovery following Hurricane Irma at two landfall sites in Southwest Florida, USA». En: *Estuaries and Coasts* 43.5 (2020), págs. 1104-1118.
- [89] Stefan Rahmstorf y Dim Coumou. «Increase of extreme events in a warming world». En: *Proceedings of the National Academy of Sciences* 108.44 (2011), págs. 17905-17909.
- [90] Atkinson Roger. «Atmospheric degradation of volatile organic compounds». En: *Chemical reviews* 103.12 (2003), págs. 4605-4638.
- [91] Frank Roschangar y Juan Colberg. «Green chemistry metrics». En: *Green Techniques for Organic Synthesis and Medicinal Chemistry* (2018), págs. 1-19.
- [92] William F Ruddiman. «The anthropocene». En: *Annual Review of Earth and Planetary Sciences* 41 (2013), págs. 45-68.
- [93] Monica Saha y Geoffrey Darnton. «Green companies or green companies: Are companies really green, or are they pretending to be?» En: *Business and Society Review* 110.2 (2005), págs. 117-157.

- [94] Kifah SM Salih y Younis Baqi. «Microwave-assisted palladium-catalyzed cross-coupling reactions: Generation of carbon-carbon bond». En: *Catalysts* 10.1 (2019), pág. 4.
- [95] Malcolm Sawyer y Jonathan Michie. *Capitalism: An Unsustainable Future?* Routledge, 2022.
- [96] V Siva Shankar et al. «Optimization of CO₂ concentration on mortality of various stages of callosobruchus maculatus and development of controlled atmosphere storage structure for black gram grains». En: *Adsorption Science & Technology* 2022 (2022).
- [97] Roger A Sheldon. «The greening of solvents: Towards sustainable organic synthesis». En: *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry* 18 (2019), págs. 13-19.
- [98] Tolga Şimşek et al. «A journey towards a digital platform business model: A case study in a global tech-company». En: *Technological Forecasting and Social Change* 175 (2022), pág. 121372.
- [99] Sandip K Singh y Anthony W Savoy. «Ionic liquids synthesis and applications: An overview». En: *Journal of Molecular Liquids* 297 (2020), pág. 112038.
- [100] Emma L Smith, Andrew P Abbott y Karl S Ryder. «Deep Eutectic Solvents (DESs) and their applications». En: *Chemical reviews* 114.21 (2014), págs. 11060-11082.
- [101] Nicholas Stern. «A time for action on climate change and a time for change in economics». En: *The Economic Journal* 12.34 (2011), págs. 1259-1289.
- [102] JR Toggweiler y H Bjornsson. «Drake Passage and palaeoclimate». En: *Journal of Quaternary Science: Published for the Quaternary Research Association* 15.4 (2000), págs. 319-328.
- [103] Climate Tracker. *FEAR DOESN'T WORK*. Inf. téc. 2017. URL: <https://yaleclimateconnections.org/dl/CT-Communicating-Climate-Change.pdf>.
- [104] Almudena Orejas Saco del Valle, Ana Delia Rodríguez Ovejero y Colegio Zazuar (Madrid). Departamento de Ciencias Sociales. «Tiempo y calendarios (E.P. y E.S.O); Unidades Didácticas sobre Patrimonio Cultural CSD-TCP». En: Programa de Investigación para la conservación y revalorización del Patrimonio Cultural (TCP) (CSD2007-0058) CONSOLIDER-INGENIO 2010. 2013.
- [105] Viktor Varjú, Marcin Dabrowski y Libera Amenta. «Transferring circular economy solutions across differentiated territories: Understanding and overcoming the barriers for knowledge transfer». En: *Urban Planning* 4.3 (2019), págs. 52-62.

- [106] Luc Vereecken, Kristine Pierloot y Jozef Peeters. «B₃LYP-DFT characterization of the potential energy surface of the CH(X₂Π)+C₂H₂ reaction». En: *The Journal of chemical physics* 108.3 (1998), págs. 1068-1080.
- [107] MA Veselova, VA Plyuta y IA Khmel. «Volatile compounds of bacterial origin: Structure, biosynthesis, and biological activity». En: *Microbiology* 88.3 (2019), págs. 261-274.
- [108] Martin Walker et al. «Performance of Mo6, Mo6-2X, and Mo6-HF density functionals for conformationally flexible anionic clusters: Mo6 functionals perform better than B₃LYP for a model system with dispersion and ionic hydrogen-bonding interactions». En: *The Journal of Physical Chemistry A* 117.47 (2013), págs. 12590-12600.
- [109] Ailing Wang et al. «Deep eutectic solvent catalyzed Friedel-Crafts alkylation of electron-rich arenes with aldehydes». En: *RSC Advances* 5.73 (2015), págs. 59022-59026.
- [110] Spencer Weart. «International Cooperation: Democracy and Policy Advice (1980s)». En: *The Discovery of Global Warming. American Institute of Physics. Retrieved 9* (2012).
- [111] Thomas Westerhold et al. «An astronomically dated record of Earth's climate and its predictability over the last 66 million years». En: *Science* 369.6509 (2020), págs. 1383-1387.
- [112] Mason Willrich. «International energy issues and options». En: *Annual Review of Energy* 1.1 (1976), págs. 743-772.
- [113] Anne V Wilson y Silvia Bellezza. «Consumer minimalism». En: *Journal of Consumer Research* 48.5 (2022), págs. 796-816.
- [114] Kizashi Yamaguchi. «The electronic structures of biradicals in the unrestricted Hartree-Fock approximation». En: *Chemical Physics Letters* 33.2 (1975), págs. 330-335.
- [115] Ge Hoa Yang et al. «Application of deep eutectic solvents in biomass valorization». En: *The 4th International Conference on Sustainable Solid Waste Management (CYPRUS), Malaysia*. 2016.
- [116] Yzmo. *Helium atom QM*. URL: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Helium_atom_QM.svg (visitado 04-09-2022).
- [117] James C Zachos et al. «Abrupt climate change and transient climates during the Paleogene: A marine perspective». En: *The Journal of Geology* 101.2 (1993), págs. 191-213.
- [118] Melvin E Zandler y Francis D'Souza. «The remarkable ability of B₃LYP/3-21G (*) calculations to describe geometry, spectral and electrochemical properties of molecular and supramolecular porphyrin–fullerene conjugates». En: *Comptes Rendus Chimie* 9.7-8 (2006), págs. 960-981.

- [119] Tryfon Zarganes-Tzitzikas, Constantinos G Neochoritis y Alexander Dömling. «Atorvastatin (lipitor) by MCR». En: *ACS medicinal chemistry letters* 10.3 (2019), págs. 389-392.
- [120] Julie B Zimmerman et al. «Designing for a green chemistry future». En: *Science* 367.6476 (2020), págs. 397-400.
- [121] Yang Zou et al. «Structural analysis of [ChCl]_m[ZnCl₂]_n ionic liquid by X-ray absorption fine structure spectroscopy». En: *The Journal of Physical Chemistry B* 113.7 (2009), págs. 2066-2070.
- [122] Yan Zu et al. «The age of bioinspired molybdenum-involved nanozymes: Synthesis, catalytic mechanisms, and biomedical applications». En: *View* 2.3 (2021), págs. 20200188.