

Enlace Químico en el espacio real para Químicos

Desde la teoría OM hasta una imagen del enlace químico como fluctuación en el número de electrones

Ángel Martín Pendás
Evelio Francisco, Miguel A. Blanco

Universidad de Oviedo

MALTA09 Oviedo Meeting

Contenido

1 Cómo cambiar una imagen OM por otra ER

- Aspectos básicos
- Solapamiento
- Generalización

2 Funciones de Distribución

- EDFs
- Enlace Multicéntrico

3 Orbitales naturales Adaptativos

4 Correlación electrónica

5 Resumen



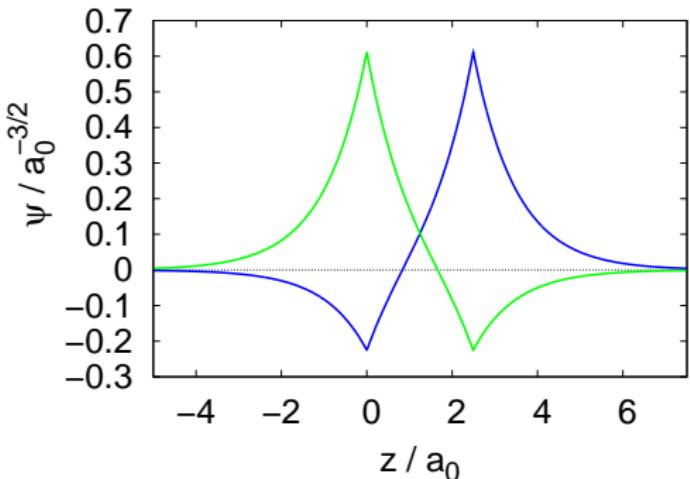
Aspectos Básicos

- Modelo orbital monodeterminantal: $\Psi = |\phi_1 \dots \phi_N|$
- Procedimiento variacional lineal (LCAO): $\phi_i = \sum_{\mu} c_{i\mu} \chi_{\mu}$
- Base mínima: $\mu \equiv$ electrón. χ_{μ} centrado en átomos.
- $\langle \chi_{\nu} | \chi_{\mu} \rangle = S_{\nu\mu}$ es clave. Ejemplo: H_2^+ .
 - ▶ $\chi_1 \equiv 1s_a$, $\chi_2 \equiv 1s_b$: $\phi = \frac{1}{\sqrt{2(1+S_{12})}} (1s_a + 1s_b) \{\alpha, \beta\}$. $\Psi \equiv \phi \{\alpha, \beta\}$.
- ¿Cómo definir parámetros de enlace?
 - ▶ Repartiendo la carga: Análisis de Mulliken
 - ▶ $\rho(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}'_1) = N \int \Psi^*(\mathbf{r}'_1, \dots, \mathbf{r}_N) \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N$
 - ▶ $\rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r}) = \sum_i \phi_i^*(\mathbf{r}) \phi_i(\mathbf{r}) = \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} \chi_{\nu}^*(\mathbf{r}) \chi_{\mu}(\mathbf{r})$
 - ▶ $P_{\mu\nu} = \sum_i c_{i\mu} c_{i\nu}^*$.
 - ▶ $N = \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} S_{\nu\mu} = \text{Tr}(PS) = \sum_{\mu} (PS)_{\mu\mu}$.
 - ▶ $N_a = \sum_{\mu \in a} (PS)_{\mu\mu}$

$$PS = \frac{1}{2(1+S)} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & S \\ S & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1/2 & 1/2 \\ 1/2 & 1/2 \end{pmatrix}$$

- ▶ Construyendo χ 's ortogonales, $\phi_i = \sum_{\mu} c'_{i\mu} \chi'_{\mu}$
- ▶ $N_a = \sum_{\mu \in a} P'_{\mu\mu} = \hat{\mathcal{P}}_a \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \int_a \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \sum_i \int_a d\mathbf{r} \phi_i^* \phi_i = \sum_i S_{ii}^a$

Enlace \equiv Solapamiento



Base (Orbitales atómicos)
ortogonalizada simétricamente
para la molécula H_2^+

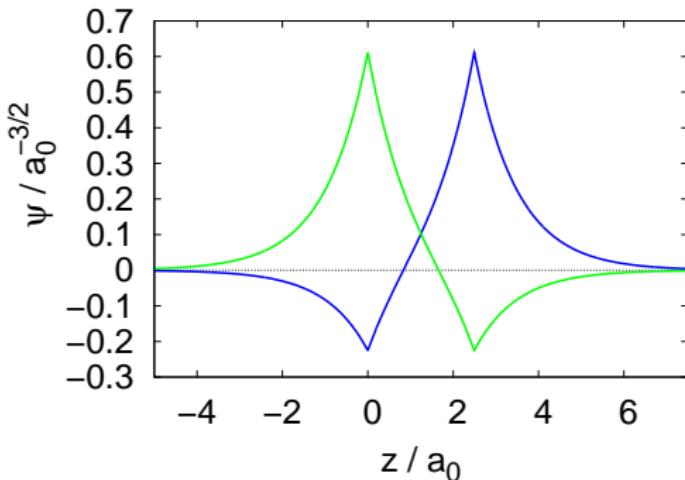
$$N_a = \sum_i S_{ii}^a$$

$$N_{aa} = \sum_{ij} (S_{ij}^a)^2$$

$$N_{ab} = \sum_{ij} S_{ij}^a S_{ij}^{b*}$$

- $Q = PS \equiv P'$ idempotente: $Q^2 = Q$: $\text{Tr}Q = \text{Tr}QQ = \dots = \text{Tr}Q^n = N$
- Partición en pares, tríos, ... de centros.
- $N = \sum_\mu Q_{\mu\mu} = \sum_{\mu\nu} Q_{\mu\nu} Q_{\nu\mu}$. $Q_{\mu\nu} = \sum_i c'_{i\mu} c'_{i\nu}^*$
- $N_a = \sum_{\mu \in a} Q_{\mu\mu} = \text{Tr}_a Q = \sum_{\mu \in a, \nu \in a} Q_{\mu\nu} Q_{\nu\mu} + \sum_{\mu \in a, \nu \notin a} Q_{\mu\nu} Q_{\nu\mu}$
- $N_a = \text{Tr}_{aa} Q^2 + \sum_{b \neq a} \text{Tr}_{ab} Q^2 = N_{aa} + \sum_{b \neq a} N_{ab}$

Enlace \equiv Solapamiento \equiv Deslocalización



Base (Orbitales atómicos)
ortogonalizada simétricamente
para la molécula H_2^+

- $N_{ab} \neq 0 \Leftrightarrow c'_{i\mu} c'_{i\nu} \neq 0$ en $a, b \Leftrightarrow$ electrones deslocalizados

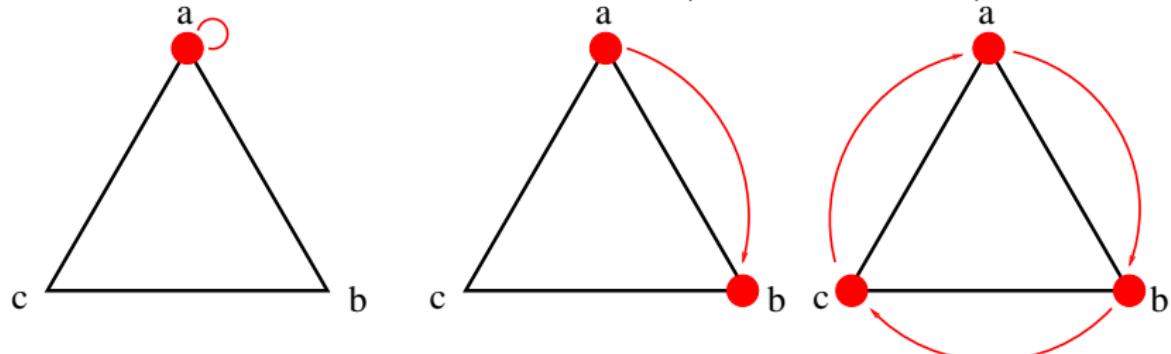
$$Q = \begin{pmatrix} 1/2 & 1/2 \\ 1/2 & 1/2 \end{pmatrix}. N_{aa} = Q_{11}Q_{11} = 1/4. N_{ab} = Q_{12}Q_{21} = 1/4.$$

- $2N_{ab} = \delta_{ab}$: Orden de enlace Wiberg-Mayer

Enlace ≡ Solapamiento ≡ Deslocalización

- Deslocalización multicéntrica en pie de igualdad.

- H_3^{2+} : $\phi = \frac{1}{\sqrt{3(1+2S)}}(1s_a + 1s_b + 1s_c)$ $Q = \begin{pmatrix} 1/3 & 1/3 & 1/3 \\ 1/3 & 1/3 & 1/3 \\ 1/3 & 1/3 & 1/3 \end{pmatrix}$



$$N_a = 1/3$$

$$N_{ab} = 1/3^2 = 1/9$$

$$N_{abc} = 2 \times 1/3^3 = 2/27$$

- Deslocalización (enlace) de tres centros.
- Importancia del número de canales de deslocalización.

Enlace ≡ Solapamiento ≡ Deslocalización

- Reconstrucción en el espacio real sencilla.
- Invariante ante transformaciones orbitales

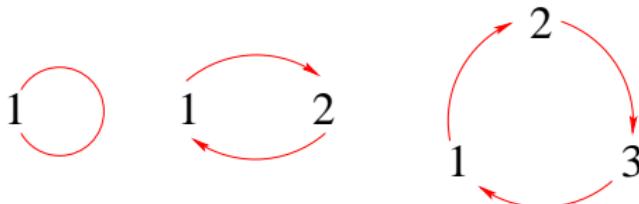
Espacio orbital	Espacio real
$N = \text{Tr}Q$	$N = \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \int \rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}) d\mathbf{r}$
$N_a = \text{Tr}_a Q$	$N_a = \int_a \rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}) d\mathbf{r}$
$N = \text{Tr}Q^2$	$N = \int \int \rho(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \rho(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$
$N_{aa} = \text{Tr}_{aa} Q^2$	$N_{aa} = \int_a \int_a \rho(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \rho(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$
$N_{ab} = \text{Tr}_{ab} Q^2$	$N_{ab} = \int_a \int_b \rho(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \rho(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$
$N = \text{Tr}_{aaa} Q^3$	$N = \int \int \int \rho(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \rho(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) \rho(\mathbf{r}_3, \mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3$
N_{aaa}	
N_{aab}	Multiplicidad de caminos: abc,acb
N_{abc}	

- Si usamos una partición exhaustiva del espacio real: $\int_a = \int_{\Omega_a}$
- Transición suave Mulliken ⇒ QCT

Generalizando ...

- Los productos de $\rho(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) = \rho(i, j)$ son cíclicos:

- $\rho(1, 1) \quad \rho(1, 2)\rho(2, 1) \quad \rho(1, 2)\rho(2, 3)\rho(3, 1)$



- Reconocibles en la expansión Fock-Dirac de $|\Psi^2|$.

- $\rho(1, 2)\rho(2, 1) = \rho(1)\rho(2) - \rho_2(1, 2)$ (1-Det)!
- $\rho_2(1, 2) = N(N - 1) \int \Psi^* \Psi d3 \dots dN$ RDM de segundo orden.
- $\rho(1) \equiv$ densidad, $\rho(1, 2) \equiv$ densidad de parejas (ordenadas)
- $\rho_2(1, 2) \neq \rho(1)\rho(2)$:
 - $\star \int d1d2 \rho_2 = N(N - 1), \int d1d2 \rho(1)\rho(2) = N^2$ (Fermi, Coulomb).
- $V_{ee} = \int d1d2 \rho_2/r_{12}, \quad V_C = \int d1d2 \rho(1)\rho(2)/r_{12}$
- $\rho(1)\rho(2) - \rho_2(1, 2) = \rho_2^{xc}(1, 2)$ (General)
- $\rho(1, 2)\rho(2, 3)\rho(3, 1) = \rho(1)\rho(2)\rho(3) - \frac{1}{2}\hat{S}\rho(1)\rho_2(2, 3) + \frac{1}{3}\rho_3(1, 2, 3)$

Generalizando ... Todo adquiere sentido.

- ¿Qué significado tiene $\rho_2^{xc}(1,2) = \rho(1)\rho(2) - \rho_2(1,2)$?

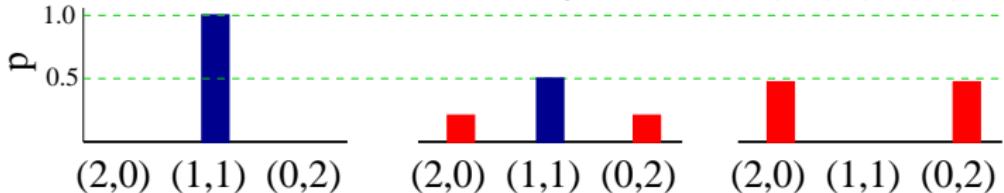
- ▶ $\int d1d2 \rho_2^{xc} = N = \int d1d2 (\rho(1)\rho(2) - \rho_2(1,2)) = N^2 - N(N-1)$
- ▶ Supongamos dos centros a y b .
- ▶ $\int \equiv \int_a \int_a + \int_a \int_b + \int_b \int_a + \int_b \int_b$

	ρ_2^{xc}	$\rho\rho$	ρ_2	$\rho\rho - \rho_2$
R^3	N	N^2	$N(N-1)$	N
aa	N_{aa}	$\langle N_a \rangle^2$	$\langle N_a(N_a - 1) \rangle$	$\langle N_a \rangle - \langle (N_a - \langle N_a \rangle)^2 \rangle$
bb	N_{bb}	$\langle N_b \rangle^2$	$\langle N_b(N_b - 1) \rangle$	$\langle N_b \rangle - \langle (N_b - \langle N_b \rangle)^2 \rangle$
ab	N_{ab}	$\langle N_a \rangle \langle N_b \rangle$	$\langle N_a N_b \rangle$	$-\langle (N_a - \langle N_a \rangle)(N_b - \langle N_b \rangle) \rangle$
ba	N_{ba}	$\langle N_b \rangle \langle N_a \rangle$	$\langle N_b N_a \rangle$	$-\langle (N_a - \langle N_a \rangle)(N_b - \langle N_b \rangle) \rangle$

- ▶ Recordemos que $N_a = N_{aa} + N_{ab}$
- ▶ $N_{aa} = N_a$ si la varianza de N_a se anula.
- ▶ $N_{ab} = 0$ si la covarianza de N_a y N_b se anula.
- ▶ Generalizable! $N_{abc} \equiv \langle (N_a - \langle N_a \rangle)(N_b - \langle N_b \rangle)(N_c - \langle N_c \rangle) \rangle$
- ▶ Hay enlace químico si hay fluctuación de N
- ▶ Entre dos centros → bicéntrico. Entre muchos → multicéntrico

Generalizando ... Todo adquiere sentido.

- Si no nos limitamos al modelo orbital (1Det):
 - ▶ Todo permanece !
 - ▶ ρ_2^{xc} ya no es $\rho(1,2)\rho(2,1)$:
 - ★ Sus propiedades permanecen.
 - ★ Incluye correlación electrónica.
 - ★ Q , Mulliken, simplificación de una teoría superior
 - ▶ Las magnitudes de orden n que integran a N son extensivas:
 - ★ Cumulantes
 - ★ Generadores de las fluctuaciones (de orden n) de las poblaciones electrónicas asociadas a centros.
 - ★ Invariantes ante transformaciones orbitales cualesquiera
- Papel de la función de distribución del número de electrones (EDF)
 - ▶ H_2 : dos centros, dos electrones. Tres posibilidades $(2,0), (1,1), (0,2)$



Funciones de Distribución (EDF)

Estadística de la población electrónica

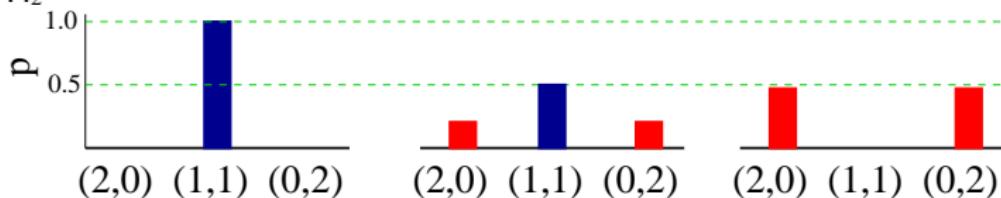
- Nuevas magnitudes probabilísticas: $p(n_a, n_b, \dots, n_m)$
 - ▶ Establecen la probabilidad de una distribución de e^- en centros.
 - ▶ $p(n_a, n_b, \dots, n_m) = \frac{N!}{n_a! n_b! \dots n_m!} \int_a d1 \int_a d2 \dots \int dN \Psi^*(1, \dots, N) \Psi(1, \dots, N)$
 - ▶ Determinan valores esperados con poblaciones \Rightarrow magnitudes de enlace.

$$\star N_a = \sum_{n_a} n_a p(n_a)$$

$$\star N_{aa} = N_a - \sum_{n_a} (n_a - N_a)^2 p(n_a)$$

$$\star N_{ab} = - \sum_{n_a, n_b} (n_a - N_a)(n_b - N_b) p(n_a, n_b)$$

▶ H_2



$$N_a = N_{aa} = 1, N_{ab} = 0 \quad N_a = 1, N_{aa} = N_{ab} = 0.5 \quad N_a = 1, N_{aa} = 0, N_{ab} = 1$$

Funciones de Distribución (EDF)

Estadística de la población electrónica

- Las EDFs para 1Dets son fáciles de obtener: ($S_{ij}^a \equiv \sum_{\mu \in a} c'_{i\mu} c'^*_{j\mu}$)

$$p(n_a, n_b, \dots, n_m) = \sum_{\text{perm}} \begin{vmatrix} S_{11}^a & S_{12}^a & \dots & S_{1N}^m \\ S_{21}^a & S_{22}^a & \dots & S_{2N}^m \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ S_{1N}^a & S_{1N}^a & \dots & S_{NN}^m \end{vmatrix}$$

- Modelo simplificado H_2 : $\Psi = |\phi\alpha\phi\beta|, \phi = (1s_a + 1s_b)/\sqrt{2}$

$$p(2,0) = \begin{vmatrix} 1/2 & 0 \\ 0 & 1/2 \end{vmatrix} = 1/4, p(1,1) = \begin{vmatrix} 1/2 & 0 \\ 0 & 1/2 \end{vmatrix} \times 2 = 1/2, p(0,2) = 1/4$$



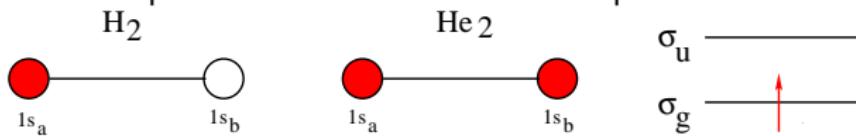
Pauli en acción

- ¿Cómo aparece el diagrama clásico de órdenes de enlace?

- ▶ He₂: $|\sigma_g \alpha \sigma_g \beta \sigma_u \alpha \sigma_u \beta|$, $\sigma_g \equiv (1s_a + 1s_b)/\sqrt{2}$, $\sigma_u \equiv (1s_a - 1s_b)/\sqrt{2}$
- ▶ α 's y β 's independientes: p^α , procedente de $\sigma_g \alpha \sigma_u \alpha$.

$$p^\alpha(2,0) = \begin{vmatrix} 1/2 & 1/2 \\ 1/2 & 1/2 \end{vmatrix} = 0 = p^\alpha(0,2), \quad p^\alpha(1,1) = 2 \begin{vmatrix} 1/2 & -1/2 \\ 1/2 & 1/2 \end{vmatrix} = 1$$

- ▶ No encontramos dos electrones α en a ó b . No hay deslocalización.
- ▶ Idéntico con los β : EDF monocomponente, $\delta = 0$.
- ▶ Otra interpretación: dos electrones α no pueden describirse con $1s_a$.



- ▶ Regla de Aufbau que sustituye el concepto de orbital enlazante o antienlazante: $1s_a, 1s_b$ lleno $\equiv \delta = 0$
 - ★ funciones ocupadas \Rightarrow electrones localizados.
- ▶ Si $S \neq 0$, deslocalización muy pequeña, $\delta \approx 0$.

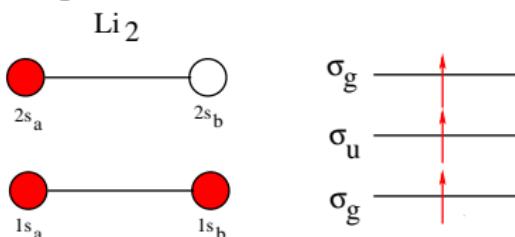
Pauli en acción

- Li₂: $|1\sigma_g 1\bar{\sigma}_g 1\sigma_u 1\bar{\sigma}_u 2\sigma_g 2\bar{\sigma}_g|$

$$1\sigma_{g,u} \equiv (1s_a \pm 1s_b)/\sqrt{2}, 2\sigma_g \equiv (2s_a + 2s_b)/\sqrt{2}.$$

$$p^\alpha(3,0) = \begin{vmatrix} a & a & a \\ 1/2 & 1/2 & 0 \\ 1/2 & 1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1/2 \\ \hline 1\sigma_g & 1\sigma_u & 2\sigma_g \end{vmatrix} = 0, \quad p^\alpha(2,1) = 2 \begin{vmatrix} a & b & a \\ 1/2 & -1/2 & 0 \\ 1/2 & 1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1/2 \\ \hline 1\sigma_g & 1\sigma_u & 2\sigma_g \end{vmatrix} = 1/2$$

- Sobreviven $p(2,1) = p(1,2)$: Dos e^- localizados.
- Un e^- como en el H₂: $\delta = 1$.

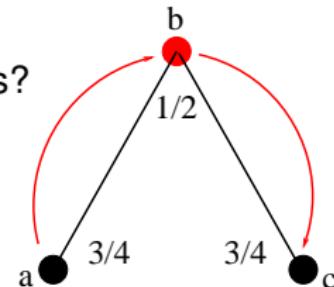
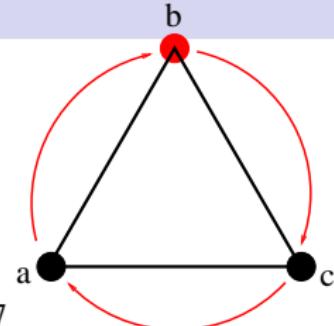


- Electrones localizados, deslocalizados.

Enlaces multicéntricos

Una generalización inmediata

- (3c,2e): H_3^+ , $\Psi = |\phi\bar{\phi}|$, $\phi \equiv (1s_a + 1s_b + 1s_c)/\sqrt{3}$
- Equivalentemente, bloque π de C_3H_3^+ , con $s \rightarrow p$.
 - ▶ $p^\alpha(1,0,0) = p^\alpha(0,1,0) = p^\alpha(0,0,1) = 1/3$.
 - ▶ $\delta = -2\text{cov}(n_a, n_b) = 2/9$, $\delta^3 = 3\text{cov}_3(n_a, n_b, n_c) = 6/27$
- (3c,4e), Pimentel: C_3H_5^- , F_3^- , $\Psi = |\phi_1\bar{\phi}_1\phi_2\bar{\phi}_2|$
 - ▶ $\phi_1 \equiv (a + \sqrt{2}b + c)/2$, $\phi_2 \equiv (a - c)/\sqrt{2}$
 - ▶ $p^\alpha(1,0,1) = 1/2$, $p^\alpha(1,1,0) = p^\alpha(0,1,1) = 1/4$
 - ▶ $\delta = 1/4, 1/2, 1/2$, $\delta^3 = -6/32$
- ¿Qué distingue ambas deslocalizaciones tricéntricas?
 - ▶ El tipo de fluctuación.
 - ★ $+- \Rightarrow \delta^2 > 0$
 - ★ $++ \Rightarrow \delta^2 < 0$
 - ★ $+- - \Rightarrow \delta^3 > 0$
 - ★ $+- + \Rightarrow \delta^3 < 0$

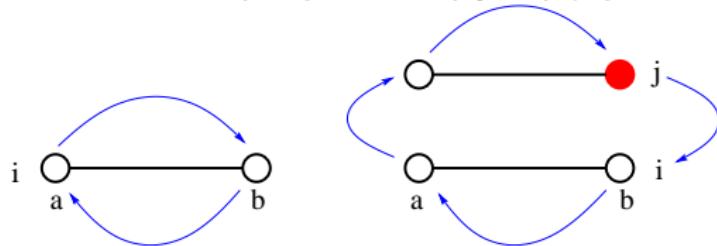


Clasificación del tipo de enlace

- Los órdenes de enlace son trazas de productos de matrices S^a

- ▶ $\delta_{ab}^2 \equiv \text{Tr}S^a S^b = \sum_{ij} S_{ij}^a S_{ji}^b$
- ▶ $\delta_{abc}^3 \equiv \text{Tr}S^a S^b S^c = \sum_{ijk} S_{ij}^a S_{jk}^b S_{ki}^c$

- Pueden clasificarse según el tipo de productos de S
- Bicéntricos: I ($i = j$, directo) y II ($i \neq j$, indirecto biorbital)



- Tricéntricos: I ($i = j = k$, directo), II ($i = j \neq k$, ind. biorbital), III ($i \neq j \neq k$, ind. triorbital)
 - ▶ (3c,2e): Fundamentalmente I.
 - ▶ (3c,4e): Fundamentalmente II.

Legoquímica

Cómo construir una molécula por bloques enlazantes

- Una molécula está compuesta por conjuntos de electrones quasi-independientes:
 - ▶ Electrones localizados (cores, pares solitarios): p_1
 - ▶ Enlaces bicéntricos : p_2
 - ▶ Enlaces multicéntricos : p_n
- la EDF es el producto directo de todas estas componentes: $p \equiv \bigotimes_i p^i$
- Aproximación excelente en la mayoría de los casos: H_2O ($\text{H}_a\text{-O}_b\text{-H}_c$)
 - ▶ Dos enlaces bicéntricos (dos $e^- \alpha, \beta$): ¿tres funciones?
 - ★ Imposible: p de dos $e^- \alpha$ en O nula con una sola primitiva centrada en O.
 - ★ necesitamos dos funciones equivalentes (ortogonales) en O, b, b'
 - ★ $\phi_1 = \lambda a + \mu b, \phi_2 = \lambda c + \mu b'$
 - ★ $p_2^1(a, b)^\alpha: p(1, 0) = \lambda^2, p(0, 1) = \mu^2.$
 - ★ $p_2^2(c, b)^\alpha: p(1, 0) = \lambda^2, p(0, 1) = \mu^2.$
 - ★ $p_4(a, b, c)^\alpha = p_2^1(a, b)^\alpha \otimes p_2^2(c, b)^\alpha$
 - ★ $p_4(1, 1, 0) = p_4(0, 1, 1) = \lambda^2 \mu^2, p_4(0, 2, 0) = \mu^4, p_4(1, 0, 1) = \lambda^4.$
 - ▶ Fácil comprobar que $\delta_{ac} = \delta^3 = 0$.
- Análisis inverso. De $\Psi \Rightarrow \bigotimes_i p^i$



Orbitales naturales adaptativos

- Las densidades cumulantes satisfacen recurrencias:

$$\int d\mathbf{i} \rho_c^i(1, 2, \dots, i) = \rho_c^{i-1}(1, 2, \dots, i-1)$$

- Integrando a un centro, definimos densidades proyectadas:

$$\int_a d\mathbf{2} \rho_{xc}(1, 2) = \rho_a(1).$$

- ▶ $\int d\mathbf{1} \rho_a(1) = N_a$.
- ▶ $\sum_a \rho_a = \rho \Rightarrow$ Partición atómica de la densidad.
- ▶ $\int_a d\mathbf{1} \rho_a(1) = N_{aa}$. $\int_b d\mathbf{1} \rho_a(1) = N_{ab}$
- ▶ $\rho_a(1) = \sum_{ij} \phi_i^*(1) A_{ij}^a \phi_j(1) = \boldsymbol{\phi}^t \mathbf{A}^a \boldsymbol{\phi} \Rightarrow$ diagonalizando $\mathbf{A}^a \Rightarrow \rho_a = \sum_i n_i^a |\eta_i^1|^2$
- ▶ $\sum_i n_i^a = N_a$. Orbitales naturales del centro a .
- ▶ Para 1Dets $\mathbf{A}^a = S^a$.
- ▶ Orbitales moleculares que contribuyen a la población de a

- Similar para ρ_c^3 .

- ▶ $\int_a \int_b d\mathbf{2} d\mathbf{3} \rho_c^3(1, 2, 3) = \rho_{ab}(1)$: Partición de parejas de ρ . $\int d\mathbf{1} \rho_{ab}(1) = N_{ab}$
- ▶ $\rho_{ab} = \boldsymbol{\phi}^t \mathbf{A}^{ab} \boldsymbol{\phi} = \sum_i n_i^{ab} |\eta_i^2|^2$
- ▶ $\sum_i n_i^{ab} = N_{ab}$. Para 1Dets $\mathbf{A}^{ab} = S^a S^b$.
- ▶ Orbitales moleculares que contribuyen al enlace (bicéntrico) de a y b

orbitales naturales adaptativos

Ejemplos

- Li₂: $|1\sigma_g 1\bar{\sigma}_g 1\sigma_u 1\bar{\sigma}_u 2\sigma_g 2\bar{\sigma}_g|$
 $1\sigma_{g,u} \equiv (1s_a \pm 1s_b)/\sqrt{2}$, $2\sigma_g \equiv (2s_a + 2s_b)/\sqrt{2}$.

$$S^{\alpha,a} = \begin{vmatrix} 1/2 & 1/2 & 0 \\ 1/2 & 1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1/2 \\ \hline 1\sigma_g & 1\sigma_u & 2\sigma_g \end{vmatrix}, \quad S^{\alpha,b} = \begin{vmatrix} 1/2 & -1/2 & 0 \\ -1/2 & 1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1/2 \\ \hline 1\sigma_g & 1\sigma_u & 2\sigma_g \end{vmatrix}$$

- Diagonalizando S^a : $n = (1, 0, 1/2)$, $\eta = (1s_a, 1s_b, 2\sigma_g)$

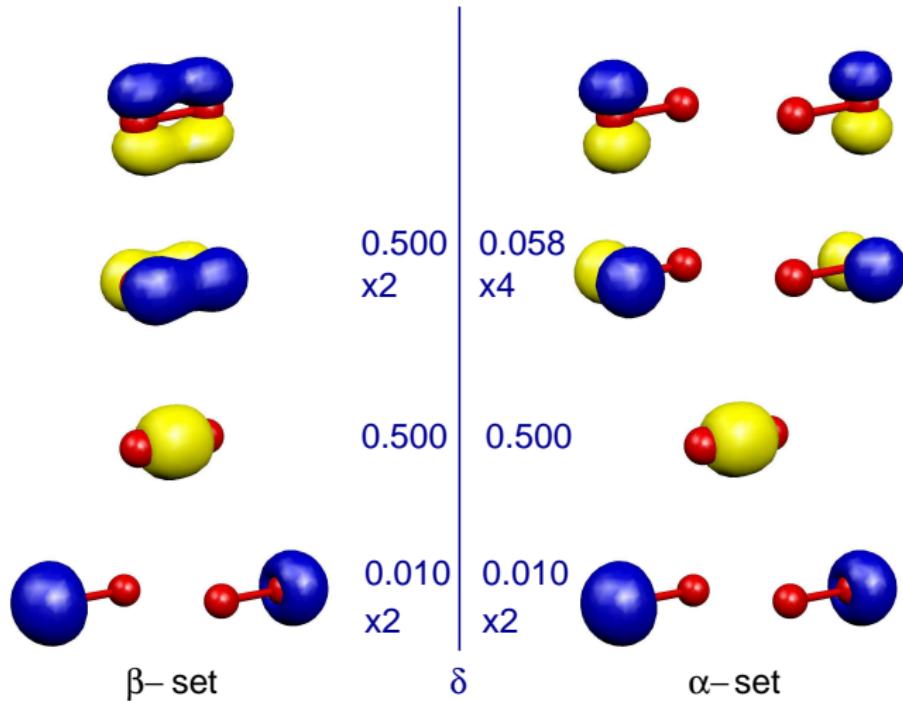
$$S^{\alpha,a} S^{\alpha,b} = \begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1/4 \\ \hline 1\sigma_g & 1\sigma_u & 2\sigma_g \end{vmatrix}$$

- Diagonalizando $S^a S^b$ $n = (0, 0, 1/4)$, $\eta_3 = 2\sigma_g$.

orbitales naturales adaptativos

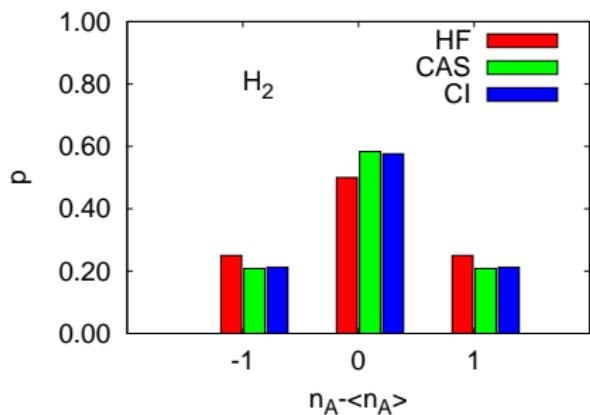
Ejemplos

O₂ Hartree-Fock. Resultados QCT

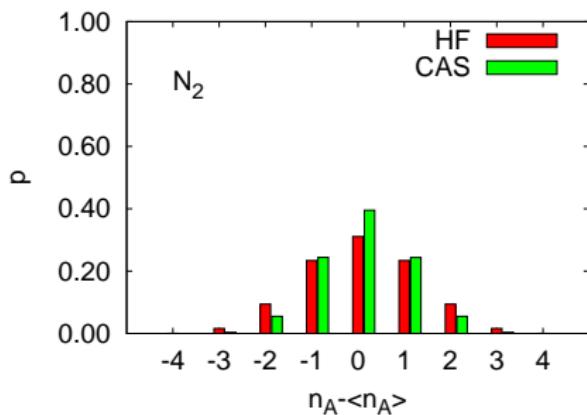


El papel de la correlación electrónica

- Pauli (correlación de Fermi) localiza electrones del mismo espín.
- La correlación de Coulomb localiza electrones de espín opuesto.
 - ▶ Extingue fluctuaciones



$$\delta(\text{corr}) \approx 0.85$$



$$\delta(\text{corr}) \approx 1.99$$

Resumen, Perspectivas, Bibliografía

- Se puede realizar una transición simple desde un modelo OM hacia otro QCT.
 - ▶ Rigurosa
 - ▶ Constructiva
 - ▶ Utilizando intuiciones químicas
- Con enormes terrenos inexplorados.
- Una vez instalados en QCT
 - ▶ Conexiones energéticas simples (IQA)
- Bibliografía sucinta
 - ▶ *J. Chem. Theory Comput.* **1**, 1096 (2005); *J. Comput. Chem.* **28**, 161 (2007);
 - ▶ *J. Phys. Chem. A* **111**, 1084 (2007); *Faraday Discuss.* **135**, 423 (2007);
 - ▶ *J. Chem. Phys.* **126**, 094102 (2007); *Phys. Chem. Chem. Phys.* **9**, 1087 (2007); *J. Chem. Phys.* **127**, 144103 (2007);
 - ▶ *J. Chem. Phys.* **131**, 124125 (2009).

