

00382
1
2^o J.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE CIENCIAS
División de Estudios de Posgrado

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

ESTUDIO TEORICO DE LA ACTIVACION
DE METANO POR ATOMOS EXCITADOS
DE COBRE (²S, ²D Y ²P) Y ZINC (¹S, ¹P Y ³P)

T E S I S

Que para obtener el grado Academico de
Doctor en Ciencias
(F I S I C A)

Presenta:

Sidonio Castillo Animas



MEXICO, D. F.

1992

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

Indice

Capítulo I

Introducción

Capítulo II

Método de Cálculo

- II.1 Introducción
- II.2 Aproximación de Born-Oppenheimer
- II.3 Método de Hartree-Fock
 - II.3.1 Orbitales Espaciales y Espín Orbitales
 - II.3.2 Determinantes de Slater
 - II.3.3 Ecuaciones de Hartree-Fock
 - II.3.4 Interpretación Física de las Ecuaciones de Hartree-Fock
 - II.3.5 Energía de Correlación Electrónica
- II.4 Método de Interacción de Configuraciones
 - II.4.1 Cálculo de la Energía de Correlación mediante el Método Variacional
 - II.4.2 Teoría de Perturbaciones de Muchos Cuerpos.
 - II.4.3 Teoría de Perturbaciones de Möller-Plesset
 - II.4.4 El Método CIPSI
- II.5 Pseudopotenciales Atómicos
- II.6 Bibliografía

Capítulo III

Estudios Experimentales y Teóricos Previos sobre la Activación de Metano por Cobre Fotoexcitado

- III.1 Introducción
- III.2 "Activación de Metano por Átomos de Cobre Fotoexcitados y la Fotoquímica del Metilhidruro de Cobre en Matrices Sólidas de Metano". J.M. Parnis, S.A. Mitchell, J. García-Prieto y G.A. Ozin; J. Am. Chem. Soc., 1985, 107, 8169-8178.
 - III.2.1 Fotólisis Primaria en el Intervalo de 305-320 nm.
 - III.2.2 Estudios de Resonancia de Espín Electrónico (EPR)
 - III.2.3 Estudios del Calentamiento de una Matriz de Metano que contiene los Productos de la Fotólisis Inducida por Átomos Excitados de Cobre
 - III.2.4 Fotólisis Secundaria a 350 nm
 - III.2.5 Simulación del Comportamiento Fotoquímico EPR
 - III.2.6 Estructura del Metilhidruro de Cobre

- III.3 "Fotoquímica de Átomos de Metales de Transición: Reacciones con Hidrógeno Molecular y Metano en Matrices a Bajas Temperaturas". G. A. Ozin, J.G. McCaffrey y J.M. Parnis; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1986, 25, 1072-1085.
- III.3.1 Estructura del Entorno de Cobre en la Matriz de Metano.
- III.3.2 Fotoinserción contra Fotodimerización
- III.3.3 Fragmentación de CH_3CuH en la Reacción Matricial $\text{Cu}(^2\text{P})/\text{CH}_4$
- III.4 Artículo: "Fotoquímica de Metilhidruro de Cobre, CH_3CuH : Dependencia de la longitud de onda de la distribución de productos". J.M. Parnis y G.A. Ozin; *J. Phys. Chem.* 1989, 93, 4023-4029.
- III.4.1 Fotoquímica de Metilhidruro de Cobre
- III.4.1.1 Esquemas de las Posibles Rutas que Determinan la Fotoquímica del Metilhidruro de Cobre
- III.4.2 Comparación con la Interacción Cobre-Hidrógeno Molecular
- III.5 "Estructura y Enlaces de CH_3CuH ". R.A. Poirier, G.A. Ozin, D.F. McIntosh, I.G. Csizmadia y R. Daudel; *Chem. Phys. Lett.*, 1983, 101, 3, 221-228.
- III.6 "Un Estudio Ab Initio Orbital Molecular de la Estructura y Frecuencias Vibracionales de Metilhidruro de Cobre, CH_3CuH ". G.E. Quelch y I.H. Hillier; *Chem. Phys.*, 1988, 121, 183-187.
- III.6.1 Enlaces y Estructuras de CH_3CuH
- III.6.2 Frecuencias de Vibración de CH_3CuH
- III.7 Bibliografía

Capítulo IV

Estudio MRCI-MP2 de la Activación de Metano por Átomos de Cobre Fotoexcitado

- IV.1 Introducción
- IV.2 Método de Cálculo Utilizado
- IV.3 Resultados Encontrados y Discusión
- IV.3.1 Estructura Molecular del Metilhidruro de Cobre
- IV.3.2 Estructura Molecular del Hidruro de Cobre (CuH)
- IV.3.3 Estructura Molecular del MetilCobre (CuCH_3)
- IV.3.4 Diagrama de Energías de los Sistemas Moleculares que Participan en la Interacción Cobre-Metano
- IV.3.5 Inserción de Cobre en el Enlace C-H de Metano
- IV.3.6 Rutas de Reacción de la Interacción Cobre-Metano
- IV.3.6.1 Canales de Entrada

- IV.3.6.2 Canales de Salida
- IV.3.7 Estudios del Calentamiento de una Matriz de Metano que contiene los Productos de la Fotólisis Inducida por Átomos Excitados de Cobre
- IV.3.8 Fotoexcitación Secundaria y Fotoquímica del CH_3CuH
- IV.4 Conclusiones
- IV.5 Bibliografía

Capítulo V

Estudio MCSCF-MRCI-MP2 de la Activación de Metano por Átomos de Zinc Fotoexcitado

- V.1 Resumen
- V.2 Introducción
- V.3 Método de Cálculo
- V.4 Enlace y Estructura de la molécula de HZnCH_3
- V.5 Enlace y Estructura de la molécula de ZnCH_3
- V.6 Enlace y Estructura de la Molécula de ZnH
- V.7 Resultados y Discusión
- V.8 Conclusiones
- V.9 Bibliografía

Capítulo VI

Conclusiones Generales

Apéndices

Publicaciones

Apéndice I

"A Theoretical Study of Photochemistry of Methylcopper Hydride. Activation of Carbon-Hydrogen Bond". S. Castillo, E. Poulain and O. Novaro; Int. J. Quant. Chem., 1989, 23, 509-520.

Apéndice II

"A Theoretical Study of Photochemistry of Methylcopper Hydride: II. Formation and Stability of HCuCH_3 Intermediate Complex". S. Castillo, E. Poulain and O. Novaro; Int. Quant. Chem., 1991, 25, 577-585.

Apéndice III

"MCSCF + MRCI Study of the Activation of Methane by Photoexcited Zn Atoms". S. Castillo, E. Poulain, D. Díaz, A. Ramírez-Solis and O. Novaro; enviado para su publicación a J. Phys. Chem.

Theoretical Studies of the Activation of Methane by the Excited states of Copper (2S , 2D and 2P) and Zinc (1S , 1P and 3P)

The first theoretical study of the activation of the C-H bond of the methane molecule by photoexcited copper and zinc atoms is presented. These studies are done using quantum chemical calculations of the reaction paths driving these activation reactions. The method used is an ab initio self consistent Hartree-Fock plus correlations effects taken into account through multireference configuration interaction calculations.

From these studies we show that the copper-methane reaction take place only after a previous excitation of the copper atoms from the ground state $Cu(^2S)$ to the $Cu(^2P)$ excited state in order to activate the C-H bond of the methane. The mechanism of the reaction is as follows: the copper atoms reach the excited state 2P , then following the A' pathway get an avoided crossing with the A' pathways correlated with the $Cu(^2D) + CH_4$ fragments. Now, by means of a non adiabatic transition the system falls down to the lower curve which acquires an attractive character afterwards the avoided crossing, then the system passes through another non adiabatic transition to a new curve getting the CH_3CuH intermediate ground state product, from where the system reaches the final products $CuH + CH_3$ or $H + CuCH_3$, without any important barriers.

It is found that the C-H bond in methane is not spontaneously activated by the fundamental $^2S(3d^{10}4s^1)$ state of the copper atom. This is a consequence of the presence of a high potential energy barrier between the initial $Cu + CH_4$ fragments and the CH_3CuH intermediate molecule. The CH_3CuH formation after a fotoexcitation of the copper atoms from the ground state to the $^2P(3d^{10}4p^1)$ excited state, on a methane solid matrix at very low temperature (12K), can be explained by the presence of this barrier and the lacking of any others energy potential barriers between the intermediate molecule and the final products.

There is a very good consistency between the obtained mechanism of our study and the experimental observations that show the

necessity of two photoexcitation processes (a primary and a secondary photoexcitation) in the formation of CuH, CH₃, H and CuCH₃.

The results of the Zn + CH₄ reaction also show that the formation of the intermediate molecule CH₃ZnH is a consequence of a previous excitation from the zinc ground state Zn(¹S) to the Zn(¹P) excited state. The reaction mechanism is as follows: from the Zn(¹P) + CH₄ fragments the system goes through the connected A' pathway, then the system found an avoided crossing with the curve correlated with the Zn(¹S) + CH₄ initial reactants, by means of a non adiabatic transition the system takes this pathway, goes down and gets the intermediate product CH₃ZnH, finally the system breaks down to the products ZnH + CH₃ or H + ZnCH₃.

In this case, we also get consistency between the obtained mechanism and the observations carried out for photoexcitation of zinc atoms from the ¹S basal state to the ¹P excited state on a methane matrix, even though the experimental information is scarce our theoretical results, in this case, are able to predict possible experiments.

Estudio Teórico de la Activación de Metano por Átomos Excitados de Cobre (2S , 2D y 2P) y Zinc (1S , 1P y 3P)

Se presenta el primer estudio teórico realizado sobre la activación del enlace C-H de la molécula de metano por átomos fotoexcitados de cobre y zinc. El estudio se lleva a cabo mediante cálculos de las rutas de reacción que gobiernan dichas activaciones. Las rutas de reacción se obtuvieron con cálculos ab initio Hartree-Fock autoconsistentes a los que se les agrega efectos de correlación electrónica a través de interacción de configuraciones multi-referenciales.

Los resultados encontrados en el estudio de la interacción Cu-CH₄ muestran la necesidad de una previa excitación de los átomos de cobre del estado 2S al 2P para llevar a cabo la activación del enlace C-H de la molécula de metano. El mecanismo de reacción de la activación es siguiente: el átomo de cobre toma la ruta atractiva A' que correlaciona con Cu(2P) + CH₄, hasta que en la región de cruce evitado con las curvas A' provenientes del Cu(2D) + CH₄, el sistema formado pasa a través de una transición no adiabática a la curva más baja de ellas, curva que adquiere carácter atractivo después del cruce evitado, el sistema continúa en su descenso por esta curva hasta que, mediante una nueva transición no adiabática, pasa a la curva que conecta con CH₃CuH en estado fundamental, de donde el sistema finalmente rompe hacia los productos CuH + CH₃ ó hacia H + CuCH₃.

El átomo de cobre en estado fundamental $^2S(3d^{10}4s^1)$ no activa espontáneamente al enlace C-H de la molécula de metano. Esto se debe a la existencia de una barrera de potencial alta entre Cu($^2S;3d^{10}4s^1$) + CH₄ y la molécula de CH₃CuH en estado fundamental. La altura de esta barrera junto con la ausencia de barreras de potencial entre la molécula de CH₃CuH y los productos CuH + CH₃ y CuCH₃ + H respectivamente permiten explicar la formación observada de CH₃CuH en la fotoexcitación de átomos de cobre del estado 2S al estado $^2P(3d^{10}4p^1)$ depositados en una matriz sólida de metano a muy baja temperatura (12K).

El mecanismo obtenido es consistente con la observación de dos

fotoexcitaciones (una fotoexcitación primaria y después una secundaria) para llegar a obtener CuH , CH_3 , H y CuCH_3 .

Los resultados de la interacción Zn-CH_4 muestran que la formación de la molécula CH_3ZnH es consecuencia de una previa excitación del estado fundamental $\text{Zn } ({}^1\text{S})$ al $\text{Zn } ({}^1\text{P})$. El mecanismo de reacción es el siguiente: inicialmente el sistema sigue la ruta atractiva A' que viene del Zn estado $({}^1\text{P}) + \text{CH}_4$, hasta que en la región de cruce con la curva A' que correlaciona con $\text{Zn } ({}^1\text{S}) + \text{CH}_4$, el sistema formado, pasa a través de una transición no adiabática a esta última curva; curva que adquiere carácter atractivo sólo después del cruce evitado; descendiendo por ella se alcanza al CH_3ZnH en estado fundamental, de donde el sistema finalmente rompe hacia los productos $\text{ZnH} + \text{CH}_3$ ó hacia $\text{H} + \text{ZnCH}_3$.

El mecanismo de reacción obtenido es consistente con las observaciones que se han llevado a cabo sobre fotoexcitaciones de átomos de zinc del estado ${}^1\text{S}$ al estado ${}^1\text{P}$ depositados en una matriz de metano.

Capítulo I

Introducción

El metano (CH_4) es el principal componente del gas natural y el mayor producto de la descomposición de la materia orgánica. Es conocido su empleo como combustible. La molécula de metano es muy estable, su enlace C-H es difícil de activar (se requieren 105 Kcal/mol para romperlo), sin embargo, la posibilidad de hacer económicamente factible su activación para obtener radicales metil (CH_3) e hidrógeno ha sido largamente esperada ya que son productos muy valiosos. En nuestro país, una de las mayores fuentes de metano es el gas natural que acompaña al aceite extraído de los pozos en los yacimientos petrolíferos; este gas en su mayor parte es quemado por varias razones (entre las principales se encuentran razones de seguridad, problemas de almacenamiento, falta de transporte, dificultad de conversión a productos de alto valor agregado y a un alto contenido de impurezas). Uno de los grandes retos es cómo hacer económicamente factible la transformación de metano a otros hidrocarburos; por mencionar un ejemplo, su conversión a etano conduciría a obtener etileno, que es la materia prima de muchos procesos empleados en la industria petroquímica.

Es necesario encontrar procesos catalíticos eficientes que permitan el aprovechamiento del metano para la obtención de productos valiosos. A esto se debe que exista gran interés tecnológico por estudiar la interacción metal-metano.

El presente trabajo fue motivado por los estudios experimentales llevados a cabo sobre la fotólisis inducida por la excitación de átomos metálicos en una matriz de metano a bajas temperaturas. En particular sobre la fotoexcitación de átomos de cobre y zinc, dichos estudios estuvieron enfocados al estudio del aprovechamiento del metano por métodos no convencionales, como es la fotoquímica. Los experimentos muestran que cuando se activa el enlace C-H del metano por átomos metálicos fotoexcitados depositados en una matriz a bajas temperaturas, el proceso ocurre solo con radiación de longitudes de onda en las que previamente se conoce que el átomo

libre las absorbe y le permiten realizar una transición a un estado excitado. Las temperaturas muy bajas a las que es sometida la matriz fijan la posición y reducen los movimientos internos de las moléculas de metano que la forman, permitiendo el contacto directo de los enlaces C-H con los átomos metálicos depositados.

Los estudios fotoquímicos sobre la interacción metal-alcanos han atraído la atención de los investigadores durante mucho tiempo. Es de mencionar que en 1985 el trabajo titulado "Activation of Methane by Photoexcited Copper Atoms and Photochemistry of Methylcopper Hydride in Solid Methane Matrices", desarrollado en los laboratorios Lash Miller de la Universidad de Toronto en Canadá por el grupo de G.A. Ozin, fue considerado en el análisis de publicaciones del Institute for Scientific Information (Current Contents) como el trabajo más importante de ese año.

El estudio del rompimiento del enlace C-H de hidrocarburos saturados en sitios metálicos de complejos moleculares, como en agregados metálicos soportados y en superficies metálicas es importante en las reacciones de la química organometálica, de la catálisis homogénea y heterogénea y de la química de superficies. El entendimiento de los mecanismos de reacción y la determinación de los factores electrónicos y geométricos que gobiernan la activación de los enlaces C-H en sitios metálicos presentan aún cuestiones por resolver como son: la participación de los estados electrónicos de reactantes, productos intermedios, y productos finales; la existencia de barreras de activación; la interacción de los orbitales σ y σ^* del C-H con los orbitales del metal, la ocupación dsp y la naturaleza de los sitio metálicos, los mecanismos de transferencia de carga; las características geométricas de los complejos formados, entre otras.

La complejidad de los sistemas organometálicos, de los agregados y de las superficies metálicas, dificulta la determinación de los mecanismo fundamentales que gobiernan sus interacciones con hidrocarburos. En esta situación uno se plantea estudiar la interacción de un sólo átomo metálico con una molécula de hidrocarburo, como un modelo para entender las condiciones que requiere el centro metálico en dichas activaciones. Así, el objetivo central de esta tesis es estudiar la interacción de los

diferentes estados de los átomos de cobre y zinc con la molécula de metano, con el propósito encontrar el papel que desempeña la ocupación dsp del metal en las interacciones con metano.

Los alcances de la tesis son:

- Determinar el mecanismo de reacción que involucra a los tres estados más bajos del átomo de cobre (2S , 2D y 2P) en el proceso de la activación del enlace C-H de la molécula de metano.
- Determinar las rutas de reacción que gobiernan la interacción de los tres estados más bajos del átomo de zinc (1S , 3P y 1P) con la molécula de metano.

Los cálculos realizados para determinar los caminos de reacción que gobiernan la activación del enlace C-H por átomos de cobre y zinc, incluyen los valores de energía de las barreras de activación que separan a los reactantes de sus productos: se presentan diagramas de energías relativas de los sistemas que participan en la interacción, lo que permite establecer la termodinámica de los diferentes caminos; también se realizaron los estudios de geometrías y configuración electrónica de los estados fundamentales y de los estados excitados.

El estudio realizado permite explicar los resultados experimentales que se encuentran en la literatura sobre la fotólisis inducida por fotoexcitación de átomos de cobre y zinc depositados en una matriz sólida de metano.

Los cálculos que se llevaron a cabo para efectuar este trabajo son del tipo ab initio Hartree-Fock (HF) autoconsistentes (SCF) que incluyen además energía de correlación electrónica. Con el propósito de reducir el tiempo de los cálculos pero sin perder precisión, se utilizaron pseudopotenciales para representar las contribuciones carozo-carozo y carozo-valencia en el potencial atómico. La energía de correlación se toma en cuenta mediante el cálculo de la interacción de configuraciones multirreferenciales variacionales y perturbativas a segundo orden.

El contenido de la tesis se desglosa a continuación.

El capítulo I es la presente introducción.

En el capítulo II se desarrolla la teoría en la cual se sustentan los métodos de cálculo empleados y consta básicamente de cuatro partes:

- Método de Hartree-Fock.
- Método de Interacción de Configuraciones (IC).
- Método CIPSI (Configuration Interaction by Perturbation with Multiconfigurational Zero-Order Wavefunction Selected by Iterative Process).
- Pseudopotenciales Atómicos.

En el desarrollo del método de Hartree-Fock se llega a establecer las ecuaciones integrodiferenciales acopladas que satisfacen los orbitales moleculares. Se presenta el tratamiento matricial propuesto por C.C.J. Roothaan para resolver dichas ecuaciones y que conduce al problema de valores propios, haciéndose énfasis en la naturaleza de modelo de partícula independiente en este método.

El método de Interacción de Configuraciones se propone como una corrección a la energía de Hartree-Fock para tratar la falta de correlación electrónica que presenta este último método. Es sabido que no es posible llevar a cabo cálculos de interacción de configuraciones (IC) completos para moléculas complejas, por lo que se hace necesario trabajar con IC truncados. Con el propósito de evitar errores que dependan de este truncamiento, se incluyen cálculos de IC perturbativos, es decir: se usa una función de onda multirreferencial escogida mediante una selección iterativa sobre un conjunto de determinantes, en tanto que la contribución de los otros determinantes acoplados a esta función se toma a segundo orden en perturbación.

También se incluye la aproximación de pseudopotenciales no empíricos que sustituye a las contribuciones carozo-carozo y carozo-valencia en el potencial atómico por un potencial equivalente. El uso de pseudopotenciales atómicos permite trabajar con un número mucho menor de electrones, lo que se traduce en una apreciable disminución del esfuerzo computacional y con resultados equivalentes a los cálculos ab initio con todos los electrones.

En el capítulo III se hace una revisión de los principales estudios experimentales y teóricos previos que se han llevado a cabo sobre la activación de metano por cobre fotoexcitado y acerca de la estructura de la molécula de CH_3CuH .

El capítulo IV comprende al estudio del mecanismo de reacción de los tres primeros estados del átomo de cobre (^2S , ^2D y ^2P) en el

proceso de activación del enlace C-H de la molécula de metano.

En capítulo V trata el estudio de las rutas de reacción que gobiernan la interacción de los tres estados más bajos del átomo de zinc (1S , 3P y 1P) con la molécula de metano.

El capítulo VI contiene las conclusiones generales de la tesis, en tanto que en los apéndices se anexan las publicaciones que se han derivado de este trabajo.

Capítulo II

METODO DE CALCULO

II.1 Introducción

Un sistema molecular es un arreglo de núcleos y electrones los cuales interactúan mutuamente mediante fuerzas electromagnéticas y cuyo comportamiento viene determinado por las leyes de la mecánica cuántica. En general tenemos un sistema molecular con S núcleos y N electrones. La ecuación de Schroedinger independiente del tiempo para este sistema viene dada por:

$$H \Psi = E \Psi \quad (1)$$

donde el operador hamiltoniano H no relativista, en coordenadas referidas al centro de masa viene dado por

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{k=1}^S \frac{v_k^2}{m_k} - \frac{1}{2} \sum_{\mu=1}^N v_{\mu}^2 - \sum_{k=1}^S \sum_{l=1}^S \frac{z_k z_l}{r_{kl}} + \sum_{k=1}^S \frac{z_k z_1}{r_{k1}} + \sum_{\mu < \nu} \frac{1}{r_{\mu\nu}} \quad (2)$$

-(en unidades atómicas)

donde m_k es la masa del núcleo k ; z_k y z_l son los números atómicos de los núcleos k y l respectivamente, r_{kl} es la distancia entre el núcleo k y el l ; $r_{\mu k}$ es la distancia entre el electrón μ y el núcleo k ; $r_{\mu\nu}$ es la distancia entre el electrón μ y el ν .

El significado físico de cada uno de cinco términos del hamiltoniano es siguiente: el primer término representa la energía cinética de los núcleos; el segundo representa la energía cinética de los electrones del sistema; el tercero, representa a la energía potencial de atracción núcleo-electrón; el cuarto término representa la energía potencial de repulsión entre los núcleos y por último el quinto término representa la energía potencial de repulsión entre los electrones del sistema.

Encontrar las soluciones de la ecuación de Schroedinger para un

sistema molecular es una tarea formidable. Para llegar a ellas, es necesario llevar a cabo una serie de aproximaciones. Esta tarea en parte se reduce al considerar que el movimiento de un sistema molecular es separable en varias componentes aproximadamente independientes: electrónica, vibracional y rotacional. Esto tiene su base experimental en las observaciones de los espectros moleculares, donde se encuentra que la energía total de una molécula puede ser vista como la suma de términos que difieren entre sí varios ordenes de magnitud. En este capítulo se bosquejan los esquemas de aproximaciones utilizados para llevar a cabo los cálculos moleculares de este trabajo. En primer lugar se muestra bajo que condiciones la ecuación de Schroedinger de un sistema molecular puede ser separada en una parte electrónica y una parte nuclear.

II.2 Aproximación de Born-Oppenheimer

El hamiltoniano de un sistema molecular (expresión (2)) depende de las coordenadas de los núcleos y electrones y por lo tanto la solución de la ecuación de Schroedinger depende también de ambos conjuntos de coordenadas

$$H \Psi(r,R) = E \Psi(r,R) \quad (3)$$

(en que r representa coordenadas electrónicas y R nucleares)

Como la masa de los núcleos es mucho mayor que la masa de los electrones (~ 1800 veces), al comparar el primer término del hamiltoniano con el segundo, se encuentra que el movimiento de los núcleos es mucho más lento que el de los electrones. Esto permite ver el movimiento de los electrones como si los núcleos permanecieran fijos en el espacio. Un ligero cambio en el movimiento de los núcleos dejará prácticamente a los electrones en un estado estacionario¹. A su vez el movimiento de los núcleos puede describirse como el resultado de un campo promedio debido a los electrones actuando sobre éstos. En términos de la función de onda, lo anterior significa que ésta pueda escribirse como un producto de funciones

$$\Psi = \psi_R(r) \phi(R) \quad (4)$$

donde la función $\psi_R(r)$ es la función de onda electrónica, la cual para posiciones nucleares fijas, depende sólo de los estados cuánticos de los electrones, es decir esta función depende paramétricamente de las coordenadas nucleares. La función $\phi(R)$ es la función de onda nuclear; ésta describe el movimiento rotacional y vibracional de los núcleos en un potencial proporcionado por los electrones.

La ecuación de Schroedinger que describe el movimiento de los electrones, considerando que los núcleos permanecen fijos, viene dada por

$$\left\{ \sum_{\mu}^N \left[-\frac{1}{2} \nabla_{\mu}^2 - \frac{1}{2} \sum_K \frac{z_K}{r_{\mu K}} + \sum_{\mu < \nu}^N \frac{1}{r_{\mu \nu}} \right] + \sum_{k < l}^N \frac{z_k z_l}{r_{kl}} \right\} \psi_R(r) = \mathcal{E} \psi_R(r) \quad (5)$$

A esta expresión se le conoce como la ecuación de Schroedinger electrónica.

Para separar el movimiento nuclear, se sustituye en la ecuación de Schroedinger del sistema molecular, la expresión para la función de onda dada por (4), esto es

$$\left[-\frac{1}{2} \sum_{k=1}^S \frac{\nabla_k^2}{m_k} - \frac{1}{2} \sum_{\mu=1}^N \nabla_{\mu}^2 - \sum_{\mu}^N \sum_K \frac{z_K}{r_{\mu K}} + \sum_{k < l}^S \frac{z_k z_l}{r_{kl}} + \sum_{\mu < \nu}^N \frac{1}{r_{\mu \nu}} \right] \psi_R(r) \phi(R) = E \psi_R(r) \phi(R) \quad (6)$$

desarrollando el primer miembro de esta ecuación, se tiene

$$\begin{aligned} & -\sum_K \frac{1}{m_k} \left\{ \nabla_k \psi_R(r) \cdot \nabla_k \phi(R) + \frac{1}{2} [\nabla_k^2 \psi_R(r)] \phi(R) \right\} \\ & -\sum_K \frac{1}{2m_k} \psi_R(r) \nabla_k^2 \phi(R) - \frac{1}{2} \sum_{\mu}^N \left[\left(\nabla_{\mu}^2 - \sum_K \frac{z_K}{r_{\mu K}} \right) \psi_R(r) \right] \phi(R) \\ & + \left(\sum_{k < l}^S \frac{z_k z_l}{r_{kl}} + \sum_{\mu < \nu}^N \frac{1}{r_{\mu \nu}} \right) \psi_R(r) \phi(R) = E \psi_R(r) \phi(R) \quad (7) \end{aligned}$$

La aproximación adiabática o de Born-Oppenheimer¹ consiste en considerar que la función electrónica varía muy lentamente con

respecto de las coordenadas nucleares, por lo tanto es posible despreciar los términos de la primera sumatoria, por lo tanto, la ecuación de Schroedinger de un sistema molecular queda dada por

$$\left[-\sum_K \frac{1}{2m_K} \nabla_K^2 \phi(R) + \varepsilon(R) \phi(R) \right] \psi_R(r) = c \psi_R(r) \phi(R) \quad (8)$$

donde c es la energía aproximada al valor exacto E . De la ecuación (8) se tiene que la función de onda nuclear $\phi(R)$ satisface la siguiente ecuación

$$\left[T_R \phi(R) + \varepsilon(R) \phi(R) \right] = c \phi(R) \quad (9)$$

Esta es la ecuación de Schroedinger que describe el movimiento de los núcleos en un potencial $V = \varepsilon(R)$, proporcionado por los electrones. En resumen, dentro de la aproximación adiabática, las soluciones de ecuaciones (5) y (8) describen respectivamente los movimientos electrónicos y nucleares en un sistema molecular.

En la siguiente sección se presentan los métodos para resolver la parte electrónica de la ecuación de Schroedinger de un sistema molecular.

II.3 Método de Hartree-Fock

El método de Hartree-Fock juega un papel central en el estudio de los sistemas moleculares. Este método además introdujo nuevos conceptos y herramientas básicas e imprescindibles en el desarrollo del estudio de muchos cuerpos y, si en algunos casos los valores de de las energías, distribuciones de carga, etc., que nos proporciona no son lo suficientemente exactos o satisfactorios, las funciones de onda determinadas sirven para llevar a cabo aproximaciones más precisas. En esta sección se presentan los principales desarrollos del método de Hartree-Fock aplicado al estudio de los sistemas moleculares.

El problema central de nuestro estudio es resolver la ecuación de Schroedinger electrónica de un sistema molecular dentro de la aproximación adiabática ó de Born-Oppenheimer

$$\left\{ \sum_{\mu}^N \frac{1}{2} \nabla_{\mu}^2 - \frac{1}{2} \sum_K^N \frac{z_k}{r_{\mu k}} + \sum_{\mu < \nu}^N \frac{1}{r_{\mu \nu}} \right\} + \sum_{K < l}^N \frac{z_k z_l}{r_{kl}} \psi_R(r) = E \psi_R(r) \quad (10)$$

Ya que en esta aproximación: las coordenadas nucleares se consideran fijas, el último término del hamiltoniano es una constante. Aplicando álgebra de operadores se tiene que cualquier constante sumada a un operador sólo tiene como efecto el de sumarse a los valores propios sin afectar a sus funciones propias. Así, para encontrar la solución de la ecuación de *Schroedinger* electrónica basta tratar con la ecuación

$$\sum_{\mu}^N \left[-\frac{1}{2} \nabla_{\mu}^2 - \frac{1}{2} \sum_K^N \frac{z_k}{r_{\mu k}} + \sum_{\mu < \nu}^N \frac{1}{r_{\mu \nu}} \right] \psi_R(r) = E \psi_R(r) \quad (11)$$

El estudio cuántico de los sistemas moleculares se inicia con el del átomo de hidrógeno, siendo este sistema el único cuya ecuación de *Schroedinger* se resuelve de una manera exacta; las soluciones de esta ecuación se conocen de una manera completa.

II.3.1 Orbitales Espaciales y Espín Orbitales

Se define como orbital electrónico a la función de onda que describe la distribución espacial de un electrón en un sistema molecular. La ecuación de *Schroedinger* no relativista (1) no considera los términos que involucran al espín electrónico, por lo que se hace necesario incluir en el planteamiento de la solución esta propiedad electrónica. En general un orbital electrónico dependerá tanto de las coordenadas espaciales como de espín. Una base completa para describir el espín de un electrón consiste de dos funciones ortogonales $\alpha(\omega)$ y $\beta(\omega)$. Se define como espín orbital a la función de onda de un electrón que describe tanto su distribución espacial como su espín. Con cada orbital $\psi(r)$, se pueden construir dos espín orbitales uno correspondiente al espín con proyección $m_s = \frac{1}{2}$ y el otro a $m_s = -\frac{1}{2}$, multiplicando a este orbital por las funciones α ó β , respectivamente, esto es

$$\chi(\mathbf{x}) = \begin{cases} \varphi(\mathbf{r})\alpha(\omega) \\ \varphi(\mathbf{r})\beta(\omega) \end{cases}$$

II.3.2 Determinantes de Slater

Los electrones en un sistema molecular forman un conjunto de partículas idénticas e indistinguibles, por lo tanto, los resultados mensurables que se obtengan deben ser independientes de cualquier intento de asignar etiquetas a las partículas del sistema, por lo que la función de onda del sistema debe ser simétrica o antisimétrica al intercambio de etiquetas. En 1940, W. Pauli² postuló que todas las partículas con espín $\frac{1}{2}$ y sus múltiplos son descritas por funciones de onda totales antisimétricas. Esto se resume en la forma fuerte del principio de exclusión de Pauli ó principio de antisimetría: *La función de onda electrónica debe ser antisimétrica con respecto al intercambio de coordenadas para cualquier par de electrones.*

Un primer acercamiento a la resolución de la ecuación de Schroedinger de un sistema molecular, consiste en despreciar a los términos de la repulsión electrónica del hamiltoniano. Si estos términos son ignorados, la ecuación es separable en ecuaciones de electrones individuales, para llevar a cabo esto, la función de onda total se expresa como un producto de espín orbitales

$$\psi(x_1, x_2, \dots, x_n) = \prod_1^N \chi_1(x_1) \quad (12)$$

a los esquemas de resolución de la ecuación de Schroedinger que permiten separarla en ecuaciones de electrones individuales, se les conoce como modelos de partícula independiente.

Las funciones de onda totales del tipo de la ecuación (12) no satisfacen el principio de antisimetría, por lo que físicamente no son aceptables. Para remediar esto es necesario aplicarles el operador antisimetrizador y así tener una función antisimétrica. La expresión para este operador es

$$A = (N!)^{\frac{1}{2}} \sum_P (-1)^P P \quad (13)$$

donde P es un operador de permutación y la sumatoria viene dada por

$$\sum_P (-1)^P P = 1 - \sum_{i,j} P_{ij} + \sum_{i,j,k} P_{ijk} - \dots$$

P_{ij} , P_{ijk} son los operadores que permutan dos, tres partículas respectivamente. El resultado de aplicar el operador antisimétrico a la expresión (12), es una función de onda multielectrónica constituida por la suma de $N!$ términos, los cuales se obtienen de todas las permutaciones de coordenadas diferentes llevadas a cabo en las funciones espín orbitales del producto propuesto. Esta función se puede escribir como el determinante generado con las N espín orbitales $\chi_i(x_i)$

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) = (N!)^{-\frac{1}{2}} | \chi_1(x_1) \chi_2(x_2) \dots \chi_N(x_N) | \quad (14)$$

= $A\Psi$

A este tipo de determinantes se le conoce como determinante de Slater. Entre las propiedades de los determinantes de Slater se tiene que si dos electrones son representados por el mismo espín orbital, la función se cancela, resultado que engloba al principio de exclusión de Pauli.

En el modelo de Hartree-Fock (HF) la función de onda total de un sistema molecular, se propone como una suma de determinantes de Slater. En siguiente sección entre otros resultados veremos que el esquema de Hartree-Fock es un esquema de partícula independiente.

II.3.3 Ecuaciones de Hartree-Fock

En la sección anterior, se ha presentado la conveniencia de expresar la función de onda que describe un estado electrónico de un sistema molecular, como un determinante de Slater o una suma de ellos, generados por un conjunto de espín orbitales $\{\chi_i\}$ a determinar mediante la resolución de la ecuación de Schroedinger. Sin embargo, sólo es posible resolver la ecuación de Schroedinger en forma directa en casos muy simples, por lo que se debe recurrir a procedimientos no directos, como por ejemplo el del método

variacional. El problema matemático a resolver con el método variacional, es determinar un conjunto de funciones φ_i para los cuales el valor de expectación E de la energía de un estado molecular es un mínimo

$$E = \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle}$$

Un resultado importante del método variacional es que el valor de expectación de la energía satisface la desigualdad

$$E_0 \leq E$$

donde E_0 es la energía exacta del estado fundamental del sistema molecular. Este resultado permite tener un criterio de energía para aproximarse a la función de onda exacta del estado fundamental del sistema molecular.

La función antisimétrica más simple para representar al estado fundamental de una molécula o de un sistema molecular con N electrones, es un sólo determinante de Slater construido con N espín orbitales

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) = (N!)^{-\frac{1}{2}} | \chi_1(x_1) \chi_2(x_2) \dots \chi_N(x_N) | \quad (15)$$

Con esta función, se toma el valor esperado del hamiltoniano

$$E = \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle}$$

De las propiedades del operador antisimetrizante Λ , se tiene

$$\langle \Psi | \Psi \rangle = \langle \psi | \Lambda^2 \psi \rangle = (N!)^{\frac{1}{2}} \langle \psi | \Lambda \psi \rangle$$

Sustituyendo (13) en esta expresión resulta que

$$\langle \Psi | \Psi \rangle = \langle \psi | \psi \rangle - \langle \psi | \sum P_{ij} | \psi \rangle + \langle \psi | \sum P_{ijk} | \psi \rangle - \dots$$

Tomando un conjunto de funciones orbitales $\{\varphi_i\}$ ortogonales, esto es

$$\langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = \delta_{ij}$$

se tiene la ortogonalidad entre los espín orbitales

$$\langle \chi_i | \chi_j \rangle = \delta_{ij} \quad (16)$$

con lo que

$$\langle \Psi | \Psi \rangle = 1 \quad (17)$$

así, el valor esperado del hamiltoniano E resulta dado por

$$E = \langle \Psi | H | \Psi \rangle$$

El cual se puede escribir como

$$E = \langle A\Psi | H | A\Psi \rangle = \langle \Psi | A^+ H | A\Psi \rangle$$

De las propiedades de operador A, se tiene que $A^+ = A$, lo que conduce a

$$E = \langle \Psi | AH | A\Psi \rangle$$

El operador hamiltoniano H es simétrico con respecto al intercambio de partículas, por tanto conmuta con el operador antisimetrizante A, esto lleva a

$$E = \langle \Psi | H | A^2 \Psi \rangle = (N!)^2 \langle \Psi | H | A\Psi \rangle$$

De la definición del operador A, resulta

$$E = \sum_p (-1)^p \langle \Psi | H | P\Psi \rangle \quad (18)$$

Definiendo el operador mono-electrónico h_μ , como un

$$h_\mu = -\frac{1}{2} \nabla_\mu^2 - \frac{1}{2} \sum_K \frac{z_K}{r_{\mu K}}$$

el operador hamiltoniano de un sistema molecular queda dado por

$$H = \sum_{\mu}^N h_\mu + \sum_{\mu < \nu}^N \frac{1}{r_{\mu\nu}} \quad (18b)$$

Sustituyendo esta expresión en (18), se tiene

$$E = \sum_p (-1)^p \langle \Psi | \sum_{\mu}^N h_\mu | P\Psi \rangle + \sum_p (-1)^p \langle \Psi | \sum_{\mu < \nu}^N \frac{1}{r_{\mu\nu}} | P\Psi \rangle$$

De la igualdad (15), esta expresión se reduce a

$$E = \sum_1^M \langle \chi_1(1) | h(1) | \chi_1(1) \rangle + \sum_1^M \sum_j^M \left[\langle \chi_1(1) \chi_j(2) | \frac{1}{r_{12}} | \chi_1(1) \chi_j(2) \rangle - \langle \chi_1(1) \chi_j(2) | \frac{1}{r_{12}} | \chi_j(1) \chi_1(2) \rangle \right] \quad (19)$$

En sistemas moleculares con un número $2M$ de electrones, el estado basal se puede describir por un determinante construido con $2M$ espín orbitales a partir de M orbitales φ , donde las funciones espín orbitales vienen dadas por pares de la manera siguiente

$$\begin{aligned} \chi_{2i-1}(\mathbf{x}) &= \varphi_i(\mathbf{r})\alpha(\omega) \\ \chi_{2i}(\mathbf{x}) &= \varphi_i(\mathbf{r})\beta(\omega) \\ &(\text{para } i=1, 2, \dots, M) \end{aligned}$$

A este determinante se le conoce como determinante de Slater de capa cerrada.

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_{2M}) = (N!)^{-\frac{1}{2}} | \varphi_1(\mathbf{x}_1) \bar{\varphi}_1(\mathbf{x}_2) \dots \varphi_M(\mathbf{x}_{2M-1}) \bar{\varphi}_M(\mathbf{x}_{2M}) |$$

donde se ha tomado la siguiente notación

$$\begin{aligned} \varphi(\mathbf{x}) &= \varphi(\mathbf{r})\alpha(\omega) \\ \bar{\varphi}(\mathbf{x}) &= \varphi(\mathbf{r})\beta(\omega) \end{aligned}$$

Para un determinante de capa cerrada, la expresión de la energía (19) se reduce a

$$E = 2 \sum_1^M \langle \varphi_1(1) | h(1) | \varphi_1(1) \rangle + \sum_1^M \sum_j^M \left[2 \langle \varphi_1(1) \varphi_j(2) | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_1(1) \varphi_j(2) \rangle - \langle \varphi_1(1) \varphi_j(2) | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_j(1) \varphi_1(2) \rangle \right] \quad (20)$$

definiendo I_i , J_{ij} y K_{ij} como

$$I_i = \langle \varphi_i(1) | h(1) | \varphi_i(1) \rangle$$

$$J_{ij} = \langle \varphi_i(1) \varphi_j(2) | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_i(1) \varphi_j(2) \rangle$$

$$K_{ij} = \langle \varphi_i(1)\varphi_j(2) | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_j(1)\varphi_i(2) \rangle$$

la expresión (20) queda dada por

$$E = 2 \sum_i^M I_i + \sum_i^M \sum_j^M [2 J_{ij} - K_{ij}] \quad (21)$$

J_{ij} es conocida como integral de Coulomb y K_{ij} como integral de intercambio, las cuales tienen las siguientes propiedades

$$\begin{aligned} J_{ij} &= J_{ji} = J_{ij}^* = J_{ji}^* \\ K_{ij} &= K_{ji} = K_{ij}^* = K_{ji}^* \\ J_{ii} &= K_{ii} \end{aligned}$$

Asociados a las integrales de Coulomb y de intercambio tenemos a los operadores J_i y K_i que quedan definidos por

$$J_i(\mu)\varphi_j(\mu) = \langle \varphi_i(\nu) | \frac{1}{r_{\nu\mu}} | \varphi_i(\nu) \rangle \varphi_j(\mu)$$

$$K_i(\mu)\varphi_j(\mu) = \langle \varphi_i(\nu) | \frac{1}{r_{\nu\mu}} | \varphi_j(\nu) \rangle \varphi_i(\mu)$$

El operador J_i es el operador de Coulomb y K_i es el operador de Intercambio; este último operador es no local, puesto que no presenta un valor único para cada punto de observación. Ambos operadores son hermitianos.

El valor de expectación de la energía para un estado representado por un determinante de capa cerrada viene dado por la expresión (21). Tomando la variación a primer orden de la energía con respecto a las funciones φ_i y haciendo uso de la teoría de los multiplicadores de Lagrange, la cual permite encontrar máximos y mínimos sujetos a restricciones, se encuentran las ecuaciones que deben satisfacer las funciones orbitales φ_i que minimizan el valor de la energía y que por otro lado, sean ortornormales.

$$\delta \left\{ 2 \sum_i^M \langle \varphi_i(1) | h(1) | \varphi_i(1) \rangle + \sum_i^M \sum_j^M \left[2 \langle \varphi_i(1)\varphi_j(2) | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_i(1)\varphi_j(2) \rangle \right. \right.$$

$$- \langle \varphi_1(1) \varphi_j(2) | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_j(1) \varphi_1(2) \rangle] + \sum_i^M \sum_j^M \lambda_{ij} \langle \varphi_i | \varphi_j \rangle \} = 0$$

Haciendo uso de las propiedades de las dobles sumas así como la hermiticidad de los operadores J y K , la expresión anterior conduce a

$$2 \sum_i^M \left[\langle \delta \varphi_i | h_\mu + \sum_j^M (2J_j - K_j) | \varphi_i \rangle - \sum_j^M \lambda_{ji} \langle \delta \varphi_i | \varphi_j \rangle \right] + 2 \sum_i^M \left[\langle \delta \varphi_i | h_\mu + \sum_j^M (2J_j - K_j) | \varphi_i^* \rangle - \sum_j^M \lambda_{ij} \langle \delta \varphi_i | \varphi_j^* \rangle \right] = 0 \quad (22)$$

Por independencia lineal de las variaciones $\delta \varphi_i$ tenemos de la expresión (22) que

$$\left[h_\mu + \sum_j^M (2J_j - K_j) \right] \varphi_i = \sum_j^M \lambda_{ji} \varphi_j \quad (23)$$

$$\left[h_\mu^* + \sum_j^M (2J_j^* - K_j^*) \right] \varphi_i^* = \sum_j^M \lambda_{ij} \varphi_j^* \quad (24)$$

Sustrayendo de la expresión (23) el complejo conjugado de (24), se tiene

$$\sum_j^M (\lambda_{ji} - \lambda_{ij}^*) \varphi_j = 0$$

de donde

$$\lambda_{ji} = \lambda_{ij}^* \quad (25)$$

Así, la matriz $\lambda = (\lambda)_{ij}$ es hermitiana y este resultado hace ver que la ecuación (24), es el complejo conjugado de la (23), por lo que cualesquiera de ellas será la condición a satisfacer por las φ_i buscadas. Las ecuaciones (23) se escribe en forma matricial de la siguiente manera

$$F N = N E \quad (26)$$

donde $F = h + \sum_{j=1}^M (2J_j - K_j)$, $N = (\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_M)$ y $E = (\lambda)_{ij}$.

A continuación se demuestra que cualquier conjunto M de funciones φ'_i linealmente independientes, obtenidas mediante una transformación unitaria de las funciones φ_i que satisfacen el sistema de ecuaciones (23), también satisfacen estas ecuaciones. Para llevar a cabo esto, se toma la matriz N de dimensión $1 \times M$ que satisface la ecuación (26) y una matriz N' de dimensión $1 \times M$ de orbitales φ'

$$N' = (\varphi'_1, \varphi'_2, \dots, \varphi'_M)$$

estas matrices se relacionan mediante una matriz unitaria U

$$N' = N U$$

Como la matriz U es unitaria se tiene,

$$N = N' U^+ \quad (27)$$

Sustituyendo (27) en (26) resulta

$$F' N' = N' U^+ E U \quad (28)$$

Como E es una matriz hermitiana, existe una matriz unitaria U para la cual $U^+ E U$ es una matriz diagonal con elementos c_i reales. De la expresión (28) se tiene

$$F' \varphi'_i = c_i \varphi'_i \quad \text{para } (i = 1, 2, \dots, M)$$

redefiniendo $\varphi'_i = \varphi_i$ se llega a

$$F \varphi_i = c_i \varphi_i \quad \text{para } (i=1, 2, \dots, M) \quad (29)$$

El sistema de ecuaciones anteriores se le conoce como ecuaciones de Hartree-Fock. En forma explícita vienen dadas por

$$h(\mu) \varphi_i(\mu) + \left[2 \sum_{j=1}^M \int \frac{\varphi_j^*(\nu) \varphi_j(\nu)}{r_{\mu\nu}} d\nu \right] \varphi_i(\mu)$$

$$-\sum_{j=1}^M \left[\int \frac{\varphi_j^*(\nu)\varphi_i(\nu)}{r_{\mu\nu}} d\nu \right] \varphi_j(\mu) = \epsilon_i \varphi_i(\mu)$$

para $(i=1,2,\dots,M)$

Estas ecuaciones corresponden a un estado que esta descrito por un determinante de capa cerrada; de manera análoga se encuentran las ecuaciones de Hartree-Fock para un estado descrito por un determinante en general

$$h(1)\chi_i(1) + \left[\sum_j^M \int \frac{\chi_j^*(2)\chi_j(2)}{r_{12}} dx_2 \right] \chi_i(1) - \sum_j^M \left[\int \frac{\chi_j^*(2)\chi_i(2)}{r_{12}} dx_2 \right] \chi_j(1) = \epsilon_i \chi_i(1)$$

para $(i=1,2,\dots,N)$

Estas ecuaciones pueden expresarse en función de los orbitales φ_i , así

$$h(1)\varphi_i(1) + \left[\sum_j^M \int \frac{\varphi_j^*(2)\varphi_j(2)}{r_{12}} dr_2 \right] \varphi_i(1) - \sum_j^M \left[\delta(m_i^1, m_j^1) \int \frac{\varphi_j^*(2)\varphi_i(2)}{r_{12}} dr_2 \right] \varphi_j(1) = \epsilon_i \varphi_i(1) \quad (30)$$

para $(i=1,2,\dots,N)$

En general se tiene

$$\begin{cases} F\varphi_i = \epsilon_i \varphi_i \\ F|\varphi_i\rangle = \epsilon_i |\varphi_i\rangle \end{cases} \quad (31)$$

de

$$F = h + \sum_j^M (J_j - K_j)$$

Algunos de los términos de intercambio en el operador F podrán ser cero dependiendo del espín de las funciones χ_j en (30). Al operador F se le conoce como el operador de monoeléctrico de Fock, en tanto que el operador de Hartree-Fock de un sistema molecular, se define como

$$H_{HF} = \sum_i^N \left[h(i) + \sum_a^N (J_a(i) - K_a(i)) \right]$$

el cual será usado en una sección posterior.

Las ecuaciones de Hartree-Fock nos indican que el esquema de Hartree-Fock es un esquema de partícula independiente. Las ecuaciones de Hartree-Fock resultan ser un sistema de ecuaciones integrodiferenciales acopladas y por lo tanto para resolverlas es necesario hacerlo de manera iterativa. En 1951 C.C.J. Roothaan publicó un importante artículo³ en el cual se propone un método para resolver las ecuaciones de Hartree-Fock, que se describirá a continuación. Se toma un conjunto completo de funciones base $\{\phi_p\}$, no necesariamente ortogonales, en el cual se expresan las funciones ψ_i

$$\begin{cases} \psi_i = \sum_p c_{pi} \phi_p \\ |\psi_i\rangle = \sum_p c_{pi} |\phi_p\rangle \end{cases} \quad (32)$$

$$\phi = [\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_n] \quad (33)$$

Prácticamente sólo es posible tomar un conjunto finito de M ; $M > N$ funciones base. Debido a que el espacio de funciones base está truncado, se debe tener cuidado con la selección del conjunto de funciones que mejor describan al problema en consideración. Con ayuda de la expresión (32) se encuentran los elementos de la matriz del operador de Fock en la base $\{\phi_p\}$, esto es

$$\begin{aligned} \langle \phi_s | F | \phi_p \rangle &= \langle \phi_s | h | \phi_p \rangle + \sum_i \sum_t c_{1i}^* c_{tj} \langle \phi_s \phi_i | \frac{1}{r_{12}} | \phi_p \phi_t \rangle \\ &\quad - \sum_i \sum_t c_{1i}^* c_{tj} \langle \phi_s \phi_i | \frac{1}{r_{12}} | \phi_t \phi_p \rangle \end{aligned}$$

Ahora sustituyendo (32) en las Ecuaciones de Fock (31), y multiplicando por el bra $\langle \phi_s |$ se tiene la expresión

$$\sum_p \langle \phi_s | F | \phi_p \rangle c_{pi} = \epsilon_i \sum_p \langle \phi_s | \phi_p \rangle c_{pi}$$

definiendo a la matriz de traslape S como

$$S_{sp} = \langle \phi_s | \phi_p \rangle$$

la ecuación anterior se escribe como

$$\sum_p F_{sp} c_{pi} = \epsilon_i \sum_p S_{sp} c_{pi}$$

para $(i=1,2,\dots,N)$

La forma matricial de las ecuaciones de Hartree-Fock es

$$F C = S C \epsilon \quad (34)$$

II.3.4 Interpretación Física de las ecuaciones de Hartree-Fock

Las ecuaciones de Hartree-Fock forman un sistema de N ecuaciones monoeléctricas las cuales vienen dadas por la expresión (30). A continuación se analiza el significado físico de estas ecuaciones; este análisis permite conocer las propiedades y limitaciones de sus soluciones. Para ello, consideramos una de ellas en particular

$$h(1)\varphi_i(1) + \left[\sum_j^N \int \frac{\varphi_j^*(2)\varphi_j(2)}{r_{12}} dr_2 \right] \varphi_i(1) - \sum_j^N \left[\delta(m_i^1, m_j^1) \int \frac{\varphi_j^*(2)\varphi_j(2)}{r_{12}} dr_2 \right] \varphi_j(1) = \epsilon_i \varphi_i(1) \quad (35)$$

Con el fin de facilitar el análisis de esta ecuación, se multiplica y divide el término de intercambio por $\varphi_i^*(1)\varphi_i(1)$, obteniendo

$$h(1)\varphi_i(1) + \left[\sum_j^N \int \frac{\varphi_j^*(2)\varphi_j(2)}{r_{12}} dr_2 \right] \varphi_i(1) - \left[\sum_j^N \delta(m_i^1, m_j^1) \int \frac{\varphi_i^*(1)\varphi_j^*(2)(r_{12}^{-1})\varphi_j(1)\varphi_i(2)}{\varphi_i^*(1)\varphi_i(1)} dr_2 \right] \varphi_i(1) = \epsilon_i \varphi_i(1) \quad (36)$$

Esta ecuación muestra que la función φ_i es solución de una ecuación de Schroedinger en donde el operador hamiltoniano viene dado por la suma de los operadores de energía cinética, energía potencial en el campo de los núcleos, energía potencial en el campo de N electrones distribuidos en los orbitales ocupados en el determinante de Slater, menos un término que involucra al operador de intercambio; este potencial es debido a la distribución de carga

$$\rho(2) = - \sum_j^N \delta(m_s^i, m_s^j) \frac{\varphi_i^*(1)\varphi_j^*(2)\varphi_j(1)\varphi_i(2)}{\varphi_i^*(1)\varphi_i(1)} \quad (37)$$

a la cual se le conoce como densidad de carga de intercambio; a esta densidad sólo contribuyen los electrones que tienen igual espín que el electrón descrito por el orbital φ_i . Integrando (37) en todo el espacio la carga resulta ser igual a uno y con esto llegamos al resultado de que un electrón descrito por las ecuaciones de Hartree-Fock se mueve en un potencial promedio debido a los N-1 electrones restantes. Otra propiedad importante de la densidad de carga de intercambio es reducir la densidad de carga del término de Coulomb en el punto de observación r_i en una cantidad

$$- \sum_j^N \delta(m_s^i, m_s^j) \varphi_j(r_i) \varphi_j(r_i)$$

Esto significa que, en la región alrededor del punto de observación se tiene un hueco en la densidad de carga que es debida a los electrones con espín igual al electrón descrito por $\varphi_i(r_i)$. A este hueco se le conoce como agujero de Fermi. La existencia de densidad de carga en la región del agujero de Fermi, la cual es debida a los electrones con diferente espín al del electrón descrito por φ_i , tiene por consecuencia que la energía de Hartree-Fock sea más positiva de lo deseado, por repulsión coulombiana.

II.3.5 Energía de Correlación Electrónica

En la sección anterior se enfatizó que un electrón descrito por las ecuaciones de Hartree-Fock se mueve en un potencial promedio debido a los N-1 electrones restantes del sistema considerado, sin embargo esto es sólo una aproximación a la interacción instantánea que se da entre electrones. La interpretación física de las ecuaciones de Hartree-Fock presentada, lleva a que el movimiento de un electrón es independiente de las posiciones instantáneas de los otros electrones del sistema, por lo que el movimiento de un electrón en el modelo de Hartree-Fock no se encuentra correlacionado al movimiento de los N-1 electrones de sistema. El modelo de Hartree-fock corrige sólo parte de este error, al tener para cada electrón un agujero de Fermi.

En ciertos casos el modelo de Hartree-Fock se derrumba debido a degeneraciones entre diferentes determinantes de Slater; esto ocurre cuando se determinan superficies de potencial, ejemplo de esto, es el cálculo de la energía de disociación de la molécula de N_2 a nivel Hartree-Fock, esta energía resulta ser mayor a la obtenida mediante la diferencia de energía Hartree-Fock entre dos átomos de nitrógeno y la molécula N_2 . La razón para este incremento se debe a que un sólo determinante de Slater no es la función de onda correcta para describir dos átomos de nitrógeno separados por una gran distancia. También se tienen problemas cuando se tratan ciertos estados atómicos donde los orbitales son cercanos en energía aunque no degenerados. Por ejemplo en el átomo de berilio, el orbital 2p es muy cercano en energía al orbital 2s. Esta cercanía tiene como resultado que la configuración $(1s)^2(2p)^2$ contribuye significativamente en la función de onda del estado fundamental $^1S (1s)^2(2s)^2$ del berilio. Estas limitaciones indican que las descripciones proporcionadas por el método de Hartree-Fock deben generalmente ser mejoradas en los estudios moleculares.

Una medida de la aproximación de las soluciones que proporciona el método a la descripción de un sistema molecular es la llamada energía de correlación, que Löwdin⁴ define como: "La energía de correlación para un cierto estado con respecto a un hamiltoniano, es la diferencia entre el valor propio exacto del hamiltoniano y su valor esperado en la aproximación de Hartree-Fock para el estado en consideración".

En forma matemática queda dada por

$$E_{\text{corr}} = E - E(\text{HF})$$

Es necesario resaltar que el método de Hartree-Fock en su versión MO-LCAO proporciona un número grande de resultados valiosos acerca de la estructura electrónica de las moléculas. Sin embargo es una aproximación y no incluye correlación electrónica. En la siguiente sección se bosquejará el método de interacción de configuraciones (IC), el cual es utilizado en este trabajo para tratar (en parte) la corrección al método de Hartree-Fock por error de correlación electrónica.

II.4 Método de Interacción de Configuraciones

La idea central del método de interacción de configuraciones es diagonalizar el hamiltoniano de N electrones en una base de determinantes de Slater N -electrónicos. Si la base de funciones fuera completa, se podrían obtener las energías exactas, tanto del estado base, como de todos los estados excitados. En la práctica se trabaja con una base finita de determinantes de Slater, la cual se construye a partir de un número M ($M > N$) de espín orbitales ortogonales

$$\chi_k(r) ; k=1,2,\dots,M$$

El número total de determinantes diferentes que se pueden construir con N electrones en M orbitales es igual a

$$N_r = \binom{M}{N} = \frac{M!}{N!(M-N)!}$$

Tomando una función ψ que es una combinación lineal de esta base

$$\psi = \sum_k c_k D_k \quad (38)$$

el valor esperado de la energía para esta función, viene dado por

$$E = \frac{\sum_k \sum_l c_k^* c_l \langle D_k | H | D_l \rangle}{\sum_k |c_k|^2} \quad (39)$$

Llevando a cabo la variación sobre los coeficientes e igualando a cero, se tiene el siguiente sistema de ecuaciones

$$\sum_l [H_{kl} - E \delta_{kl}] c_l = 0 \quad (40)$$

para $k=1, 2, \dots, N_T$

Estas ecuaciones se escriben en forma matricial

$$H C = E C \quad (41)$$

Este conjunto de ecuaciones tiene soluciones no triviales si el determinante de la matriz $(H - E)$ es igual a cero. Con los valores propios encontrados se determinan los coeficientes que definen a las N_T funciones propias de los estados más bajos del sistema molecular tratado.

A continuación se presenta como se utiliza el método variacional para mejorar la descripción de los estados moleculares que proporciona el método Hartree-Fock. Por simplicidad, se ejemplifica con un estado fundamental cuya función de onda pueda ser dada por un solo determinante de Slater que se construye resolviendo las ecuaciones de Roothaan que determinan a este estado. Se construye la solución de Hartree-Fock $|\Phi_0\rangle$ con los N orbitales moleculares ocupados. Con esta solución y los orbitales virtuales obtenidos, se genera un conjunto adecuado de determinantes de dimensión $N \times N$, que junto con dicha solución $|\Phi_0\rangle$ forman una base para expresar a la función de onda de este estado

$$|\Psi_0\rangle = c_0 |\Phi_0\rangle + \sum_{a < b} c_a^r |\Phi_a^r\rangle + \sum_{a < b} c_{ab}^{rs} |\Phi_{ab}^{rs}\rangle + \sum_{a < b < c} c_{abc}^{rst} |\Phi_{abc}^{rst}\rangle + \dots \quad (42)$$

$|\Phi_a^r\rangle$ es una configuración que difiere del estado fundamental por un espín orbital, resultado de sustituir al orbital ocupado φ_a de la solución de Hartree-Fock $|\Phi_0\rangle$ por el orbital virtual φ_r . En forma esquemática la expresión (42) se escribe como

$$|\Phi_0\rangle = c_0 |\Phi_0\rangle + c_S |S\rangle + c_D |D\rangle + c_T |T\rangle + c_Q |Q\rangle + \dots$$

La estructura de matriz H viene dada como

$$\begin{array}{ccccccc}
 \langle \Phi_0 | H | \Phi_0 \rangle & 0 & \langle \Phi_0 | H | D \rangle & 0 & 0 & \dots & \\
 \langle S | H | S \rangle & \langle S | H | D \rangle & \langle S | H | T \rangle & 0 & \dots & & \\
 & \langle D | H | D \rangle & \langle D | H | T \rangle & \langle D | H | Q \rangle & \dots & & \\
 & & & \langle T | H | Q \rangle & \dots & &
 \end{array}$$

donde se ha escrito sólo la parte superior de la matriz H. El elemento $\langle \Phi_0 | H | S \rangle$ es igual a cero en virtud del teorema de Brillouin⁵, además esta matriz tiene elementos iguales a cero debido a las reglas de Slater⁶.

II.4.1 Cálculo de la Energía de Correlación mediante el Método Variacional

En la sección anterior se expresó a la función de onda que describe a un estado fundamental molecular, como la solución Hartree-Fock más una combinación lineal de determinantes N-electrónicos generados por los orbitales que proporcionan la ecuaciones de Roothaan. Aplicando el método variacional se obtienen tanto la energía como los coeficientes de la función de onda para este estado. La energía de correlación también puede expresarse en términos de estos coeficientes, para ello se toma

$$(H - E_0) |\Psi_0\rangle$$

donde E_0 es la energía del estado fundamental. Desarrollando esta expresión, resulta que

$$(H - E_0) |\Psi_0\rangle = (E - E_0) |\Psi_0\rangle$$

de la definición de energía de correlación tenemos que

$$(H - E_0) |\Psi_0\rangle = E_{\text{corr}} |\Psi_0\rangle \quad (43)$$

Sustituyendo (42) en (43) tenemos que

$$E_{\text{corr}} = \sum_{a < b} c_{ab}^{rs} \langle \Phi_0 | H | \Phi_{ab}^{rs} \rangle \quad (44)$$

Esta expresión sólo tiene aplicación práctica cuando se conocen todos los coeficientes de las doble excitaciones del desarrollo de

la función $|\Psi_0\rangle$, y esto sucede cuando es posible llevar a cabo la interacción de configuraciones completa "Full CI", lo cual no es normalmente posible para la mayoría de los sistemas moleculares.

En el estudio de reacciones entre sistemas moleculares se trabaja en la determinación de las rutas que conducen a la formación de una nueva molécula o de varias de ellas, por lo que se hace necesario contar con esquemas de aproximaciones que sean confiables en cualquier punto de la coordenada de reacción. Como el interés se centra en las diferencias relativas de energía de moléculas de diferentes tamaños, estos esquemas deben ser igualmente efectivos para tratar moléculas con diferente número de electrones. En general, físicamente es necesario que la energía de un sistema de partículas aún en presencia de interacciones sea proporcional al número de éstas (N); a esto se le conoce como la consistencia de tamaño.

Las energías proporcionadas por un IC truncado no son consistentes en tamaño, sin embargo, en muchos casos, los errores se reducen drásticamente si las cuadrilexitaciones son incluidas en el espacio de IC. Esto normalmente sucede para moléculas con un máximo de cincuenta electrones⁷. Por otra parte, el método variacional proporciona energías consistentes en tamaño cuando se lleva a cabo el IC completo, como es de esperarse de una teoría formalmente exacta.

II.4.2 Teoría de Perturbaciones de Muchos Cuerpos

En la sección anterior se ha descrito el método de IC, mostrando como este método permite mejorar los resultados que proporciona el esquema de Hartree-Fock. En la práctica, aún para moléculas con pocos electrones no es posible llevar a cabo un IC completo, debido la gran extensión del espacio de determinantes que puede ser generado, por lo que se hace necesario trabajar con IC truncados, que como se apuntó en la sección anterior, proporcionan valores de la energía que pueden ser no consistentes en tamaño. Afortunadamente se cuenta con métodos alternativos para tratar sistemas de muchos cuerpos los cuales cumplen la condición de consistencia de tamaño; entre ellos tenemos el método de

perturbaciones.

Los cálculos moleculares llevados a cabo en este trabajo utilizan el esquema de la teoría de perturbaciones de Rayleigh-Schroedinger (RSPT), el cual se describe a continuación.

El hamiltoniano de un sistema molecular se separa en dos componentes

$$H = H_0 + V$$

H_0 es un hamiltoniano de orden cero, del cual se conocen completamente sus funciones y valores propios, y V una parte perturbativa, pequeña comparada con H_0 . La eficiencia del método depende de una buena elección de H_0

$$H_0 |\phi_n\rangle = E_n^0 |\phi_n\rangle \quad \text{ó} \quad H_0 |n\rangle = E_n^0 |n\rangle \quad (45)$$

(n corre sobre todos los valores propios de H_0)

Por conveniencia se escribe al hamiltoniano del sistema como

$$H = H_0 + \lambda V; \quad \lambda \in [0, 1]$$

Consideremos una función propia ψ_1 del hamiltoniano H

$$H |\psi_1\rangle = (H_0 + \lambda V) |\psi_1\rangle = E_1 |\psi_1\rangle \quad (46)$$

expresando a ψ_1 como una combinación lineal de las funciones ϕ_k (éstas forman una base completa)

$$|\psi_1\rangle = |\phi_1\rangle + \sum_{k \neq 1} c_{1k} |\phi_k\rangle \quad (47)$$

donde se toma a ϕ_1 como la función de orden cero de esta solución. Desarrollando el resto de la solución en serie de potencias de un parámetro λ

$$c_{1k} = \sum_{s=1}^{\infty} c_{1k}^{(s)} \lambda^s$$

se tiene para (47) que

$$|\psi_1\rangle = |\phi_1\rangle + \sum_{k \neq 1} \sum_{s=1}^{\infty} c_{1k}^{(s)} \lambda^s |\phi_k\rangle \quad (48)$$

De manera semejante se toma un desarrollo para la energía

$$E_1 = E_1^0 + \sum_{l=1}^{\infty} \lambda^{(l)} E_1^{(l)} \quad (49)$$

Sustituyendo (48) y (49) en (46), se tiene

$$\begin{aligned}
[H_0 + \lambda V] \left\{ |\phi_1\rangle + \sum_{k \neq 1} \lambda c_{1k}^{(1)} |\phi_k\rangle + \sum_{k \neq 1} \lambda^2 c_{1k}^{(2)} |\phi_k\rangle + \dots \right\} = \\
\left\{ E_1^0 + \lambda E_1^{(1)} + \lambda^2 E_1^{(2)} + \dots \right\} \times \\
\left\{ |\phi_1\rangle + \sum_{k \neq 1} \lambda c_{1k}^{(1)} |\phi_k\rangle + \sum_{k \neq 1} \lambda^2 c_{1k}^{(2)} |\phi_k\rangle + \dots \right\} \quad (50)
\end{aligned}$$

Factorizando en términos de las potencias de λ y utilizando la independencia lineal se tiene

$$\sum_{k \neq 1} c_{1k}^{(1)} H_0 |\phi_k\rangle + V |\phi_1\rangle = E_1^{(1)} |\phi_1\rangle + E_1^0 \sum_{k \neq 1} c_{1k}^{(1)} |\phi_k\rangle \quad (51)$$

$$\begin{aligned}
\sum_{k \neq 1} c_{1k}^{(1)} V |\phi_k\rangle + \sum_{k \neq 1} c_{1k}^{(2)} H_0 |\phi_k\rangle = E_1^{(2)} |\phi_1\rangle + E_1^0 \sum_{k \neq 1} c_{1k}^{(2)} |\phi_k\rangle \\
+ E_1^{(1)} \sum_{k \neq 1} c_{1k}^{(1)} |\phi_k\rangle \quad (52)
\end{aligned}$$

donde se ha tomado sólo hasta segundo orden en λ . De estas expresiones se sigue que

$$E_1^{(1)} = \langle \phi_1 | V | \phi_1 \rangle \quad (53)$$

$$E_1^{(2)} = \sum_{k \neq 1} \frac{\langle \phi_1 | V | \phi_k \rangle \langle \phi_k | V | \phi_1 \rangle}{E_1^0 - E_k^0} \quad (54)$$

Para la función de onda se tiene que

$$|\psi_1^{(1)}\rangle = \sum_{k \neq 1} \frac{\langle \phi_k | V | \phi_1 \rangle}{E_1^0 - E_k^0} |\phi_k\rangle \quad (55)$$

Así en resumen tenemos la función de onda total a 1^{er} orden

$$|\psi_1\rangle = |\phi_1\rangle + \sum_{k \neq 1} \frac{\langle \phi_k | V | \phi_1 \rangle}{E_1^0 - E_k^0} |\phi_k\rangle + \dots \quad (56)$$

La energía total a 2^o orden viene por

$$E_1 = \langle \phi_1 | H_0 | \phi_1 \rangle + \langle \phi_1 | V | \phi_1 \rangle + \sum_{k \neq 1} \frac{\langle \phi_1 | V | \phi_k \rangle \langle \phi_k | V | \phi_1 \rangle}{E_1^0 - E_k^0} \quad (57)$$

Los términos de orden superior se obtienen de manera semejante.

II.4.3 Teoría de perturbaciones de Möller-Plesset

Las soluciones que proporciona el esquema de Hartree-Fock para un sistema molecular pueden ser mejoradas utilizando los resultados de la teoría de perturbaciones Rayleigh-Schroedinger aplicada a muchos cuerpos. Para llevar a cabo esto, se toma al operador de Hartree-Fock (H_{HF}) de dicho sistema como su operador hamiltoniano de orden cero

$$H = H_{HF} + V$$

donde H_{HF} , como se sabe tiene por expresión a

$$H_{HF} = \sum_i \left[h(i) + \sum_a [J_a(i) - K_a(i)] \right] \quad (58)$$

y el operador V viene dado en consecuencia por

$$V = \sum_{j>1} \frac{1}{r_{1j}} - \sum_a [J_a(i) - K_a(i)] \quad (58b)$$

con lo que se recupera la ecuación (18b). Esta manera de particionar al hamiltoniano en la teoría de perturbaciones (RS) de muchos cuerpos, es debida a C. Möller y M.S. Plesset⁸ quienes la introdujeron en los primeros días de la mecánica cuántica. Es por ello que a la teoría de perturbaciones RS de muchos cuerpos que utiliza esta partición, se le conoce como teoría de perturbaciones de Möller-Plesset.

La teoría de perturbaciones de muchos cuerpos de Möller-Plesset (MPPT) proporciona energías consistentes en tamaño. J. Goldstone⁹ usando métodos diagramáticos logró demostrar que las energías que se obtienen con esta teoría son, a todos los ordenes de aproximación, proporcionales al número de partículas. Esta característica de la teoría MP la hace muy útil en el estudio de sistemas moleculares.

II.5 El Método CIPSI

En la práctica, como se mencionó anteriormente aún para moléculas con pocos electrones no es posible llevar a cabo un IC completo

debido la gran extensión de la base de determinante que puede ser generada, por lo que se hace necesario trabajar con IC truncados. Con el fin de evitar los errores que dependen de este truncamiento, se recurre al esquema que proporciona la teoría de perturbaciones de Möller-Plesset en donde la energía de correlación se calcula a través del potencial de perturbación. Sin embargo su convergencia depende de la calidad de las funciones de orden cero. Pudiendo suceder que aún para el estado fundamental esta sea lenta y para los estados excitados no se alcance. Una solución alternativa consiste en trabajar con una función de onda multiconfiguracional que resulta de una variación previa sobre las configuraciones más importantes, la cual se lleva a cabo mediante una selección iterativa sobre un conjunto dado de determinantes. Este camino es seguido por el método conocido como CIPSI (Configuration Interaction by Perturbation with Multiconfigurational Zeroth-Order Wavefunction Selected by Iterative Process), el cual fué desarrollado por J. P. Malrieu¹⁰ y colaboradores, método que se bosquejará a continuación.

En el método CIPSI se determina de manera variacional la función de onda de orden cero de un estado o de varios de ellos. La variación se lleva a cabo sobre un conjunto seleccionado de determinantes, en tanto que la contribución de los otros determinantes acoplados a esta función se toma a segundo orden en perturbación.

El método se inicia con la selección de un conjunto $\{S\}$ de N determinantes generados a partir de mono y diexcitaciones llevadas a cabo sobre un determinante de referencia. Con este conjunto como base de funciones, se diagonaliza el hamiltoniano H , obteniéndose N funciones y valores propios de la energía. Para un estado M considerado la función de onda multiconfiguracional Ψ_M^0 y energía E_{VM} son tales que

$$|\Psi_M^0\rangle = \sum_{k \in S} c_{Mk}^0 |D_k\rangle \quad (59)$$

$$P_S H P_S |\Psi_M^0\rangle = E_{VM} |\Psi_M^0\rangle \quad (60)$$

Donde P_S es el operador que proyecta sobre el espacio de los determinantes contenidos en el espacio S , esto es

$$P_S = \sum_{K \in S} |D_K\rangle \langle D_K|$$

La contribución de los determinantes D_i exteriores acoplados al conjunto $\{S\}$, se incluye mediante la teoría de perturbaciones hasta segundo orden en energía

$$E_M^2 = \langle \Psi_M^0 | H | \Psi_M^0 \rangle + \sum_{I \notin S} \frac{\langle \Psi_M^0 | V | D_I \rangle \langle D_I | V | \Psi_M^0 \rangle}{E_M^0 - E_I^0} \quad (61)$$

$$|\Psi_M^1\rangle = |\Psi_M^0\rangle + \sum_{I \notin S} \frac{\langle \Psi_M^0 | V | D_I \rangle}{E_M^0 - E_I^0} |D_I\rangle \quad (62)$$

en donde, la selección de las energías E_M^0 y E_I^0 definen la partición del hamiltoniano.

II.5.1 Partición del Hamiltoniano en el Método CIPSI

En el esquema CIPSI se manejan tres tipos de particiones para el hamiltoniano de un sistema molecular que son las siguientes:

1). Partición de Möller-Plesset Baricéntrica (MPB)

En esta partición se toma como energía de orden cero E_M^0 del estado M , al valor baricéntrico de los valores esperados del hamiltoniano de Hartree-Fock en los determinantes del conjunto $\{S\}$

$$E_M^0 = \langle \Psi_M^0 | H_{HF} | \Psi_M^0 \rangle = \sum_{K \in S} |c_{MK}^0|^2 \langle D_K | H_{HF} | D_K \rangle \quad (63)$$

Las energías E_I^0 vienen dadas por

$$E_I^0 = \langle D_I | H_{HF} | D_I \rangle \quad (63b)$$

H_{HF} es el operador de Hartree-Fock (58) y V viene dada por la expresión (58b). Esta partición proporciona energías que cumplen la

consistencia de tamaño.

2). Partición de Epstein-Nesbet Baricéntrica (ENB).

En esta partición se toma como la energía de orden cero E_M^0 del estado M, al valor baricéntrico de los valores esperados del hamiltoniano en los determinantes del conjunto {S}, como parte perturbativa se toma la V de Möller-Plesset

$$E_M^0 = \langle \Psi_M^0 | H | \Psi_M^0 \rangle = \sum_{k \in S} |c_{Mk}^0|^2 \langle D_k | H | D_k \rangle \quad (62)$$

Las energías E_i^0 vienen dadas por

$$E_i^0 = \langle D_i | H | D_i \rangle \quad (63b)$$

Las energías que proporciona esta partición no cumplen la consistencia de tamaño.

3). Partición Epstein-Nesbet de Valores Propios (ENVP)

En esta última partición se toma como energía de orden cero E_M^0 del estado M, al valor de la energía variacional E_{VM} obtenido al diagonalizar al hamiltoniano en el conjunto {S}; como parte perturbativa se toma la V de Möller-Plesset

$$E_M^0 = E_{VM}$$

Las energías E_i^0 vienen dadas por

$$E_i^0 = \langle D_i | H | D_i \rangle$$

esta partición a igual que en la anterior proporciona energías no cumplen la consistencia de tamaño.

Por último, es importante señalar que J. P. Malrieu¹⁰ y colaboradores demuestran que de las tres particiones presentadas, la de Möller-Plesset Baricéntrica (MPB) es la más adecuada para describir energías de transición. Esto es debido a que las contribuciones acopladas a dos estados Ψ_i y Ψ_j se cancelan

mútuamente. En tanto que en la partición ENVP lleva a energías de transición dependientes del tamaño del sistema.

II.6 Pseudopotenciales Atómicos

El método de pseudopotenciales no empíricos consiste básicamente en sustituir la interacción carozo-carozo y carozo-valencia presente en un átomo por un potencial W_R . Lo que permite trabajar con un número mucho menor de electrones, que se traduce en una apreciable disminución del esfuerzo computacional y con resultados equivalentes a los cálculos ab initio con todos los electrones.

El método de pseudopotenciales se sustenta en que las propiedades físicas y químicas observadas en las reacciones moleculares dependen básicamente de los electrones externos de los átomos (electrones de valencia) y no de los electrones internos, electrones del carozo. Para cerciorarse de ello sólo basta con ver la tabla periódica, en donde los átomos agrupados en una misma columna (con el mismo número de electrones externos) presentan propiedades físicas y químicas semejantes.

En el presente trabajo se utilizan pseudopotenciales atómicos determinados con el método desarrollado por Ph. Durand y J.C. Barthelat¹¹, el cual se expone a continuación.

El operador hamiltoniano total de un átomo con N electrones viene dado por:

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

(en unidades atómicas)

donde Z es el número atómico del átomo. Los N electrones de átomo se pueden dividir en N_c electrones del carozo y N_v electrones de valencia, en base a lo cual el operador hamiltoniano se escribe como:

$$H = H_c + H_v \quad (2)$$

donde

$$\mathcal{H}_C = \sum_{i=1}^{N_C} \left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i} \right] + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{N_C} \frac{1}{r_{ij}} \quad (3)$$

$$\mathcal{H}_V = \sum_{i=N_C+1}^N \left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i} \right] + \frac{1}{2} \sum_{i,j=N_C+1}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{i=1}^{N_C} \sum_{j=N_C+1}^N \frac{1}{r_{ij}}$$

Renumerando los electrones de valencia de 1 a N_V , tenemos que

$$\mathcal{H}_V = \sum_{i=1}^{N_V} \left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i} \right] + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{N_V} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{i=1}^{N_V} \sum_{j=1}^{N_C} \frac{1}{r_{ij}} \quad (4)$$

de donde

$$\mathcal{H}_V = \sum_{i=1}^{N_V} \left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + W_{ps}(i) \right] + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{N_V} \frac{1}{r_{ij}} \quad (5)$$

con

$$W_{ps}(i) = -\frac{Z}{r_i} + \sum_{j=1}^{N_C} \frac{1}{r_{ij}}$$

El pseudo-hamiltoniano total de valencia definido a partir de \mathcal{H}_V viene dado por la expresión:

$$\mathcal{H}_{ps} = \sum_{i=1}^{N_V} \left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i} + \sum_{j=1}^{N_C} \frac{1}{r_{ij}} \right] + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{N_V} \frac{1}{r_{ij}} \quad (6)$$

las coordenadas de los electrones de carozo se consideran fijas (coordenadas medias). Aplicando el método de Hartree-Fock al anterior hamiltoniano, conduce a un sistema de N_V ecuaciones monoeléctricas:

$$\left\{ -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i} + \sum_{j=1}^{N_C} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{j=1}^{N_V} [J_j - K_j] \right\} \phi_{v_i} = \epsilon_{v_i} \phi_{v_i} \quad (7)$$

para $(i=1, \dots, N_v)$

Las funciones ϕ_v son las funciones pseudo orbitales de valencia; el operador monoeléctrico resultante H_{ps} tiene la forma general:

$$H_{ps} = T + W_{ps} + V_{\phi_v} \quad (8)$$

donde V_{ϕ_v} representa la suma de los operadores de Coulomb y de intercambio. Así tenemos que:

$$\left\{ T + W_{ps} + V_{\phi_v} \right\} \phi_v = c_v \phi_v \quad (9)$$

Consideremos ahora la aplicación del método de Hartree-Fock al Hamiltoniano Total del átomo, expresión (1), la que conduce a un sistema de N ecuaciones monoeléctricas:

$$\left\{ -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \frac{Z}{r_1} + \sum_{j=1}^N [J_j - K_j] \right\} \varphi_i = c_i \varphi_i \quad \text{para } (i=1, \dots, N) \quad (10)$$

donde φ_i son las funciones orbitales y c_i las energías orbitales. El operador monoeléctrico resultante H (el operador de Fock)

tiene la forma general:

$$H = T - \frac{Z}{r} + V_{\varphi_C} + V_{\varphi_v} \quad (11)$$

donde V_{φ_C} y V_{φ_v} representan la suma de los operadores de Coulomb y de Intercambio para la parte del carozo y de valencia respectivamente. Así tenemos que:

$$\left\{ T - \frac{Z}{r} + V_{\varphi_C} + V_{\varphi_v} \right\} \varphi = c \varphi \quad (12)$$

Consideremos ahora la relación que guardan el operador H_{ps} y el operador H, la cual viene dada por:

$$H_{ps} = H + V_R \quad (13)$$

El operador V_R es un operador monoeléctrico hermitiano, repulsivo alrededor del núcleo de átomo, de manera tal que las energías propias más bajas de H_{ps} coincidan con las energías propias c_v de H en la región de valencia. Sustituyendo (11) en (13) se tiene que:

$$H_{ps} = T - \frac{Z}{r} + V_{\phi_C} + V_{\phi_V} + V_R \quad (14)$$

Ahora comparando la expresión (8) y la (9), se tiene que:

$$W_{ps} = -\frac{Z}{r} + V_{\phi_C} + V_{\phi_V} - V_{\phi_v} + V_R$$

como el operador W_{ps} a grandes distancias tiende a $-\frac{N_v}{r}$, es conveniente tomar

$$W_{ps} = -\frac{N_v}{r} + W_R \quad (15)$$

donde

$$W_R = V_{\phi_C} - \frac{N_C}{r} + V_{\phi_V} - V_{\phi_v} + V_R \quad (16)$$

W_R es un operador no local (debido a los términos no locales que contiene); redefiniendo a $z = N_v$, tenemos de la expresión (15) que

$$W_{ps} = -\frac{z}{r} + W_R \quad (17)$$

Sustituyendo (17) en (9), se tiene

$$\left\{ T - \frac{z}{r} + W_R + V_{\phi_V} \right\} \phi_v = c_v \phi_v \quad (18)$$

El operador W_R es repulsivo en las vecindades del núcleo, atractivo en la región del carozo y cero en la región de valencia. El objetivo del método de pseudopotenciales es determinar una expresión para este operador. El método desarrollado por Durand y Barthelat¹¹ para la calcular pseudopotenciales atómicos, se inicia con la determinación de los pseudo-orbitales de valencia ϕ_v . Se pide que éstos no presenten nodos en la región del carozo. El propósito es evitar el uso una base extensa, la cual se hace

necesaria para llegar a reproducir las oscilaciones de estas funciones de onda cerca del núcleo. Esta restricción se basa en que sólo la parte externa de los orbitales de valencia contribuyen a la descripción de los enlaces de las moléculas. Los pseudo-orbitales vienen definidos por las siguientes condiciones:

- 1) La parte radial del pseudo-orbital ϕ_v y del orbital de valencia verdadero ϕ_v coinciden lo mejor posible a partir de una distancia r superior a cierto radio carozo R_c .
- 2) La parte radial de ϕ_v decrece de manera monótona hacia cero para $r < R_c$.

Para un orbital dado el valor de R_c se obtiene por la intersección de la parte radial $P(r)$ del orbital de valencia con el orbital del carozo más externo de la misma simetría. Los pseudo-orbitales son obtenidos minimizando la función:

$$f = \langle \phi_v - \phi_v | \phi_v - \phi_v \rangle_{R_c} \quad (19)$$

con la constricción

$$\langle \phi_v | \phi_v \rangle = 1$$

Una vez que se han determinado los pseudo-orbitales de valencia, se obtiene el operador pseudopotencial W_R , el cual se propone en forma semi-local de la siguiente manera:

$$W_R = \sum_l \sum_n \frac{B_{n,l}}{r^n} P_l \quad (20)$$

donde P_l es el proyector de polinomios de Legendre; los coeficientes $B_{n,l}$ se determinan minimizando la norma:

$$\| \theta \| = \left[c^2 + [c' - 2 c_v c_v'] S_v^2 \right]^{1/2} \quad (21)$$

con

$$S_v = \langle \phi_v | \phi_v \rangle$$

$$c_v' = \langle \phi_v' | T - \frac{Z}{r} + V_{\phi_v} + \sum_l \sum_n \frac{B_{l,n}}{r^n} P_l | \phi_v' \rangle$$

Los coeficientes $B_{l,n}$ encontrados, a su vez pueden desarrollarse en términos de funciones gaussianas.

Es de destacar que en el método desarrollado por Durand y Barthelat, los pseudopotenciales son determinados por el conocimiento simultáneo de una previa selección de pseudo-orbitales de valencia ϕ_v y las energías atómicas de valencia ϵ_v obtenidas de cálculos teóricos Hartree-Fock del estado fundamental del átomo y promedios de los primeros estados excitados.

II.7 Bibliografía

1. M. Born , J.R. Oppenheimer, Ann. Physik, 1927, 84, 457.
2. W. Pauli, Phys. Rev., 1940, 58, 716.
3. C.C.J. Roothaan, Rev. Mod. Phys., 1951, 23, 2, 69.
4. P.O. Löwdin, Advan. Chem. Phys., 1959, 2, 207.
5. L. Brillouin: " Les Champs 'self-consistents' de Hartree et de Fock," p. 19, Hermann & Cie, Paris, 1934.
6. J.C. Slater: " Quantum Theory of Atomic Structure." vols. 1 y 2, McGraw-Hill Book Company, New York, 1960.
7. R.J. Bartlett, G.D. Purvis, Int. J. Quant. Chem., 1978, 14, 561.; E.R. Davidson, The World of Quantum Chemistry, R. Daudel and B. Pullman, Eds. (Reidel, Dordrecht, 1974).
8. C. Möller , M.S. Plesset, Phys. Rev., 1934, 46, 618.
9. J. Goldstone, Proc. Roy. Soc. (Lond.) A, 1957, 239, 267.
10. B. Huron, J.P. Malrieu, P. Rancurel, J. Chem. Phys., 1973, 58, 12, 5745.
11. Ph. Durand y J.C. Barthelat, Theoret. Chim. Acta (Berl.), 1975, 38, 283; Tesis Doctoral de J.C. Barthelat: "Determination Théorique de Pseudopotentiels Atomiques et Applications Moléculaires". Universidad Paul Sabatier de Toulouse, Francia (1977)

Capítulo III

Estudios Experimentales y Teóricos Previos sobre la Activación de Metano por Cobre Fotoexcitado.

III.1 Introducción

El objetivo de este capítulo es presentar una revisión de los principales estudios experimentales y teóricos previos que se han llevado a cabo sobre la activación del enlace C-H del metano por cobre fotoexcitado y de la estructura de la molécula de CH_3CuH .

El primer estudio experimental de la activación de metano por metales fotoexcitados se publicó en 1980 por W.E. Billups et al. [1]; en él se encuentra que los metales que activan al metano son: manganeso, hierro, cobalto, zinc, plata, oro y cobre. Llegando a generar moléculas CH_3MH . La fotorreacción se presenta cuando se irradia con luz en la región donde se conoce que el átomo libre la absorbe. Paralelamente a este trabajo se desarrolló un estudio sobre la activación de metano por átomos de cobre fotoexcitados realizado por G.A. Ozin et al. [2], el cual se publicó en 1981. En este trabajo se realiza la fotoexcitación del cobre con longitudes de onda de 320 nm, cuando el metal se encuentra depositado en una matriz de metano a muy baja temperatura (12 K), el resultado es una reacción que lleva a los productos CuH , CH_3 , CuCH_3 y H , a través de la fotodescomposición de un producto intermediario, CH_3CuH . La radiación de 320 nm corresponde exactamente a la longitud de onda de la luz con la que se lleva a cabo la transición del estado ^2S al ^2P de cobre. Los dos trabajos anteriores iniciaron el estudio de la interacción cobre excitado-metano.

El grupo encabezado por G.A. Ozin, continuó con el estudio de interacción cobre-metano y en una serie de tres artículos [3-5] presentan los resultados experimentales más importantes de esta interacción. La revisión de esta serie de artículos constituye la primera parte de este capítulo.

Motivados por los trabajos iniciales experimentales sobre la

interacción cobre-metano aparecen publicados en la literatura dos trabajos teóricos: el primero en 1983, debido a R.A. Poirier et al. [6] y el segundo en 1988, por G.E. Quelch et al. [7]. El trabajo de R.A. Poirier es a nivel Restricted Hartree-Fock (RHF), donde la interacción cobre-metano se estudia en base a las energías de los sistemas participantes en la reacción. En el estudio de G.E. Quelch se determinan geometrías, configuraciones electrónicas y energías de los cuatro estados que resultaron ser los más bajos de CH_3CuH . Los parámetros geométricos se optimizaron a nivel RHF. Considerando los parámetros geométricos obtenidos, determinan valores de la energía de los cuatro estados mediante cálculos que incluyen interacción de configuraciones (IC).

III.2 "Activación de Metano por Átomos de Cobre Fotoexcitados y la Fotoquímica del Metilhidruro de Cobre en Matrices Sólidas de Metano". J. Mark Parnis, Steven A. Mitchell, Jaime García-Prieto y Geoffrey A. Ozin; J. Am. Chem. Soc., 1985, 107, 8169-8178.

Debido a la importancia que revisten para el estudio de la activación de metano por átomos de cobre en los estados ^2S , ^2D y ^2P , se presenta una revisión de los principales resultados experimentales obtenidos por de J.M. Parnis y colaboradores, en el estudio de la activación del enlace C-H de metano por átomos fotoexcitados de cobre que se encuentran depositados en matrices sólidas de metano.

Los principales resultados y puntos considerados en el estudio son:

- La fotólisis de cobre en el intervalo de 305 a 325 nm (que corresponde a la transición $^2\text{S} \rightarrow ^2\text{P}$) en una matriz de metano a temperatura de 12 K lleva a la formación de metilhidruro de cobre, CH_3CuH , el cual es caracterizado por una combinación de técnicas de espectroscopías Infrarroja (IR), Ultravioleta Visible (UV-vis), de estudios de Resonancia de Espín Electrónico (EPR) y de traza de isótopos de ^1H , ^2H y ^{13}C .
- El sistema CH_3CuH se muestra sensible a una ancha absorción centrada en 350 nm, extendiéndose a la región de los 305 a 325 nm.

- La fotólisis en una banda angosta de 350 nm causa la fragmentación de CH_3CuH a CH_3 , H, Cu, CuCH_3 y CuH .
 - El calentamiento en el intervalo de temperatura de 10 a 30 K de una matriz que contiene los fragmentos de la fotólisis da como resultado la reconstitución del CH_3CuH .
 - Se propone un mecanismo de dos etapas sustentado tanto en evidencia experimental, como por una simulación computacional del comportamiento de Cu, CH_3 y CH_3CuH , basada en los espectros EPR observados.
 - La estructura molecular y los enlaces de CH_3CuH es tratada a la luz de las observaciones experimentales.
- Los puntos anteriores se revisan a continuación.

III.2.1 Fotólisis Primaria en el intervalo de 305-320 nm

La característica más importante del espectro de absorción de Ultra Violeta-visible (UV-visible) de cobre depositados en una matriz sólida de metano, es la absorción que presenta en el intervalo de 305-320 nm, la cual es asignada a la transición atómica resonante $^2\text{S} (4s^1) \rightarrow ^2\text{P} (4p^1)$ de cobre por comparación con el espectro de cobre en fase gaseosa. A diferencia de este último espectro, se presentan cinco picos, los cuales corresponden a dos sitios de absorción distintos, tres a un sitio y los dos restantes al otro; este punto se volverá a tratar en sección subsecuente.

Es importante señalar que a diferencia de lo que sucede en la excitación $^2\text{S} \rightarrow ^2\text{P}$ de cobre en matrices de gases raros, en donde se presenta fluorescencia atómica acompañada de difusión fotoinducida y agregación de cobre, no es el caso en matrices de metano, donde la excitación da como resultado una rápida pérdida de la absorción de cobre atómico sin alguna evidencia de fluorescencia ó agregación. Los espectros de absorción de luz visible en el ultravioleta muestran, que la disminución del espectro de absorción de cobre es acompañada por un crecimiento de una ancha absorción alrededor 220 nm y del crecimiento de una absorción muy ancha centrada en 350 nm. Durante el curso de la fotólisis, estas nuevas absorciones exhiben dos tipos distintos de comportamiento; esto permite clasificarlas como aquellas cuyo crecimiento persiste (220

nm y 200 nm), que corresponde a los productos finales y aquellos cuyo crecimiento alcanza un valor máximo para después ir disminuyendo el ó los productos intermediarios. La razón de pérdida de cobre durante la fotólisis no cambia esencialmente si se trabaja con matrices de CD_4 en lugar de CH_4 en el intervalo de longitudes de onda de 305-325 y temperaturas que van de 12 a 25 K. Un comportamiento análogo para la absorción de cobre en la fotólisis fué observado por medio de espectroscopía EPR.

La naturaleza de los productos de la fotólisis fué estudiada con espectroscopía de absorción infrarroja. Se siguió el desarrollo de la fotólisis que se desencadena a 320 nm de una muestra típica. Para tener una mejor identificación de los productos, también se estudia la fotólisis en muestras de CD_4 y $^{13}CH_4$. De manera semejante a los estudios en UV-visible, los espectros de absorción de infrarrojo permiten agrupar a los productos de la fotólisis en productos intermediarios (1697 y 1011 cm^{-1}) y productos finales (1850 y 611 cm^{-1}). Las bandas de absorción más prominentes corresponden a aquellas situadas en los 1850 y 611 cm^{-1} y se atribuyeron a los productos finales CuH y CH_3 respectivamente; en el caso de CuH se compararon con las frecuencias de absorción de CuH y CuD en fase gaseosa. La absorción en 220 nm está asociada muy probablemente a la transición $X \rightarrow D$ de CuH .

El crecimiento y decaimiento de los patrones de absorción del infrarrojo observado para los productos durante la fotólisis indican la existencia de al menos dos tipos de productos distintos a CuH y CH_3 , uno de ellos resulta ser el $CuCH_3$, el cual es identificado mediante el cambio en la frecuencia de su principal banda de absorción en matrices de CD_4 y $^{13}CH_3$. La identificación de la molécula de CH_3CuH , se llevó a cabo mediante la observación del cambio de su principal frecuencia de absorción en una matriz de CD_4 , que permitió asociarla al modo de vibración de la parte CuH y del cambio de frecuencias de absorción de la parte CH_3 .

III.2 2 Estudios de Resonancia de Espín Electrónico (EPR)

La excitación de cobre que se encuentra en una matriz de metano, mediante luz de longitud de onda de 320 nm, causa la disminución de

las líneas EPR asociadas con el cobre atómico, así como el surgimiento de los rasgos que identifican radicales metil e hidrógeno. En el espectro EPR además de las líneas asociadas a CH_3 y H se tienen otras líneas que fueron observadas después de una breve fotólisis a 315 nm. Estas exhiben un crecimiento y decaimiento semejante al encontrado en las bandas de los espectros de infrarrojo y ultravioleta-visible asignadas al CH_3CuH , siendo estables por largos periodos de tiempo sin fotólisis y abajo de 40 K y desaparecen después de una fotólisis prolongada a 305-325 nm. La apariencia general de la absorción del intermediario (CH_3CuH) es consistente con una molécula C_{3v} ó cercana a ella. Los espectros registrados para CH_4 , CD_4 y $^{13}\text{CH}_4$ muestran un desdoblamiento hiperfino atribuible a un hidruro, deuteruro y núcleos de carbono-13 respectivamente, el cual es característico de los compuestos que contienen hidrógeno ligado a cobre. Los espectros de EPR también indican la presencia de cobre.

III.2.3 Estudios del calentamiento de una Matriz de Metano que contiene a los Productos de la Fotólisis Inducida por Átomos Excitados de Cobre.

En todos los casos estudiados, el espectro de la absorción infrarroja asociado a varios de los productos presentes después de la fotólisis a 315 nm de cobre, disminuye después del calentamiento de la matriz (12-35 K): CuH , CH_3 y CuCH_3 . A su vez, todas las absorciones asociadas con la molécula de CH_3CuH reaparecen. Un comportamiento similar puede ser observado en el espectro de absorción de ultravioleta-visible y de EPR después del calentamiento de la matriz que contiene los productos de la fotólisis de cobre. No se observó un crecimiento significativo de otros fragmentos ó especies detectadas antes del calentamiento. En muchos casos la cantidad de CH_3CuH recuperada fué menor con respecto a la recombinación completa. Tampoco se observó crecimiento de la absorción de cobre. El último resultado es muy importante pues indica inequívocamente que la obtención de cobre observada en una segunda fotólisis no se debe a una eliminación reductiva térmica.

III.2.4 Fotólisis Secundaria a 350 nm

En base a los resultados expuestos en los párrafos anteriores, estos autores proponen varios posibles caminos de reacción que pueden estar asociados con la excitación $^2S \rightarrow ^2P$ de cobre en metano a 305-325 nm. Los tres caminos más probables son:

- 1) Inserción de cobre en estado 2P en el enlace C-H de CH_4 para formar CH_3CuH , seguida de una fotólisis secundaria de CH_3CuH , que genera varios tipos de fragmentos.
- 2) Abstracción de hidrógeno de CH_4 por parte de cobre 2P , obteniendo CuH y CH_3 , seguida de una rápida recombinación de estos fragmentos llega a formar CH_3CuH . Por último mediante una fotólisis secundaria se obtienen los fragmentos encontrados en el experimento.
- 3) Inserción de cobre en estado 2P en el enlace C-H de CH_4 para formar CH_3CuH en un estado excitado no ligado ó dissociativo, de donde se sigue la fragmentación ó bien la relajación al estado fundamental de CH_3CuH , donde se fragmenta mediante una fotólisis secundaria.

Los tres mecanismos anteriores invocan, después de la excitación inicial al estado 2P de cobre, la necesidad de una fotólisis secundaria del producto intermediario CH_3CuH en estado fundamental.

Con el propósito de establecer el papel que juega la fotólisis secundaria, se emprende el estudio del comportamiento fotolítico de CH_3CuH en la cola de absorción observada con UV-visible durante la fotoexcitación inicial. La fotólisis secundaria fué llevada a cabo a 350 nm sobre una muestra que contiene una cantidad grande de CH_3CuH . La muestra es generada mediante una banda angosta (8 nm) de la excitación de cobre depositados en metano en el intervalo de los 305-315 nm. El procedimiento anterior reduce en algo la fotólisis secundaria del intermediario. El efecto de la fotólisis a 350 nm fué seguido mediante una combinación de espectroscopía UV-visible, infrarroja y EPR:

- El espectro de absorción de UV-visible de una matriz Cu/CH_4 parcialmente fotolizada (305 nm, 60 min), muestra la reaparición de una cantidad significativa de cobre, alrededor de un 20% del

espectro de absorción inicial de cobre.

- El espectro de absorción EPR de una matriz Cu/CH₄ parcialmente fotolizada (305 nm, 70 min), muestra la desaparición completa de los rasgos asociados con CH₃CuH por un lado y por el otro se observa el crecimiento de la absorción debida a átomos de cobre, radicales metil y átomos de hidrógeno. La recuperación de cobre es de aproximadamente 25%; este camino es, por tanto, una significativa ruta de fragmentación.

- El espectro de la absorción de infrarrojo de una matriz de Cu/CH₄ parcialmente fotolizada (315 nm, 30 min), muestra la ausencia de los picos asociados a CH₃CuH así como el crecimiento de las bandas asociadas con CuH, CuCH₃ y CH₃.

En todos los casos el crecimiento de CuH fué mucho más grande que el de CuCH₃. La producción de las moléculas de CuH y CuCH₃ correlacionan respectivamente con la producción de radicales CH₃ y de hidrógeno. De los resultados anteriores se tiene que el patrón de distribución de los productos durante la fotólisis a 305-325 nm es el mismo que el de la fotólisis a 350 nm.

Las tres rutas propuestas por estos autores para la fragmentación causada por la fotólisis a 350 nm son:

- 1) Fragmentación total para formar Cu, CH₃ y H.
- 2) Fragmentación parcial a CuH y CH₃ ó CuCH₃ y H.
- 3) Eliminación reductiva a cobre y metano.

La fragmentación total, ruta 1, se puede descartar, debido a criterios de energía, como se verá en una sección subsecuente.

En el capítulo IV, como resultado de esta tesis se muestra que la fotodescomposición de CH₃CuH viene dada por una combinación de fragmentación parcial y eliminación reductiva.

III.2.5 Simulación del comportamiento fotoquímico por EPR

Con el fin de determinar el origen de los fragmentos formados durante la fotólisis de cobre en 305-325 nm, se realizó la simulación computacional del crecimiento y decaimiento de los espectros de absorción EPR de Cu, CH₃CuH y CH₃. El resultado encontrado es: el crecimiento de los radicales metil depende casi enteramente de la concentración de CH₃CuH. La concordancia entre

comportamiento simulado del crecimiento y decaimiento de estos productos con el observado en los espectros EPR es muy buena. La simulación anterior se llevó a cabo debido a la falta en ese entonces de estudios sobre las rutas de reacción de la interacción cobre-metano.

III.2.6 Estructura del metilhidruro de Cobre

La estructura exacta de CH_3CuH no se puede determinar del todo en base a sus espectros EPR observados en matrices de metano, ya que en la región crítica estos se ven oscurecidos por el traslape con fuertes absorciones debidas a los radicales metil presentes. La porción observada puede ser asociado a un complejo axial ó cercano a la simetría C_{3v} .

La interacción hiperfina dominante es debida al acoplamiento de un electrón no apareado con los núcleos de cobre. La magnitud de absorción hiperfina de cobre sugiere que el electrón reside principalmente en un orbital de tipo d. El acoplamiento hiperfino de cobre con ^1H , ^2H y núcleos ^{13}C indica que el orbital molecular simplemente ocupado contiene contribuciones del 1s de hidrógeno, 2s y 2p de carbono; en suma el espectro corresponde al de un electrón localizado en tres centros.

III.3 "Fotoquímica de Átomos de Metales de Transición: Reacciones con Hidrógeno Molecular y Metano en Matrices a Bajas Temperaturas".
A. Ozin, John G. McCaffrey y J. Mark Parnis; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1986, 25, 1072-1085.

La revisión de este trabajo se debe a la discusión que en él se presenta sobre la estructura la matriz de metano, cuando ésta se encuentra bajos las condiciones en las que se llevaron a cabo los experimentos de la fotoexcitación de átomos de cobre depositados en dicha matriz.

Los principales resultados y puntos considerados en el estudio son:

- Revisión de la información experimental de la activación de

hidrógeno molecular, metano y etano por átomos metálicos fotoexcitados (plata, cobre, manganeso y fierro) en matrices criogénicas. La revisión incluye tanto el comportamiento del estado fundamental como el de estados electrónicos excitados del metal.

- Los resultados de la fotoexcitación de cobre en una matriz de metano se presentan en tres secciones de interés: estructura del entorno de cobre en la matriz de metano, fotoinserción contra fotodimerización y fragmentación de CH_3CuH en la reacción matricial $\text{Cu}(^2\text{P})/\text{CH}_4$. Estas secciones se tratan a continuación.

III.3.1 Estructura del Entorno de Cobre en la Matriz de Metano.

Los diagramas de fase P/T de metano sólido en el rango de 0-35 K y 0-5 kbar se presentan en la referencia [8]. La matriz sólida de metano en estos rangos exhibe varias fases; la fase I que es orientacional desordenada; la fase II que viene siendo parcialmente ordenada y las fases ordenadas III y IV que sólo existen bajo mayores presiones. La fase II a bajas presiones existe entre los 10 y 20 K por lo que corresponde a las condiciones experimentales presentes en el experimento de la fotoquímica de cobre en matrices de metano. En esta fase los átomos de carbono se arreglan en una red cúbica centrada en las caras con el grupo espacial $\text{Fm}\bar{3}\text{c}$. Tres cuartas partes de las moléculas se encuentran ordenadas en sitios con simetría D_{2d} y un cuarto se encuentran orientacionalmente desordenadas (sitios con simetría O), referencia [9]. El reemplazo de metano ordenado por un metal produce tres clases de vecinos cercanos en la interacción $\text{M}\cdots\text{CH}_4$: unos con aspecto de C_{3v} (face-on), en C_{2v} (edge ó side-on) y en interacción C_{3v} frontal (apex ó end-on). En cambio al sustituir metano por un metal en un entorno de moléculas orientacionalmente desordenadas se tienen dos clases de vecinos de aspecto C_{2v} (edge). La interacción $\text{M}\cdots\text{CH}_4$ puede sacar del desorden rotacional en que se encuentran las moléculas de metano de los sitios O y llevarlas a una orientación preferencial con los átomos M. Es decir la fase II presenta dos tipos posibles sitios de sustitución.

El espectro de absorción de cobre de la resonancia $^2\text{S} \rightarrow ^2\text{P}$ en una matriz de metano muestra cinco componentes principales, las

cuales pueden ser divididos en un grupo de tres (las grandes) y un grupo de dos (las pequeñas). Lo anterior se debe a que la fase II, como se vió, presenta dos tipos posibles de sitios de sustitución.

III.3.2 Fotoinserción contra Fotodimerización.

Se ha observado que la interacción cobre fotoexcitado-metano solamente conduce al rompimiento del enlace C-H del metano, a diferencia de otras interacciones metal fotoexcitado-metano, en donde también se presenta fotodimerización, por ejemplo en plata-metano. Se ha propuesto que la diferencia de comportamiento entre metales es consecuencia del entorno preferido por cada átomo en particular. Para el átomo de cobre parece ser que los principales sitios de reemplazo son aquellos que ocupan las moléculas de metano orientacionalmente desordenadas, en cuyo entorno se presenta una mayor exposición de enlaces C-H ante el metal, primordialmente en C_{2v} , favoreciéndose con ello la inserción. En menor grado se supone que el acercamiento C_{3v} también lleva a la inserción, en tanto que el acercamiento en vértice llevaría a encuentros no reactivos con respecto a la inserción y eventualmente podría conducir a la fotodimerización, que no se observa.

III.3.3 Fragmentación de CH_3CuH en la Reacción Matricial $Cu(^2P)/CH_4$

Es razonable proponer que el acercamiento de cobre a la molécula de CH_4 se inicia por una ruta en que la interacción es cercana a la simetría C_{2v} , seguida por la inserción en el enlace C-H de donde se alcanza a CH_3CuH con simetría C_s .

La posición energética relativa de los reactantes y de los productos finales se determinó mediante datos de espectroscopía UV-Visible. En base a consideraciones de correlación entre estados electrónicos, se bosquejan algunas partes de las rutas de reacción que conectan a los estados electrónicos de los reactantes en la interacción, con los estados del producto intermedio y de los productos finales. Sin embargo para determinar las rutas de reacción es ineludible llevar a cabo cálculos moleculares de

primeros principios, los cuales presentamos en el capítulo siguiente.

El diagrama de energías relativas y la correlación electrónica llevan a:

- El estado fundamental de CH_3CuH correlaciona con los reactantes $\text{Cu} (^2\text{S}) + \text{CH}_4 (\text{A}_1)$, encontrándose energéticamente encima de ellos.
- Los estados fundamentales de los reactantes y los productos correlacionan a través del estado fundamental de CH_3CuH . Los productos $\text{CuH} + \text{CH}_3$ en estado fundamental sólo se pueden alcanzar desde los reactantes $\text{Cu} (^2\text{S}) + \text{CH}_4$ si se proporciona una cierta cantidad de energía.
- El sistema $\text{Cu} (^2\text{D}) + \text{CH}_4 (\text{A}_1)$ es ligeramente más bajo en energía que el sistema $\text{CuH} (^1\Sigma) + \text{CH}_3 (\text{A}_1)$.
- El sistema $\text{CuH} (^1\Sigma) + \text{CH}_3 (\text{A}_1)$ no es energéticamente alcanzable desde $\text{Cu} (^2\text{P}) + \text{CH}_4$.
- El sistema $\text{Cu} (^2\text{P}) + \text{CH}_4 (\text{A}_1)$ correlaciona adiabáticamente con un estado excitado de CH_3CuH .

El bosquejo realizado de las rutas de reacción, sólo permite proponer que después de la excitación $(^2\text{S}) \rightarrow (^2\text{P})$ de un átomo de cobre en presencia de metano, el sistema sigue una curva A' , la cual conduce a un estado excitado de CH_3CuH , de donde mediante una transición no adiabática se alcanza la curva A' que lleva a CH_3CuH al estado fundamental.

III.4 "Fotoquímica del Metilhidruro de Cobre, CH_3CuH : Dependencia de la longitud de onda de la distribución de productos". J. Mark Parnis y Geoffrey A. Ozin; J. Phys. Chem., 1989, 93, 4023 - 4029.

La revisión de este trabajo se consideró debido al amplio estudio que en él se presenta sobre la fotoquímica del CH_3CuH ; estudio que aporta resultados sobre el papel que desempeña la fotoexcitación secundaria, en la reacción observada que desencadenan los átomos fotoexcitados de cobre depositados en una matriz de metano.

Los principales puntos y resultados considerados en este estudio son:

- Se examina la fotoquímica de la matriz de CH_3CuH .

-- Se proponen mecanismos de reacción para explicar la fotólisis observada.

- En el intervalo de los 270 a 700 nm el espectro de absorción es liso.

- La fotólisis de CH_3CuH entre los 270 y 500 nm produce principalmente CH_3 + CuH , mientras que la producción dominante entre los 500 y 700 nm es de cobre. No se observa la producción de hidrógeno entre los 450 y 700 nm.

Los puntos anteriores se revisan a continuación.

Los estudios iniciales sobre la fotoquímica de CH_3CuH se llevaron a cabo con luz de longitud de onda en la región de los 350 nm, extendiéndose al intervalo de los 330 a 400 nm. El comportamiento de la producción relativa entre CH_3 y H presentaba un máximo en 350 nm y parecía mantenerse independiente de la longitud de onda por lo que la fotólisis se confinó a la producida por esta longitud de onda. La revisión de los datos obtenidos en la fotólisis secundaria, así como los resultados de nuevos experimentos que indicaban una tendencia hacia la reducción de la producción de H en el intervalo de 330 a 400 nm por el otro, llevó a cubrir un mayor intervalo de longitudes de onda. El nuevo intervalo estudiado es [270-700 nm].

La actividad fotoquímica empieza alrededor de los 270 nm y continúa mas allá de los 700 nm. Para la fotoexcitación entre 300 a 325 nm la reacción se llevó a plenitud, pues la fotoexcitación de cobre en estas longitudes de onda es muy eficiente.

Las curvas de formación de productos en función de la longitud de onda durante la fotólisis de CH_3CuH muestran las siguientes tendencias:

- La producción de CH_3 parece mostrar un máximo en la región de los 375 nm (76 kcal/mol) para subsecuentemente decrecer.

- La ausencia de crecimiento de producción de H para longitudes de onda mayores a 425-450 nm.

- En 350 nm la recuperación de cobre registrada es 25%, en tanto que para longitudes mayores de 600 nm alcanza alrededor del 70%. Se puede decir que la producción de cobre es la ruta de descomposición dominante en longitudes de onda arriba de los 500 nm.

Con datos experimentales existentes es posible realizar un

diagrama de energías relativas de los reactantes y productos finales involucrados en la reacción que se desencadena por la fotoexcitación de cobre en una matriz de metano, no así para la energía de la molécula intermediaria CH_3CuH . G.A. Ozin estima la energía de esta molécula, en base a la fuerza de enlaces metil-metal, metal-hidrógeno y la energía de promoción requerida para poner al metal en un estado electrónico con la configuración necesaria para formar el enlace en cuestión. Argumentos paralelos a los expuestos en un trabajo de Armentrout et al. [10].

III.4.1 Fotoquímica de Metilhidruro de Cobre

La amplia absorción de CH_3CuH alrededor de los 350 nm, es típica de una transición electrónica hacia un estado superior disociativo ó muy débilmente ligado desde donde la fragmentación ocurre. Sin embargo la dependencia de la longitud de onda del tipo de producto observado sugiere que puedan estar involucrados más de un estado excitado en la fragmentación ó que existan varios caminos de salida para el ó los estados en cuestión.

Consideraciones energéticas hacen que la fragmentación de CH_3CuH a los productos CH_3 , Cu y H en el intervalo de los 300 a los 700 nm sea altamente improbable. La observación de producción de cobre en longitudes de onda tan largas como 700 nm (40 kcal/mol) indican que energías de excitación mucho más bajas que la energía de disociación estimada de los enlaces de CH_3CuH puede llevar a la formación de cobre; por lo tanto, el proceso de fragmentación total no necesita ser considerado como el principal origen de cobre durante la fotólisis de CH_3CuH entre 300 y 700 nm.

Al descartar a la ruta de fragmentación en la fotodescomposición de CH_3CuH , restan sólo dos posibilidades: una combinación de fragmentación parcial con eliminación reductiva ó bien una exclusiva fragmentación parcial seguida de una reacción secundaria.

En la eliminación reductiva se espera que participe un estado excitado de simetría doblada, mientras que la fragmentación parcial puede deberse tanto a una geometría lineal como doblada.

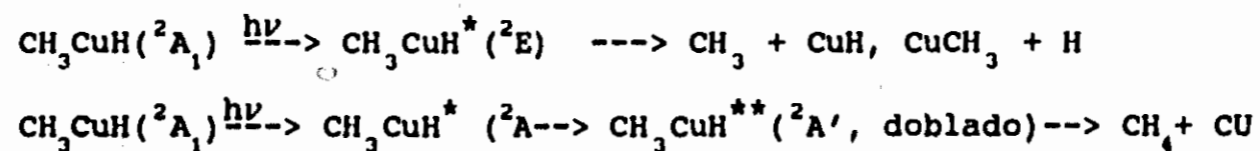
En un intento para explicar los resultados encontrados en sus experimentos de fotoexcitación de matrices ricas en CH_3CuH , los

autores, proponen tres esquemas.

III.4.1.1 Esquemas de las Posibles Rutas que Determinan la Fotoquímica del Metilhidruro de Cobre.

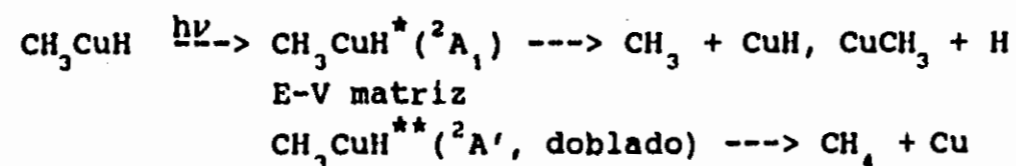
- Se tienen dos estados excitados, desde donde ocurren la fragmentación parcial ó la eliminación reductiva, los cuales podrían trasladarse en la región de 300 a 700 nm.

Esquema 1

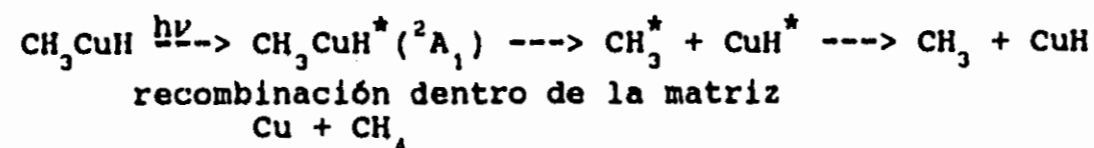


- Un solo estado excitado que es poblado conduce a la distribución final observada de productos, la que es dependiente del exceso de energía traslacional, rotacional y vibracional de los fragmentos resultantes en la fragmentación inicial:

Esquema 2



Esquema 3



Las estados de CH_3CuH considerados, son los determinados por G.E. Quelch y colaboradores [7], en donde los cálculos RHF (Restricted Hartree Fock) realizados presentan al estado fundamental con una geometría de simetría C_{3v} .

No obstante que los esquemas anteriores engloban a los dos

procesos principales que, se espera, gobiernan la fotoquímica de CH_3CuH en el intervalo de radiación considerado, la explicación de la fotoquímica observada sólo se puede dar mediante la determinación de las curvas de reacción que definen los estados participantes de la molécula.

III.4.2 Comparación con la Interacción Cobre-Hidrógeno Molecular

Los detalles experimentales de la reacción entre cobre fotoexcitado e hidrógeno molecular en matrices sólidas de gases raros, sugieren algunas diferencias fundamentales entre los procesos que llevan a la formación de CuH_2 y a CH_3CuH . Los estudios de aislamiento matricial [11] han mostrado que la excitación de cobre de $^2\text{S} \rightarrow ^2\text{P}$ en presencia de H_2 (1:10 en $\text{H}_2/\text{gas noble}$) llevan a la formación de CuH y H sin evidencia alguna de CuH_2 como intermediario. Los intentos para formar CuH_2 por recalentamiento térmico de matrices que contienen una gran cantidad de CuH y H tienen alta eficiencia en recuperar cobre, ya sea, a través de la abstracción de hidrógeno ó de la formación de CuH_2 . Lo último requiere que el CuH_2 sea altamente inestable con respecto a la eliminación reductiva. Los resultados experimentales no permiten distinguir entre las anteriores alternativas.

El sistema Cu/H_2 por lo tanto difiere fundamentalmente de Cu/CH_4 en su aparente inhabilidad para generar cantidades significativas de un producto de inserción, tanto en la excitación de cobre como en el recalentamiento térmico de $\text{CuH} + \text{H}$.

El hecho observado de que CH_3CuH puede ser formado y estabilizado en una matriz de metano, se interpreta como el indicio de una barrera más grande a la eliminación reductiva de CH_4 desde CH_3CuH que la de H_2 desde CuH_2 . La diferencia en la relativa inestabilidad de los dihidruros metálicos con respecto a los hidruros metilmetálicos (CH_3MH) ha sido predicha [12] y se atribuye a la naturaleza direccional del orbital sp^3 de CH_3 con respecto a esfericidad del orbital 1s de H .

La ausencia de CuH_2 durante la fotoexcitación primaria de átomos de cobre en presencia de H_2 en una matriz de gases raros, puede deberse a que el exceso de energía cinética del complejo CuH_2 no

alcance a ser suficientemente transferida a la matriz por un lado y por el otro a que el complejo tenga una energía mayor a la de los modos normales de vibración de su estado fundamental.

Con respecto a la interacción Cu-CH₄, parte de la energía cinética del complejo CH₃CuH formado es absorbida por los modos normales de vibración de la red que forma la matriz. También una cantidad apreciable es absorbida por las mismas moléculas de metano que la constituyen, energía en forma vibracional. Se tiene además que el gran número de grados de libertad existentes en CH₃CuH (12 contra 4 de CuH₂), en donde se incluyen frecuencias vibracionales altas al compartir el exceso de energía del complejo CH₃CuH, permitan la formación de un estado vibracional del CH₃CuH del estado electrónico fundamental.

III.5 "Estructura y Enlaces de CH₃CuH". R.A. Poirier, G.A. Ozin, D.F. McIntosh, I.G. Csizmadia y R. Daudel; Chem. Phys. Lett., 1983, 101, 3, 221-228.

La revisión de este trabajo se considero debido a que presenta un estudio sobre la interacción de la interacción cobre-metano. El estudio se lleva a cabo mediante cálculos ab initio de las energías de los sistemas involucrados en esta interacción.

El artículo se enfoca al estudio teórico de la reacción CH₄ + Cu (²P) → CH₃CuH → CH₃ + CuH y CuCH₃ + H. El estudio se realizó mediante cálculos ab initio SCF a nivel RHF usando el programa MONSTERGAUSS [13]. Para el Cu se usaron las bases de Wachters [14], con el esquema de contracción propuesto por Clementi et al. [15]; para C y H se usaron funciones 6-21G [16].

El estudio de la interacción cobre-metano se llevó a cabo en primer lugar calculando las energías, estructuras y enlaces de los distintos participantes en esta reacción: CH₄, CH₃, CuCH₃, CuH, H, CH₃CuH (²A₁, a²E y b²E), Cu(²S) y Cu (²P).

Se encuentra que los tres estados electrónicos más bajos de CH₃CuH son el ²A, a²E y b²E, con geometrías dentro de la simetría C_{3v}. No se llevó a cabo optimización fuera de dicha simetría.

Destaca que la geometría obtenida para el estado fundamental 2A_1 , en la parte metálica es casi plana, presentando una geometría más cercana a un radical metil libre que a una estructura tetraedral. En consecuencia resulta un enlace Cu-C inusualmente largo. La configuración electrónica viene dada por $\dots 5e^4 9a_1^2 10a_1^1$ donde el electrón no apareado puede asociarse a un orbital que corresponde aproximadamente a un enlace C-Cu con un gran peso de un orbital 2p de carbono. En tanto que el estado a^2E tienen una configuración electrónica de $\dots 5e^3 9a_1^2 10a_1^2$ y el b^2E de $\dots 5e^4 9a_1^2 6e^1$.

A excepción de los parámetros encontrados en el estado 2A_1 , los otros parámetros geométricos de los sistemas estudiados, están dentro de lo esperado.

En base a las energías calculadas para los sistemas participantes en la interacción cobre-metano y aunque no realizaron la determinación de curvas de potencial se propone que:

- El ordenamiento de los niveles de energía permite la formación de CH_3CuH en estado 2A_1 y a^2E a partir de $Cu ({}^2P) + CH_4$.
- El ordenamiento de los niveles de energía permite alcanzar a los productos de fragmentación $CH_3 + CuH$ y $H + CuCH_3$ a partir de $Cu ({}^2P) + CH_4$.

Otros resultados son:

- Los productos $H + CuCH_3$ se encuentran por encima en energía de los productos $CH_3 + CuH$.
- El estado fundamental 2A_1 de CH_3CuH , se encuentra por encima en energía de los reactivos $Cu ({}^2S) + CH_4$ y por abajo de los productos $CH_3 + CuH$ y $H + CuCH_3$.

III.6 "Un Estudio Ab Initio Orbital Molecular de la Estructura y Frecuencias Vibracionales de Metilhidruro de Cobre, CH_3CuH ". G.E. Quelch y I.H. Hillier; Chem. Phys., 1988, 121, 183-187.

La revisión de este trabajo se considero debido a que esta enfocado al estudio de la geometría y configuración electrónica de la molécula de CH_3CuH .

El artículo presenta un trabajo teórico sobre la geometría y frecuencias de vibración de la molécula de CH_3CuH mediante cálculos

ab initio Hartree-Fock usando funciones de base triple- ζ (TZ) para los orbitales de valencia; en el cobre se usó una función d difusa. Se optimizaron las geometrías de los cuatro estados moleculares más bajos encontrados, el X 2A_1 , A 2A_1 , a 2E y b 2E pero sólo a nivel RHF. Las geometrías de equilibrio de los estados 2A_1 y 2E se determinaron mediante el programa GAMESS [17] haciendo uso de los gradientes analíticos de las energías; la optimización cubrió todos los parámetros geométricos. En los estados 2A se consideró la simetría C_∞ en tanto que para los estados 2E se restringió a la simetría C_{3v} . En estado X 2A_1 , además de cálculos RHF se llevaron a cabo cálculos a nivel CASSCF aunque sin reoptimizar las geometrías, i.e. no se salieron de la simetría C_{3v} . En el presente trabajo hemos optimizado la geometría del estado fundamental de CH_3CuH a nivel MRCI-MP2, resultando que la geometría de dicho estado presenta simetría C_∞ ; el hidrógeno de la parte CuH esta fuera del eje que define la simetría C_{3v} . Cálculos posteriores que hemos llevado a cabo sobre dicho estado, tomando las bases y contracciones (TZ) propuestas por estos autores, llevan también a que la geometría presenta simetría C_∞ , los cálculos se realizaron con el programa HONDO [18] y GAUSSIAN [19].

Continuando con la revisión, a partir de las geometrías de equilibrio obtenidas para los cuatro estados considerados, se llevó a cabo el cálculo de las energías a nivel de interacción de configuraciones (CI), lo cual se realizó con el paquete ATMOL [20]. El espacio de configuraciones se formó con todas excitaciones simples y dobles de un número de configuraciones importantes, las configuraciones generadas no sobrepasan 250000.

III.6.1 Enlaces y Estructura de CH_3CuH

Los dos estados 2A_1 a nivel RHF presentan simetría C_{3v} (geometría lineal C-Cu-H). En ambos estados la configuración electrónica viene dada por... $5e^49a_1^210a_1^1$, no obstante que difieren sustancialmente en sus parámetros geométricos, particularmente respecto a la longitud del enlace Cu-C y a los ángulos HCCu. El estado A 2A_1 tiene un enlace Cu-C largo y un ángulo HCCu cercano a los 90° . El análisis de sus orbitales moleculares revela que la

configuración de cobre es cercana a la ocupación $d^{10}s^1$ y el orbital $10a_1$ consiste principalmente de un orbital carbono $2p\pi$ en el grupo metil. El segundo estado 2A_1 parece corresponder al estado 2A_1 calculado por R.A. Poirier [6], el cual ha sido descrito en la sección anterior. En lo que respecta al estado $X\ {}^2A_1$, presenta un enlace Cu-H más corto y un ángulo de enlace HCCu más grande. El electrón no apareado se localiza en el orbital d_z^2 de cobre. La población electrónica de cobre en este estado es aproximadamente d^9s^1 .

Los dos estados 2E tienen como configuración orbital $5e^39a_1^210a_1^2$, y en ambos los enlaces y distribuciones de carga son similares a los de $X\ {}^2A_1$, que se refleja en geometrías similares. El estado $a\ {}^2E$ es más alto en energía que el estado $A\ {}^2A_1$, resultado de acuerdo con el orden encontrado por R.A. Poirier et al. [6]. encontrando que el orden se invierte tanto a nivel RHF(TZV) como CI.

Por último mencionaremos que en el presente artículo se basó G.A. Ozin para la discusión sobre los estados excitados que participan en la fotoquímica de CH_3CuH en estado fundamental.

III.6.2 Frecuencias de Vibración de CH_3CuH

Las frecuencias armónicas de vibración fueron calculadas con el programa CADPAC [21]. Las constantes de fuerza se escalaron con factores empíricos, usando los valores obtenidos previamente de un ajuste de mínimos cuadrados de las frecuencias observadas para la molécula de CH_3CuH [3].

El estudio de las frecuencias de vibración observadas con infrarrojo [3] permiten la asignación de dos bandas para el CH_3CuH , que corresponden respectivamente a los modos $\nu(Cu-H)$ y $\delta_s(CH_3)$. Para el estado $X\ {}^2A_1$, los resultados muestran que las frecuencias calculadas para el modo $\nu(Cu-H)$ están en muy buen acuerdo con el experimento, en tanto que para el modo $\delta_s(CH_3)$ es apenas satisfactoria. Para el estado $A\ {}^2A_1$, la comparación entre teoría y experimento es mala.

III.7 Bibliografía

- [1] Billups, W.E.; Konarski, M.M.; Hauge, R.H.; Margrave, J.L., J. Am. Chem. Soc., 1980, 102, 7393.
- [2] Ozin, G.A.; Mc Intosh, D.F.; Mitchell, S.A.; Garcia-Prieto, J. J. Am. Chem. Soc., 1981, 103, 1574.
- [3] Parnis, J.M.; Mitchell, S.A.; Garcia-Prieto, J.; Ozin, G.A., J. Am. Chem. Soc., 1985, 107, 8169.
- [4] Ozin, G.A.; Mc Caffrey, J.G.; Parnis, J.M., Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 1986, 25, 1072.
- [5] Parnis, J.M.; Ozin, G.A., J. Phys. Chem. 1989, 93, 4023. [6] Poirier, R.A.; Ozin, G.A.; McIntosh, D.F.; Gsizmadi, I.G.; Daudel, R.; Chem. Phys. Lett., 1983, 101, 3, 221.
- [7] Quelch, G.E.; Hillier, I.H., Chem. Phys., 1988, 121, 183.
- [8] Medina, F.D., Chem. Phys. Lett., 1982, 85, 1, 91.
- [9] Yamamoto, T.; Kataoka, Y.; Okada, K. J. Chem. Phys., 1977, 66, 6, 2701.
- [10] Armentrout, P.B.; Halle, L.F.; Beauchamp, J. L., J. Am. Chem. Soc., 1981, 103, 6501.
- [11] Ozin, G.A.; Garcia-Prieto, J.; Mitchell, S.A., Angew. Chem., 1984, 88, 643.
- [12] Low, J.J.; Goddard, W.A., J. Am. Chem. Soc., 1984, 106, 8321.
- [13] Peterson, M.R.; Poirier, R.A.; Program MONSTERGAUSS, Department of Chemistry, University of Toronto, Toronto, Ontario, M5S 1A1, Canada.
- [14] Wachters, A.J.H., J. Chem. Phys., 1970, 52, 1033.
- [15] Gianolio, L.; Pavani, R. and Clementi, E., Gazz. Chim. Ital., 1978, 108, 181.
- [16] Binkley, J.S.; Pople, J.A. and Hehre, W.J., J. Am. Chem. Soc., 1980, 102, 939.
- [17] Guest, M.F.; Kendrik, J.; GAMESS User Manual, CCP1/86/1, Daresbury Laboratory, Warrington, UK.
- [18] Dupuis, M.; Rys, J.; King, I.H., QCPE Program 338.
- [19] GAUSSIAN 90, Revision F, Frisch, F.M. y otros, Gaussian inc., Pittsburgh PA, 1990.
- [20] Moncrieff, D.; Saunders, V.R.; ATMOL Manual, NAT648, University of Manchester Regional Computer Center, UK (1986).
- [21] Amos, R.D.; CADPAC, publication CCP1/84/1, Daresbury Laboratory, Warrington, UK.

Capítulo IV

Estudio MRCI-MP2 la Activación de Metano por Átomos de Cobre Fotoexcitados.

IV.1 Introducción

El objetivo de este capítulo es determinar el mecanismo de reacción de los tres primeros estados del átomo de cobre (2S , 2D y 2P) en el proceso de activación del enlace C-H de la molécula de metano. Se han calculado las rutas de reacción de esta interacción, se obtienen los valores de energía que permiten superar las barreras de activación que separan a los reactantes de sus productos y, con base en estos estudios, se explican los resultados experimentales que se encuentran en la literatura sobre la fotólisis inducida por la fotoexcitación de átomos de cobre depositados en una matriz sólida de metano a muy baja temperatura [1-4] y sobre la fotorreacción observada en una matriz rica en CH_3CuH [3-5]. Por último se comparan los resultados teóricos con los obtenidos en otros estudios sobre interacciones similares.

En el comienzo de la década pasada se inició una serie de intensos estudios experimentales sobre la activación de los enlaces C-H de la molécula de metano y de hidrocarburos saturados por átomos y agregados metálicos [1-16], aún hoy día estudios semejantes se siguen realizando [15]. Entre estos trabajos, destacan los estudios fotoquímicos realizados en sistemas que se encuentran en fase condensada, siendo de nuestro particular interés los realizados por W.E Billups y colaboradores [1] y los del grupo de G.A. Ozin [2-7]. Existen además trabajos sobre fotoquímica de alcanos activados por átomos metálicos en fase gaseosa [11-12]. Los estudios en fase gaseosa han estado restringidos a tratar con metales relativamente volátiles (metales alcalinos, alcalino térreos y metales del grupo del zinc); sin embargo, con el advenimiento de la vaporización con láser y la técnica de haces moleculares, ha crecido el número de metales con los que es posible estudiar su interacción con hidrógeno molecular, alcanos y otros compuestos en general [13-16].

El primer trabajo experimental reportado en la literatura sobre la activación de metano por átomos metálicos fotoexcitados aparece en 1980 y fue publicado por W.E. Billups et al. [1]. La fotoexcitación se realizó irradiando una matriz de metano a muy baja temperatura donde previamente se han depositado átomos de un metal de transición. Se encontró que varios metales de transición (M) logran activar al metano: Mn, Co, Cu, Zn, Ag y Au dando origen a productos CH_3MH . En cambio Ca, Ti, Cr, y Ni no logran la generación de metilhidruros. La identificación de los productos se llevó a cabo mediante experimentos de absorción infrarroja. Es de destacar el resultado encontrado de que la fotólisis es causada por la absorción del átomo metálico más que por la absorción de su dímero y que la reacción fotolítica se dió en longitudes de onda en la región donde ya previamente se conocía que el átomo metálico libre presenta absorción.

Posteriormente al trabajo de W.E. Billups et al. aparece publicado en 1981 un trabajo de G.A. Ozin et al. sobre la reacción fotoquímica de átomos de cobre en una matriz sólida de metano [2], el cual se desarrolló casi simultáneamente al de W.E. Billups. En este trabajo se reportan la fotorreacción a 320 nm de átomos de cobre en una matriz de metano a 12 K. El resultado de ésta es la producción de CuH , CH_3 , CuCH_3 y átomos de H. La longitud de onda de 320 nm corresponde a la absorción del átomo libre de cobre al llevarse a cabo la transición del estado ^2S al ^2P .

Con base en el espectro de absorción observado del Ultravioleta-visible de los productos de la reacción durante la fotólisis, G.A. Ozin y colaboradores proponen un mecanismo de dos fotones: el primero lleva a la formación de un producto intermediario, el CH_3CuH , y el segundo lo fragmenta. Es decir que en la producción observada de CuH , CH_3 , CuCH_3 y átomos de H debida a la fotólisis inducida por la fotoexcitación de átomos de cobre en una matriz de metano, interviene un mecanismo que involucra a dos fotoexcitaciones.

En 1985 aparece publicado en la literatura un artículo de J.M. Parnis y colaboradores, referencia [3], donde presentan los resultados de sus investigaciones sobre la fotólisis inducida por átomos de cobre fotoexcitados depositados en una matriz de metano y

además el estudio de la fotoquímica de muestras que contienen una gran cantidad de CH_3CuH . Esta investigación es la más completa que hasta esa fecha se había llevado a cabo sobre la fotoactivación de átomos metálicos depositados en una matriz de alcano. En este artículo se presentan ampliamente los resultados experimentales y se proponen mecanismos para explicar la fotorreacción inducida de cobre con metano, los resultados más importantes son:

La excitación de átomos de cobre que se encuentran en una matriz de metano con luz de longitud de onda en el intervalo de 305 a 325 nm lleva a la formación de metilhidruro de cobre, CH_3CuH , este producto presenta una fotólisis centrada en los 350 nm, la fotólisis se extiende al intervalo de 305 a 325 nm, siendo los productos CH_3 , H , CH_3Cu y CuH ; el recalentamiento de la matriz que contiene los productos de la fotólisis de 10 a 30 K lleva a la reformación de CH_3CuH .

Es necesario mencionar que en la caracterización de los productos de la fotólisis se combinaron varias técnicas que van desde la espectroscopía Infrarroja (IR); Ultravioleta visible (UV-vis), estudios de Resonancia del Espín Electrónico (EPR) al estudio de las trazas de isótopos de ^1H , ^2H y ^{13}C .

En 1989 publican un nuevo artículo, [5], sobre fotoquímica de muestras que contienen una gran cantidad de CH_3CuH , el estudio de fotoexcitación cubrió un rango más amplio de longitudes de onda que va de los 270 a 700 nm, los principales resultados son: la fotólisis del CH_3CuH entre los 270 a 500 nm conduce a los productos $\text{CH}_3 + \text{CuH}$, en tanto que la fotólisis entre 500 y 700 nm lleva principalmente a la producción de átomos de Cu. En este trabajo se presenta además una discusión sobre los probables mecanismos de reacción de la fotoquímica observada.

En lo que respecta al estudio teórico de la activación del enlace C-H del metano por átomos de metales transición, encontramos que el primer trabajo ab initio aparece publicado en 1983 por M.R.A. Blomberg y colaboradores [17]. El estudio comprende la interacción del átomo de níquel con el metano y el etano. En este trabajo ya se manifiesta la importancia que tienen los estados electrónicos excitados de un metal de transición para activar metano, constante que ha sido encontrada en otros estudios teóricos sobre este tipo

de interacciones [17-21].

El primer trabajo ab initio sobre la interacción cobre-metano fue publicado por R.A. Poirier et al. [18] en 1983. En este trabajo se determinaron las geometrías de los sistemas participantes en la interacción, y con estas geometrías se calcularon a nivel RHF los valores de sus energías. Los valores de las energías obtenidas son consistentes con los productos observados en los experimentos, sin embargo los valores encontrados para los parámetros de geometría del estado electrónico fundamental no son los esperados para este tipo de moléculas.

En 1988 aparece publicado un trabajo sobre la estructura y las frecuencias de vibración de la molécula de CH_3CuH , el cual fue realizado por G.E. Quelch et al. [22]. En este trabajo se optimizaron a nivel RHF las geometrías de equilibrio de los cuatro estados más bajos de esta molécula. Los parámetros geométricos obtenidos para la geometría del estado electrónico fundamental están dentro de lo esperado en este tipo de compuestos y la configuración electrónica encontrada es consistente con la interpretación de los resultados experimentales sobre el carácter del estado electrónico de cobre en CH_3CuH .

En 1989 se publicó nuestro primer trabajo sobre interacción de metano con átomos de cobre [19], en donde se llevó a cabo en primer lugar la determinación de las energías de los sistemas participantes en esta interacción a nivel de configuraciones multirreferenciales más perturbaciones, así como el cálculo de las rutas de reacción que conducen del CH_3CuH a los productos finales $\text{CuH} + \text{CH}_3$ y $\text{H} + \text{CuCH}_3$, que son los principales productos observados en los experimentos de G.A. Ozin et al. [2-5]. El diagrama de energías relativas entre los participantes presentan valores que concuerdan con los datos experimentales reportados en la literatura y se predice el valor relativo del producto intermediario CH_3 con respecto a los reactantes iniciales $\text{Cu}(^2\text{S}) + \text{CH}_4$ en 13 kcal/mol, valor que se encuentra muy cercano al valor inferior estimado de 15 kcal/mol en un trabajo posterior de Parnis y Ozin publicado en 1989 [5]. El diagrama de energías relativas muestra la necesidad de proporcionar energía a los reactantes iniciales tanto para alcanzar al producto CH_3CuH como a los

productos $\text{CuH} + \text{CH}_3$ y $\text{CuCH}_3 + \text{H}$ en estado fundamental respectivamente.

También se determinó la ruta de reacción que lleva del CH_3CuH a los productos $\text{CH}_3 + \text{CuH}$, la cual resultó ser una curva lisa y creciente sin barrera de activación, lo que es consistente con los seguimientos experimentales llevados a cabo con espectros del infrarrojo [3].

En este trabajo se determinó también la ruta de reacción que conduce del CH_3CuH a los productos $\text{CuCH}_3 + \text{H}$; esta ruta presenta una gran barrera de activación. A este resultado se le atribuyó la poca eficiencia observada en la obtención de estos productos.

Por último se calcularon cinco estados intermedios que pueden llevar a productos hidruro de cobre más radical metilo; cuatro de ellos se pueden alcanzar mediante la irradiación secundaria presente en el experimento (350 nm).

En 1991 se publicó nuestro segundo artículo sobre la interacción de la molécula de metano con átomos de cobre [20]. Parte primordial de este trabajo es el estudio de las rutas de inserción del átomo de cobre en el enlace C-H de la molécula de metano.

En este estudio, se determinaron las rutas de reacción de los posibles estados electrónicos del átomo de cobre involucrados en la interacción con el metano después de su fotoexcitación electrónica $^2\text{S} (3d^{10}4s^1) \rightarrow ^2\text{P} (3d^{10}4p^1)$. Los resultados muestran que el estado ^2P del cobre captura eficientemente al CH_4 , ver apéndice 2; como la energía del complejo desciende, éste se encuentra con las curvas que vienen del estado (^2D), lo que tiene como resultado que la curva $^2\text{A}'$ (^2P) sea repelida hacia arriba y que la más baja de las curvas $^2\text{A}'$ (^2D) adquiera carácter atractivo. Carácter que se mantiene hasta que alcanza a la curva más baja $^2\text{A}'$. En la región de cruce múltiple el complejo inicialmente formado, mediante una transición no adiabática pasa a la curva más baja (^2D) de donde sigue descendiendo, al encontrarse con la curva $^2\text{A}'$ más baja, mediante una nueva transición no adiabática pasa a esta curva de donde desciende a la región del CH_3CuH en estado fundamental.

La curva $^2\text{A}'$ conecta al $\text{Cu} (^2\text{S}) + \text{CH}_4$ con el complejo intermedio CH_3CuH en estado fundamental, a través de una barrera alta (32 kcal/mol). Inicialmente la curva es repulsiva y llega a

ser atractiva después del cruce evitado con la curva más baja del estado 2D . La altura de la barrera junto con la influencia del entorno ayudan a explicar la formación observada del CH_3CuH , a diferencia de lo encontrado en la interacción $Cu(^2P)-H_2$ realizada en una matriz sólida de gases raros en donde no observa la formación del $HCuH$.

Por último hemos llevado a cabo nuevos cálculos, siendo éstos más extensos en la parte de interacción de configuraciones que los anteriormente realizados, tanto en la parte variacional como en la perturbativa, lo que permite tener una mayor precisión en nuestros resultados. Los nuevos resultados junto a los ya anteriormente obtenidos, forman parte del presente trabajo.

IV.2 Método de Cálculo Utilizado

Los cálculos presentados en este trabajo son del tipo ab initio Hartree-Fock (HF) Autoconsistentes (SCF) y se llevaron a cabo mediante el programa PSHONDO [23]; se utilizan pseudopotenciales [24] para representar la interacción carozo-carozo y carozo valencia. La energía de correlación se toma en cuenta mediante el cálculo de la interacción de configuraciones multirreferenciales en forma variacional y perturbativa a segundo orden, utilizando el paquete CIPSI [25]. El espacio variacional S es generado de manera iterativa incluye más de 250 determinantes en tanto que la parte perturbativa, el espacio P , abarca aproximadamente 3×10^7 configuraciones. La contribución perturbativa es del orden del 40% del total de la energía de correlación recuperada.

Los electrones de valencia del cobre, carbono e hidrógeno son representados por un conjunto de funciones gaussianas doble-zeta con funciones de polarización y son los mismos conjuntos de funciones bases utilizadas en la referencia [19]. También se realizaron cálculos con todos los electrones, tomando las bases de calidad triple-zeta para representar a los electrones de valencia propuestas en la referencia [22]. Se optimizó la geometría del estado fundamental de los siguientes sistemas: CH_3CuH , $CuCH_3$, CuH .

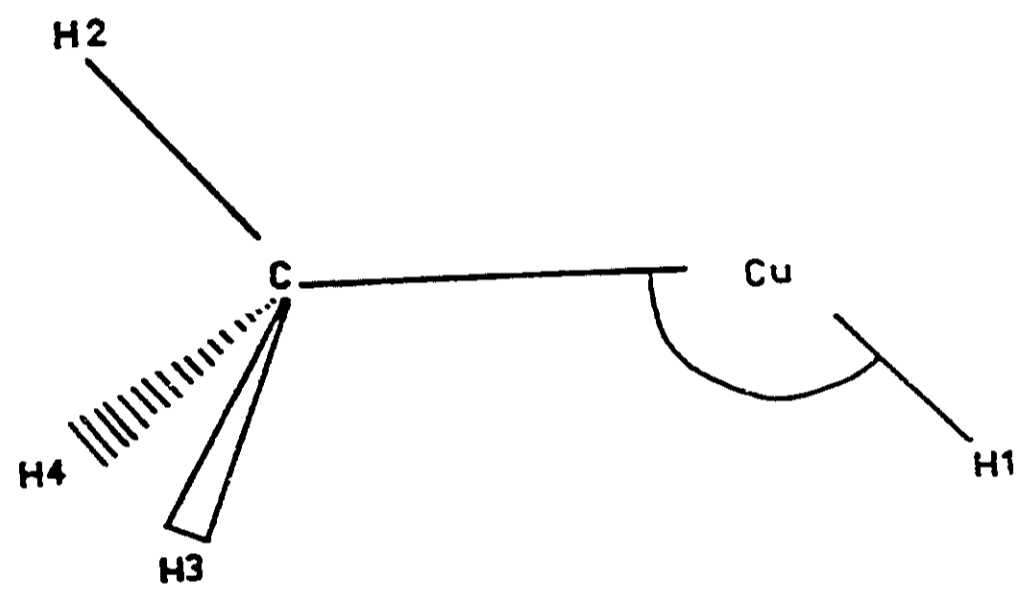
IV.3 Resultados y Discusión

IV.3.1 Estructura Molecular del Metil Hidruro de Cobre

El estado electrónico fundamental de la molécula de CH_3CuH corresponde a un estado $^2\text{A}'$, su geometría tiene simetría C_s (ver la figura 1), los parámetros geométricos calculados vienen dados en la tabla 1. La geometría de la molécula de CH_3CuH se optimizó a nivel de interacción de configuraciones MRCI. Como un primer paso se optimizó la geometría de la molécula de CH_3CuH en simetría C_{3v} . Posteriormente dentro de la simetría C_s y manteniendo la parte metálica de esta molécula a un ángulo diedral de 120° , se optimizaron los ángulos C-Cu-H1, Cu-C-H2 y Cu-C-H3,4. Finalmente con los valores obtenidos se optimizaron las distancias Cu-C y Cu-H1. La configuración electrónica es $1\text{a}'^2 2\text{a}'^2 8\text{a}'^2 9\text{a}'^2 10\text{a}'^2 5\text{a}'^2 6\text{a}'^2 7\text{a}'^1$, donde los orbitales $1\text{a}'$, $2\text{a}'$ y $8\text{a}'$ pertenecen a parte metálica de CH_3CuH ; los orbitales $9\text{a}'$ y $10\text{a}'$ están formados por una combinación de los orbitales d_{xy} y d_{yz} ; el orbital $3\text{a}'$ enlaza al cobre con el hidrógeno, en él participan orbitales $3d$ del cobre ($d_{xy} + d_z^2 - d_x^2 - y^2$) y el orbital $1s$ del hidrógeno; la direccionalidad resultante de la mezcla de orbitales $3d$ del cobre permiten el enlace de este centro con el hidrógeno. El orbital $4\text{a}'$ está constituido únicamente por orbitales $3d$ del cobre ($d_x^2 - y^2 + d_z^2$); el orbital $5\text{a}'$ es una combinación de orbitales $3d$ del cobre ($-d_z^2 + d_x^2 - y^2 + d_{xy}$) con $2p_x$ del carbono; el orbital $6\text{a}'$ enlaza al carbono con cobre y a éste con el hidrógeno, la participación de los orbitales del cobre se da a través de un orbital híbrido $4s3d(d_{xy} + d_z^2)$, el carbono contribuye con el orbital $2p_x$ y el hidrógeno con el $1s$. En el orbital $7\text{a}'$ participan orbitales del carbono, cobre e hidrógeno, el carbono contribuye con un orbital híbrido $2s2p(p_x)$, el cobre en un menor grado con una combinación de orbitales $3d$ ($d_x^2 - y^2 + d_{xy}$) y el hidrógeno participa con el orbital $1s$.

La geometría calculada para el estado electrónico fundamental de CH_3CuH , presenta al hidrógeno de la parte CuH fuera de la línea que une al cobre con el carbono; las longitudes de sus enlaces están

Fig. 1



Geometría de la molécula de CH_3CuH

dentro de lo esperado para estos compuestos.

En relación con la configuración electrónica orbital, se tiene que el orbital asociado con el electrón desapareado presenta una deslocalización en tres centros (carbono, cobre é hidrógeno) con un cierto rasgo de orbital d del cobre. Esto coincide con lo encontrado en los experimentos de absorción EPR realizados en la molécula de CH_3CuH .

La geometría obtenida para el estado fundamental de la molécula de CH_3CuH se encuentra fuera de la simetría C_{3v} , presentado una geometría doblada (bent) de simetría C_s ; las longitudes calculadas para los enlaces de esta molécula no difieren significativamente de lo obtenido por otros autores [22], pero si difiere en la simetría de la geometría calculada. En el trabajo mencionado se optimizó la geometría de la molécula a nivel RHF encontrando una geometría de simetría C_{3v} . En base a la discusión llevada a cabo en la referencia [3] sobre los experimentos de EPR en esta molécula, inicialmente consideramos que la geometría de la molécula de CH_3CuH podría presentar simetría C_{3v} , llevándose a cabo su optimización a nivel interacción de configuraciones multirreferenciales (MRCI), sin embargo, cuando se realizó el estudio de la inserción del átomo de cobre en el enlace C-H del metano se obtuvieron para CH_3CuH geometrías fuera de C_{3v} más estables.

El átomo de cobre en estado 2P activa al enlace C-H del metano, la contribución de los orbitales p del cobre conducen a dicha activación, pero a medida que ésta se va desarrollando, el estado 2D del cobre a través de los orbitales d (d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$ y d_{xy}) es cada vez más importante. A la contribución del orbital d_{xy} en los estados $^2A'$ le atribuimos que la geometría de la molécula de CH_3CuH se salga de la simetría C_{3v} ; algo semejante ha sido observado en la interacción Cu-H_2 [26], en donde el sistema HCuH no presenta geometría lineal, el mínimo absoluto se encuentra en un ángulo de 111.5° dentro de la simetría C_{2v} en virtud de la participación del orbital d_{yz} . La curva correspondiente al sistema CuH_2 más estable además presenta otro mínimo y éste se encuentra a un ángulo de 180° , los mínimos se encuentran separados por una pequeña barrera de menos de 8 Kcal/mol, en cuya cima se presenta un cruce evitado con la curva superior. En tanto que en la interacción Cu-CH_4 , la

curva más baja presenta un solo mínimo y éste se encuentra para un ángulo HCuC de aproximadamente 134° . Es necesario señalar que esta curva no presenta un cruce evitado con la curva superior inmediata, sin embargo, las dos curvas se aproximan en una región muy amplia desde los 140° a los 170° , acercándose hasta en 5 Kcal/mol en un ángulo cercano a los 160° .

Por último, con cálculos de interacción de configuraciones sobre excitaciones tomadas a partir de la configuración del estado fundamental, se determinaron las energías de los cuatro estados excitados $^2A'$ más bajos; los valores de las energías se presentan en la tabla 2. Estos estados se encuentran en energía por abajo del sistema Cu (2P) + CH₄.

Tabla 1.
Parámetros geométricos de la molécula de CH₃CuH.

r(Cu-H1)	1.6
r(Cu-C)	2.0
r(C-H2)	1.09
r(C-H3,4)	1.09
θ(C-Cu-H1)	134.0
θ(Cu-C-H2)	103.5
θ(Cu-C-H3,4)	110.6
θ(H2-C-H3,4)	111.9
θ(H3-C-H4)	108.3

Las longitudes de los enlaces r están en angstroms y los ángulos de enlace θ en grados, la geometría de la molécula es C_s, H1, Cu, C, y H2 se encuentran en el plano de reflexión (ver la figura 1).

Tabla 2.

estado	Energía (Hartrees)	Diferencia en Energía (Kcal/mol)
X ² A'	-58.0970	0.0
A ² A'	-58.0893	4.8
B ² A'	-58.0738	14.6
C ² A'	-58.0475	31.1

Energías MRCI de los cuatro estados más bajos en la representación A' de la molécula CH₃CuH.

IV.3.2 Estructura Molecular del Hidruro de Cobre (CuH)

La geometría más estable para la molécula de CuH corresponde a un estado ¹Σ', con una distancia calculada Cu-H de 1.46 Å que es igual al valor experimental encontrado [27]. La configuración electrónica viene dada por 6σ²2δπ⁴2δ⁴7σ², donde 6σ es un orbital que enlaza al cobre (d_{x²-y²}) con hidrógeno (1s), 2δπ(d_{xz}, d_{yz}), 2δ(d_{x²-y²}, d_{xy}), y finalmente 7σ es el orbital que enlaza al cobre (4s + d_{x²-y²}) con el hidrógeno (1s). El primer estado excitado de esta molécula (B ¹Σ'), experimentalmente se encuentra a 66.6 kcal/mol del fundamental [27]; el valor calculado que obtenemos nos da una diferencia de energía de 67.7 de kcal/mol.

IV.3.3 Estructura Molecular del Metil cobre (CuCH₃)

El estado electrónico fundamental de la molécula de CuCH₃ corresponde a un estado electrónico ¹A₁ y su geometría tiene simetría C_{3v}; los parámetros geométricos se muestran en la tabla 3. La configuración electrónica esta dada por 7a₁²3e⁴8a₁²4e⁴5e⁴9a₁², donde 4e(d_{xy}, d_{x²-y²}); el orbital 7a₁ enlaza al carbono (s) con los hidrógenos (s) de la parte metálica; los orbitales 3e enlazan al carbono (p_x, p_y) con los hidrógenos (s) y al carbono con el cobre

(d_{xz}, d_{yz}); los orbitales 5e son básicamente orbitales (d_{xz}, d_{yz}) del cobre con una parte no ligante metálica; el $8a_1$ es un orbital σ que enlaza al cobre (d_{z^2}) con el carbono (p_z) y finalmente el orbital $9a_1$ enlaza al cobre ($s-d_{z^2}$) con el carbono ($-s-p_z$) y con los hidrógenos ($-s$). La geometría de equilibrio de la molécula de CuCH_3 había sido anteriormente reportada por R.A. Poirier et al. [18], sin embargo, un estudio reciente debido a C.W. Bauschlicher et al. [28] determina nuevos valores para los parámetros geométricos de esta molécula; los parámetros determinados por nuestros cálculos son muy cercanos a los encontrados por estos últimos autores.

Tabla 3.

Parámetros geométricos de la molécula de CuCH_3 , simetría C_{3v} .
Distancias en Å, ángulos en grados.

Cu-C	1.94
C-H	1.09
$\angle\text{HCCu}$	108.6

IV.3.4 Diagrama de Energías de los Sistemas Moleculares que Participan en la Interacción Cobre-Metano.

El diagrama de energías que se presenta en la referencia [5], es un diagrama de energías relativas entre varios de los reactantes y productos que pueden estar involucrados en la reacción de los átomos de cobre con el metano. Los valores de las energías relativas de los reactantes se obtuvieron según el caso de datos espectroscópicos, de la fuerza de los enlaces ó como en el caso de la molécula de CH_3CuH , fue estimado mediante una combinación de fuerzas de enlaces y la energía de promoción de una configuración electrónica del metal a otra. Los diagramas de energías relativas entre los participantes de una interacción resultan ser muy útiles para determinar energéticamente si tal ruta ó producto puede ser factible de alcanzar ó no, también para encontrar el carácter térmico de una reacción y además sirven para comparar con los resultados experimentales de las diferencias relativas (si es que

estos datos existen). Con nuestros valores de energías calculados para los sistemas involucrados en la interacción cobre-metano, hemos realizado un diagrama de energías entre reactantes, producto intermedio y productos finales, que se presenta en la figura 2.

Como primer paso en la construcción del diagrama de energías de los participantes en la fotoquímica del cobre con el metano, se determinaron las energías de los tres primeros estados 2S , 2D y 2P de cobre; éstas se presentan en la tabla 4.

Tabla 4.
Energías relativas a nivel Interacción de Configuraciones MRCI entre los estados Cu (2S), Cu (2D) y Cu (2P).
Diferencias de energías en unidades atómicas.

Estados	Energías relativas calculadas	Energías relativas experimentales
Cu (2S)	0.0	0.0
Cu (2D)	- 0.0594	- 0.0548
Cu (2P)	- 0.1339	- 0.1384

En esta tabla se observa que los valores calculados en nuestro trabajo concuerdan bastante bien con los valores experimentales. La energía del producto $CuH + CH_3$ se determinó 41 kcal/mol por encima del $Cu (^2S) + CH_4$, en tanto que el valor experimental es de 40 kcal/mol. El producto $CuCH_3 + H$ se determinó 53.3 kcal/mol por encima de los reactantes iniciales en estado fundamental en tanto que el valor experimental indica un valor de aproximadamente 46 kcal/mol. Nuestros resultados muestran que la molécula de CH_3CuH se encuentra a 15.7 kcal/mol encima de los reactantes iniciales en estado fundamental; la estimación de G.A. Ozin la ubica en el intervalo que va de los 15 a 25 kcal/mol. El sistema formado por el CuH en su primer estado excitado $^2\Sigma^*$ y CH_3 en estado fundamental ($CuH^* + CH_3$) se determinó en 107 kcal/mol; en base a los datos experimentales este sistema se ubica en 107 kcal/mol.

Los valores de energía determinados por nuestros cálculos y los

Fig.2

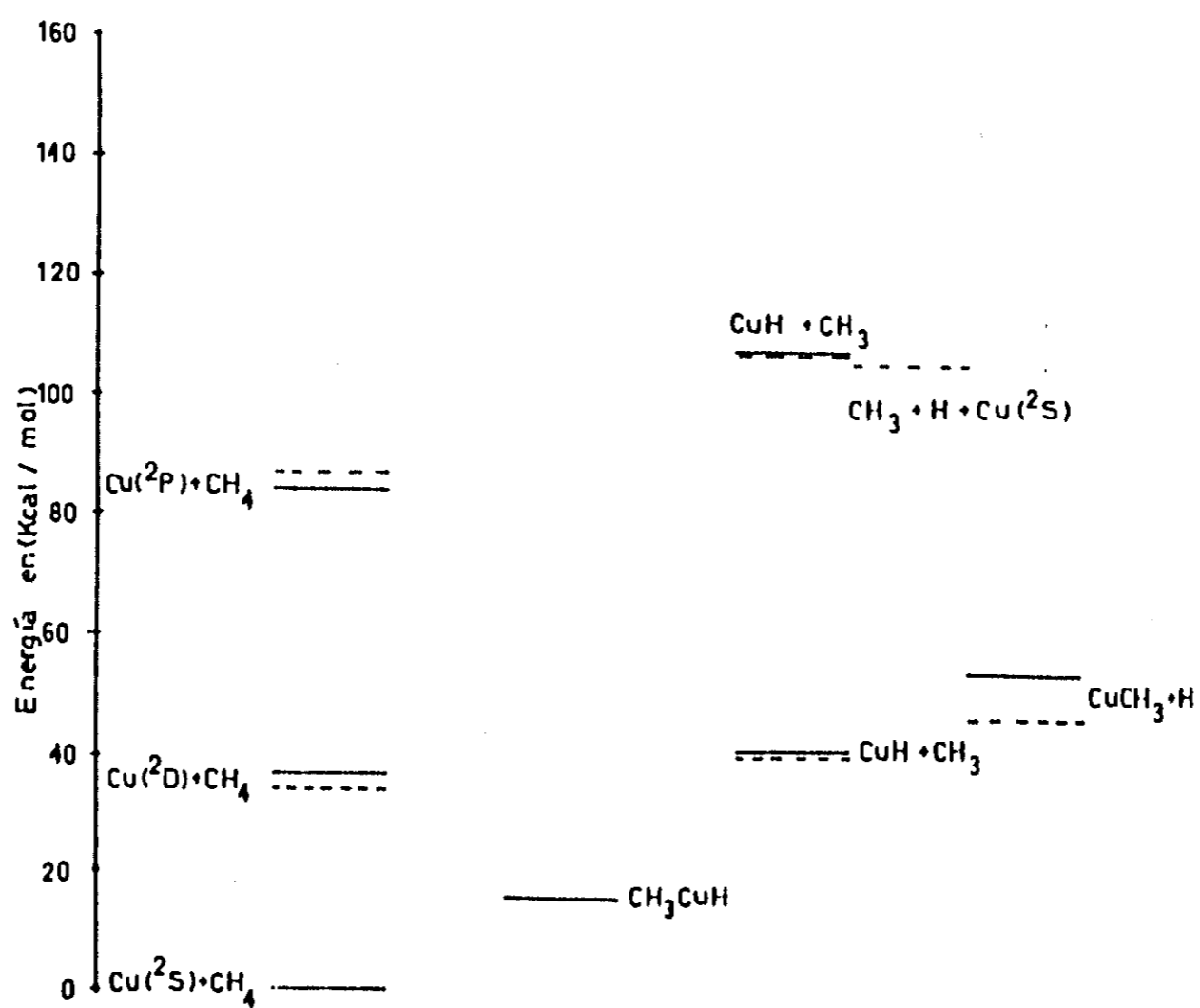


Diagrama de energías de los reactantes y productos que intervienen en la reacción de átomos de cobre con metano. Las líneas punteadas indican los valores experimentales en tanto que las líneas continuas los valores calculados en este trabajo.

experimentales se presentan en la figura 2. En este diagrama se observa:

1. La necesidad que se tiene de proporcionar energía al sistema $\text{Cu} (^2\text{S}) + \text{CH}_4$ para alcanzar tanto a la molécula de CH_3CuH como a los productos $\text{CuH} + \text{CH}_3$ y $\text{H} + \text{CuCH}_3$.
2. La fotoexcitación de los átomos de cobre del estado ^2S al ^2P (el estado ^2D no es alcanzable por transición dipolar) proporciona la energía suficiente para que el cobre en presencia de metano pueda tener acceso a los productos CH_3CuH , $\text{CuH} + \text{CH}_3$ y $\text{CuCH}_3 + \text{H}$ en estado fundamental.
3. A partir del sistema $\text{Cu} (^2\text{P}) + \text{CH}_4$ se encuentra energéticamente prohibida la fragmentación a $\text{CH}_3 + \text{H} + \text{Cu} (^2\text{S})$.
4. A partir del sistema $\text{Cu} (^2\text{P}) + \text{CH}_4$ se encuentran energéticamente prohibidos los productos $\text{CuH}^* + \text{CH}_3$.

Todos estos resultados son importantes en la discusión del mecanismo de reacción que es consecuencia de la fotoexcitación del cobre en presencia de metano. Sin embargo no son suficientes para conocer el mecanismo de reacción, para ello es necesario calcular la altura de las barreras de activación; el carácter atractivo ó repulsivo de superficies de potencial; cruces evitados entre rutas de reacción. En fin, se necesitan determinar las rutas de reacción.

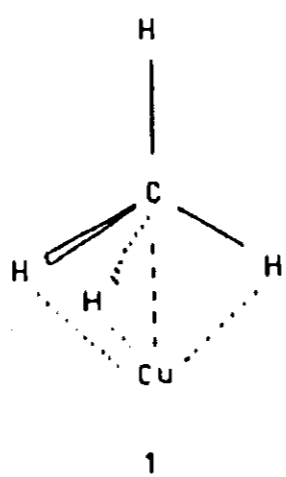
IV.3.5 Inserción de Cobre en el enlace C-H de Metano

Debido a la geometría de la molécula de metano los acercamientos de la interacción metal-metano se pueden agrupar en cuatro formas principales, ver la figura 3:

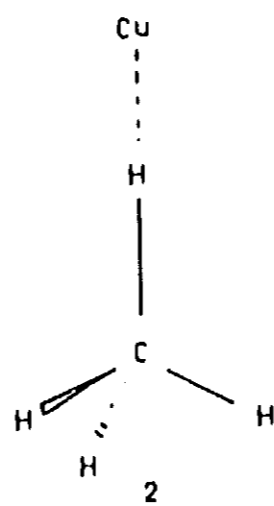
- 1) Acercamiento en C_{3v} posterior (face-on), donde el átomo de cobre interacciona tanto con el carbono del metano como con tres de sus hidrógenos.
- 2) Acercamiento en C_{3v} frontal (end-on), donde el átomo de cobre interacciona directamente con un hidrógeno de la molécula de metano.
- 3) Acercamiento C_{2v} lateral (side-on), donde el átomo de cobre interacciona con el carbono y dos átomos de hidrógeno, siguiendo la línea que define un eje C_{2v} .
- 4) Acercamiento C_u lateral donde el átomo de cobre interacciona con

Fig.3

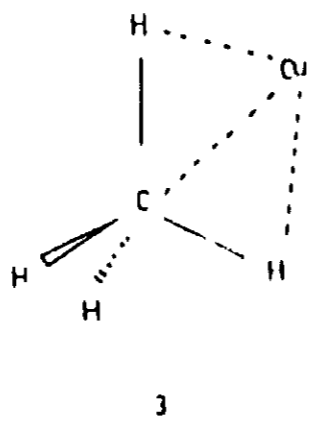
Acercamientos



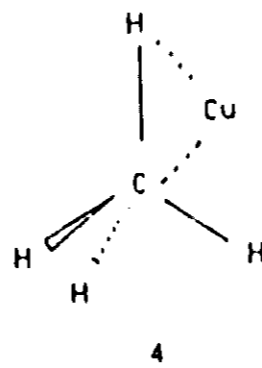
C_{3v} posterior (face-on)



C_{3v} frontal (end-on)



C_{2v} lateral (side-on)



C_s lateral

Posibles arreglos geométricos del acercamiento de un átomo de cobre a la molécula de metano.

el carbono y dos átomos de hidrógeno en un plano C_s ; en este acercamiento el cobre interacciona principalmente con el carbono y el átomo de hidrógeno más cercano.

Los experimentos realizados para determinar la naturaleza de la matriz de metano a bajas temperaturas [29], muestran que ésta se encuentra en fase II bajo las condiciones existentes en el experimento de fotoexcitación de átomos de cobre depositados en una matriz de metano [2-3,5]. En esta fase los carbonos vienen arreglados en una red cúbica centrada en las caras con el grupo espacial $Fm3c$. Tres cuartas partes de las moléculas se encuentran orientacionalmente ordenadas en su sitio con simetría D_{2d} (referencia [30]) y un cuarto se encuentran orientacionalmente desordenadas en su sitio con simetría O . Se ha propuesto [7] que los átomos de cobre depositados en la matriz de metano sustituyen principalmente a metanos de sitios orientacionalmente desordenados. El espectro de absorción muestra cinco picos de absorción, los cuales pueden ser divididos en un grupo de tres y un grupo de dos. El reemplazo de una molécula de metano orientacionalmente ordenada por un metal produce tres clases de vecinos, lo que se traduce en tres interacciones metal-metano:

- a) Interacción en C_{3v} posterior.
- b) Interacción en C_{3v} frontal.
- c) Interacción en C_{2v} .

La sustitución de una molécula orientacionalmente desordenada por un metal, produce dos clases de vecinos C_{2v} .

Debido a que la interacción cobre excitado con metano presenta inserción del átomo de cobre en el enlace C-H, sin observarse fotodimerización, parece ser que ésta se lleva a cabo principalmente en un acercamiento cercano a C_{2v} . Se ha propuesto [7] que las moléculas vecinas de metano en un sitio desordenado podrían orientarse debido a su interacción con el cobre excitado de tal manera que presenten un arreglo cercano a C_{2v} . El acercamiento C_s favorece la interacción del orbital $4p$ simplemente ocupado del estado 2P con el orbital σ^* virtual de la molécula de metano; a su vez permite atacar simultáneamente al carbono y al hidrógeno de un enlace C-H. Este acercamiento es el más parecido al de la interacción de un átomo en estado excitado que activa a la molécula

de hidrógeno [26]. Estudios semejantes de la interacción metal en estado excitado con la molécula de metano se han llevado a cabo en este acercamiento [17,21].

La discusión anteriormente expuesta condujo a considerar el acercamiento C_s para llevar a cabo el presente estudio teórico de la interacción cobre-metano.

El acercamiento del átomo de cobre al enlace C-H de la molécula de metano se muestra en la figura 4, los valores explícitos de los parámetros de la geometría del acercamiento se presenta en la tabla 5.

Tabla 5.

Configuraciones geométricas de la etapas que describen el camino de reacción $Cu + CH_4 \rightarrow HCuCH_3$.

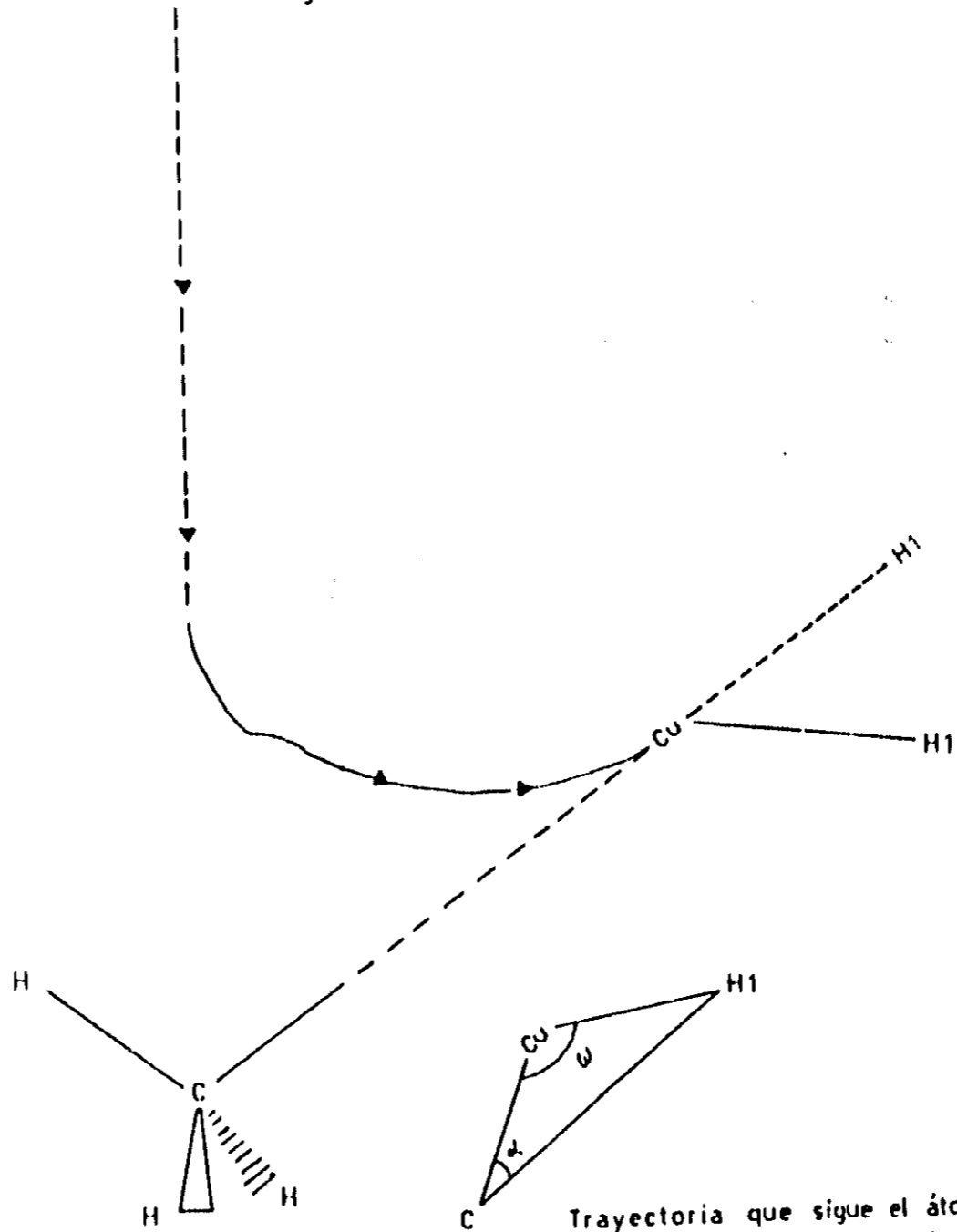
Etapas	R(C-Cu) (Å)	α (°)	$\omega(H1-Cu-C)$ (°)	R(Cu-H1) (Å)	R(C-H1) (Å)	R(C-H) (Å)
1	2.7	54.73	22.7	2.1	1.09	1.09
2	2.46	53.0	27.5	2.0	1.09	1.09
3	2.31	51.0	42.0	1.8	1.55	1.09
4	2.09	46.0	64.0	1.6	2.0	1.09
5	2.10	40.8	82.2	1.65	2.5	1.09
6	2.05	30.1	109.9	1.6	3.0	1.09
7	2.0	0.0	134.0	1.6	3.3	1.09

IV.3.6 Rutas de Reacción de la Interacción Cobre-Metano

IV.3.6.1 Canales de entrada

Con el propósito de obtener una descripción completa de los canales de entrada de la reacción fotoquímica del sistema $Cu + CH_4$, se tomaron en cuenta los posibles estados electrónicos del átomo de cobre, que se involucran después de su fotoexcitación electrónica $^2S(3d^{10}4s^1) \rightarrow ^2P(3d^{10}4p^1)$. Es así que se consideraron y calcularon cinco superficies de energía potencial $^2A'$ que resultan de la interacción del Cu ($^2S, ^2D, ^2P$) con $CH_4(A_1)$ en un acercamiento C_s : la

Fig. 4



Trayectoria que sigue el átomo de cobre en estado excitado $2P(3d^{10}4p^1)$ en su interacción con la molécula de metano, resultando en la formación de la molécula de $HCuCH_3$.

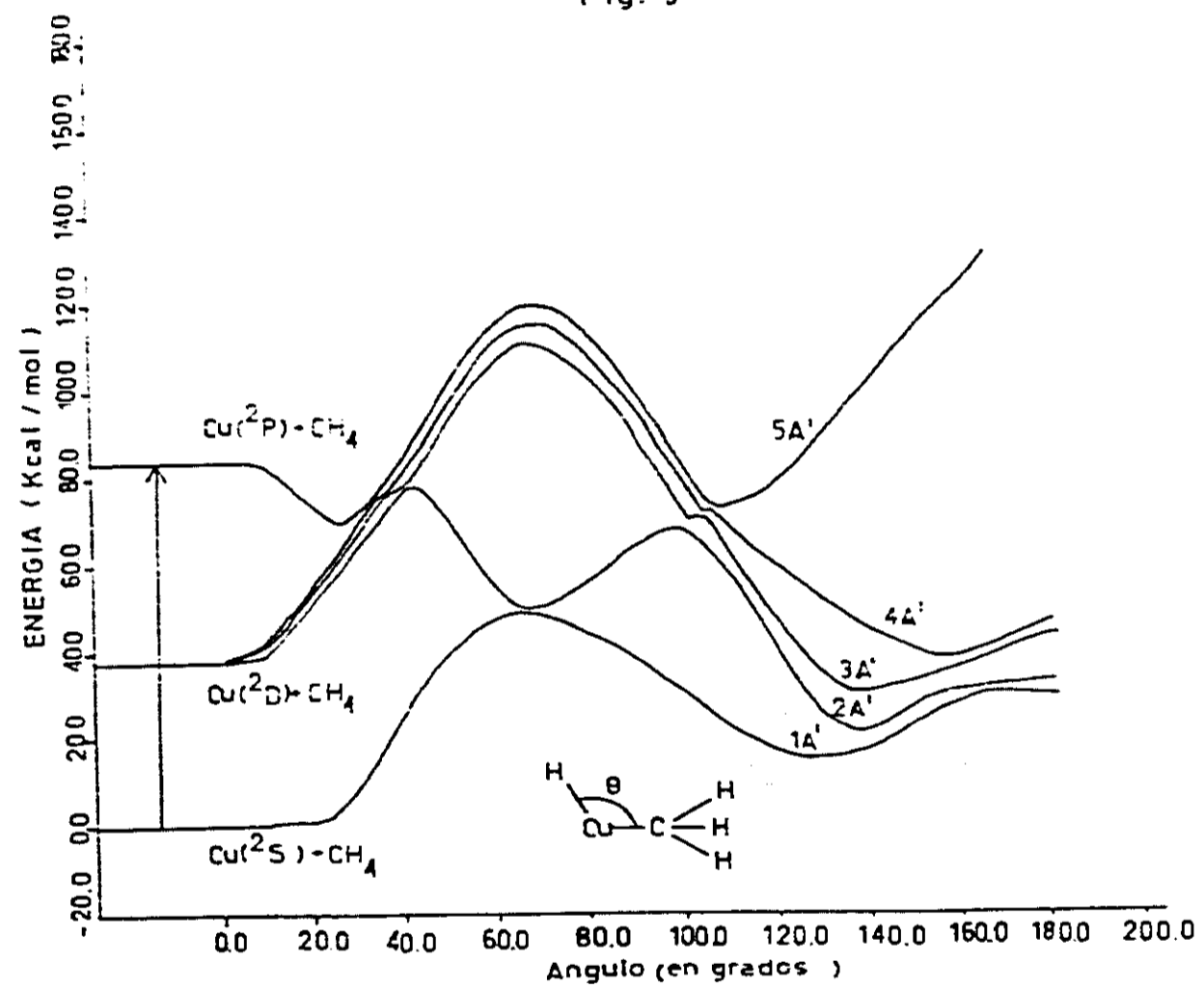
ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

superficie A' asociada al estado 2S , las tres superficies A' asociadas a 2D y la superficie A' atractiva asociada a 2P .

Los cálculos llevados a cabo en el presente trabajo, se enfocaron a determinar explícitamente las rutas de la interacción cobre-metano. La figura 5, muestra la variación de la energía total como función del ángulo de inserción CCuH (ver la geometría de acercamiento) para los estados $^2A'$ que correlacionan con Cu (2S) + CH₄, Cu (2D) + CH₄ y Cu (2P) + CH₄, en sus respectivos límites de disociación. Las rutas de reacción definidas por estos cinco estados $^2A'$, gobiernan en buena medida la interacción cobre-metano y ayudan a explicar la reacción que desencadena el cobre excitado en una matriz de metano a muy baja temperatura, el recalentamiento de una muestra que contiene los productos de dicha fotólisis, así como la fotoquímica observada en una muestra rica en CH₃CuH.

El estudio de la interacción cobre-metano, se inició acercando Cu a CH₄. Las distancias C-H se mantienen fijas en su valor de equilibrio (1.09 Å). En este primer acercamiento, las curvas 5 A' y 1 A'', que se originan de la interacción Cu (2P) con CH₄, resultaron ser atractivas, referencia [20]. La existencia de rutas atractivas en las dos representaciones de simetría asociadas a la interacción Cu (2P) + CH₄, indica que los átomos de cobre en estado 2P tienen una marcada afinidad por la molécula de metano. Afinidad que no permite al cobre excitado decaer al estado 2D y por lo tanto a que no se presente la fotodimerización del metal en matrices de metano. La dimerización del cobre se asociada al decaimiento $^2P \rightarrow ^2D$. Una consecuencia más, es la no observación de fluorescencia en el átomo de cobre, ésta se asocia al decaimiento $^2D \rightarrow ^2S$. A diferencia de lo que sucede cuando se fotoexcitan átomos de cobre en presencia de hidrógeno molecular en una matriz de sólida de gases nobles. Estudios previos sobre la interacción Cu-H₂ [26] encuentran que sólo una de las tres curvas de las que correlacionan con Cu (2P) + H₂ tiene carácter atractivo, la definida por el estado 2B_2 (acercamiento en simetría C_{2v}). Esto puede estar relacionado con el hecho señalado por G.A. Ozin de que si matriz de gas noble es reemplazada por una matriz de metano en los experimentos, la capacidad de cobre para activar a la molécula de H₂ es bloqueada aparentemente por la competencia de las

Fig. 5



Mecanismo de inserción de los tres estados más bajos del átomo de cobre (^2S ^2P y D) en el enlace C-H del metano.

interacciones Cu-CH₄.

Regresando a la figura 5, se observa que la curva A' más baja (1 A') conecta al sistema formado por el cobre y la molécula de metano ambos, en estado fundamental (Cu (²S) + CH₄), con la molécula de CH₃CuH también en estado base; siendo inicialmente repulsiva llega a ser atractiva después de remontar una barrera de activación de aproximadamente 48 kcal/mol. Este comportamiento es debido a un cruce evitado con la curva superior más cercana, que viene del estado excitado ²D del cobre. La altura de la barrera en esta curva es en sí misma una explicación inequívoca de que en los experimentos [2-3,5], ninguna reacción cobre-metano puede ser observada a bajas temperaturas, a menos que el sistema sea sometido a una fotoexcitación con longitudes de onda en el intervalo de 300 a 325 nm, longitudes de onda necesarias para llevar a cabo la transición ²S --> ²P del átomo de cobre en una matriz de metano. El que la curva 1A' sea inicialmente repulsiva, es un resultado esperado debido a la configuración electrónica 3d¹⁰4s¹ del estado ²S del cobre, la cual implica la interacción de un orbital 4s simplemente ocupado con el orbital σ del metano que se encuentra doblemente ocupado.

Las curvas 2A', 3A' y 4A' tienen su origen en la energía del sistema formado por el átomo de cobre en su primer estado excitado y la molécula de metano en estado fundamental (Cu (²D) + CH₄). Estas curvas son inicialmente repulsivas hasta que en la región del cruce evitado con la curva 5A', la curva 2A' adquiere carácter atractivo. Las curvas 3A' y 4A', son repulsivas en la región del rompimiento del enlace C-H y sólo adquieren carácter atractivo en la región de formación de los enlaces Cu-H y Cu-C, donde finalmente alcanzan respectivamente un mínimo. La curva 2A', desciende hasta alcanzar a la curva 1A', mediante un segundo cruce evitado sube hasta alcanzar a la curva 3A' y mediante un tercer cruce evitado nuevamente desciende alcanzando un mínimo en la región de formación de los enlaces Cu-H y Cu-C.

La ocupación 3d⁹4s² del estado Cu(²D), hace que las curvas que correlacionan con este estado sean inicialmente repulsivas, debido a la doble ocupación del orbital s por un lado y por el otro a que a grandes separaciones los orbitales d simplemente ocupados de un

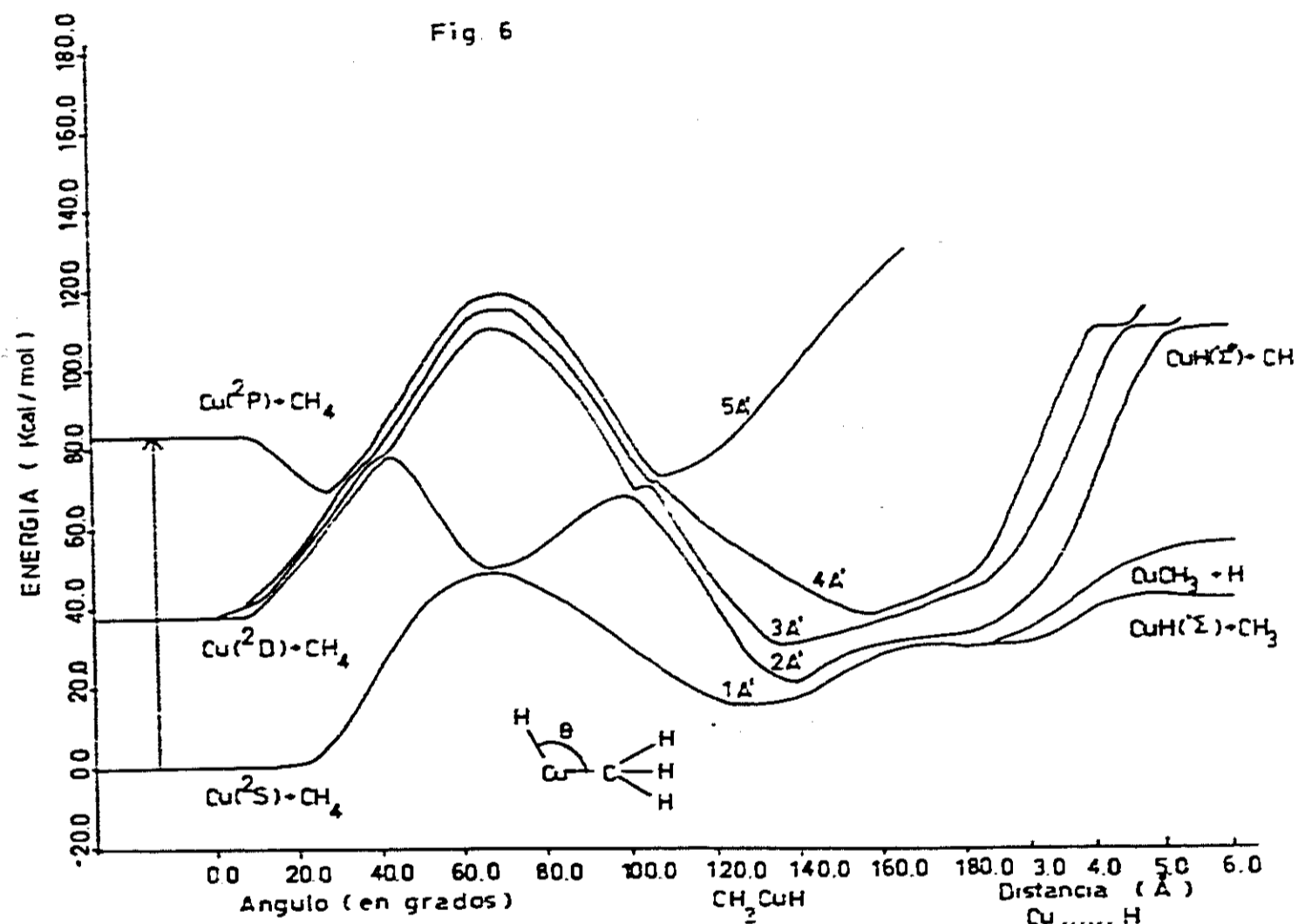
metal son menos atractivos que su orbital s simplemente ocupado.

La curva $5A'$, tiene su origen en la energía del sistema formado por el cobre en su segundo estado excitado Cu^2P y la molécula de metano en estado fundamental ($Cu^2P + CH_4$), esta curva, como ya se mencionó, es inicialmente atractiva hasta alcanzar un mínimo, para después adquirir carácter repulsivo en virtud de un cruce evitado con la curva $4A'$. En la región de formación de los enlaces Cu-H y C-H adquiere nuevamente carácter atractivo y alcanza su mínimo absoluto.

El análisis de figura 5 también permite obtener el mecanismo de inserción del cobre fotoexcitado en el enlace C-H de la molécula de metano. En esta figura, se muestra la necesidad de la fotoexcitación de los átomos de cobre del estado 2S al estado 2P , para llevar a cabo el rompimiento del enlace C-H. El átomo de cobre en estado 2P captura eficientemente al CH_4 , pero como la energía del sistema formado desciende, éste se encuentra con las curvas que vienen del estado 2D , el sistema pasa mediante una transición no adiabática a la curva $2A'$ y descendiendo por ésta llega a la región del cruce evitado con la curva $1A'$, a la cual pasa mediante una nueva transición no adiabática. La curva $1A'$, conduce al sistema a la región del estado fundamental de CH_3CuH . A través de una curva A' el sistema puede llegar a alcanzar tanto a los productos $CH_3 + CuH$ como a los productos $CuCH_3 + H$ en estado fundamental respectivamente (ver figura 6). Cuando eventualmente en la región de cruce evitado no logra pasar a la curva $1A'$, el sistema se sigue por la curva $2A'$, la cual lo conduce a un estado excitado de la molécula de CH_3CuH , ya sea que siga en esta curva ó mediante otro cruce evitado alcance una curva A' superior, de donde mediante una transición decae a la curva $1A'$ y se forma CH_3CuH en estado fundamental.

IV.3.6.2 Canales de salida

En la figura 6, se presentan los canales de salida de las curvas de reacción del metano con los tres estados más bajos del cobre (2S , 2D y 2P), en esta figura, se observa que a partir del estado 2P de átomo de cobre se forma un complejo CH_3CuH , el cual a través de



Mecanismo de reacción de los tres estados más bajos del átomo de cobre - (^2S , ^2D y ^2P) con la molécula de metano:

una serie de transiciones no adiabáticas alcanzará a la curva A' que define el estado fundamental de CH_3CuH . El estado fundamental de CH_3CuH correlaciona respectivamente con los productos $\text{CH}_3 + \text{CuH}$ y $\text{H} + \text{CuCH}_3$ en sus estados fundamentales, mediante curvas A' monótonas crecientes. Como vimos en la sección IV.3.4, $\text{Cu} (^2\text{P}) + \text{CH}_4$ se encuentra a 84 kcal/mol por encima de $\text{Cu} (^2\text{S}) + \text{CH}_4$, en tanto que CH_3CuH en estado fundamental se determinó en solo 15.8 kcal/mol por encima $\text{Cu} (^2\text{S}) + \text{CH}_4$. Por lo tanto, cuando el complejo CH_3CuH formado a partir de la interacción del estado ^2P del cobre con metano, pasa por el mínimo de la curva 1 A', éste lleva una energía cinética de aproximadamente 68 kcal/mol (sin considerar pérdidas), la que es más que suficiente para alcanzar los productos $\text{CuH} + \text{CH}_3$ y $\text{CuCH}_3 + \text{H}$.

Los productos hidruro de cobre en estado excitado y radical metil en estado fundamental, no se pueden alcanzar a partir de la interacción $\text{Cu} (^2\text{P})-\text{CH}_4$, debido a restricciones energéticas: la energía del sistema formado por el primer CuH^* más el CH_3 en estado fundamental, se encuentra a 107 kcal por encima del sistema $\text{Cu} (^2\text{S}) + \text{CH}_4$, comparado con el sistema $\text{Cu} (^2\text{P}) + \text{CH}_4$ que se encuentra a 87 kcal/mol.

Los experimentos [3,5] muestran, que la fotoexcitación en el intervalo de 305 a 315 de los átomos de cobre depositados en una matriz de metano a baja temperatura, conduce principalmente a la formación de CH_3CuH . Lo anterior, es diferente a lo observado en trabajos experimentales sobre la fotoexcitación de átomos de cobre del estado ^2S al ^2P en presencia de hidrógeno en una matriz de argón [7], donde la fotoexcitación conduce a los productos $\text{CuH} + \text{H}$, no observándose la formación de HCuH (CuH_2).

La formación de CH_3CuH observada se puede explicar en base a dos causas principales:

- a) La interacción del complejo CH_3CuH con la red de metano.
- b) La altura de la barrera existente entre CH_3CuH y $\text{Cu} (^2\text{S}) + \text{CH}_4$.

La influencia de la matriz de metano se manifiesta desde el espectro de absorción de ultravioleta-visible asociado a los átomos de cobre; éste presenta una marcada interacción con los metanos circundantes [3]. La red de la matriz es capaz de absorber parte de la energía cinética que el complejo CH_3CuH gana en su descenso a

estados más bajos, ya sea en forma de energía vibracional de la red (fonón), como también en energía de los modos normales de vibración de las moléculas individuales de metano. A su vez la red ayuda también a transformar energía cinética en energía de vibración y rotacional del CH_3CuH . Una parte importante de los complejos generados CH_3CuH perderán suficiente energía para llegar a formar CH_3CuH en estado fundamental; el resto llevará a la formación en menor cantidad de $\text{CuH} + \text{CH}_3$ y $\text{H} + \text{CuCH}_3$, es así que el complejo CH_3CuH que no alcanza a perder la suficiente energía cinética ganada en su descenso, podrá disociarse directamente en algunos de los productos arriba mencionados.

La influencia de la red en la formación observada del CH_3CuH , no es suficiente para explicar este hecho. Es necesario tomar en cuenta también la existencia de una barrera entre el sistema $\text{Cu} (^2\text{S}) + \text{CH}_4$ y el estado fundamental del CH_3CuH , y lo que es aún más importante, el valor de su altura. Hemos encontrado que el valor de la altura de la barrera es mayor que el límite de disociación del $\text{CH}_3 + \text{CuH}$. Esto tiene como consecuencia que un complejo CH_3CuH sin la suficiente energía para alcanzar a los productos $\text{CH}_3 + \text{CuH}$, en su regreso no puede tampoco llevar a la reducción eliminativa de átomos de cobre. El efecto combinado de la interacción de la red con la altura de la barrera, llevará a que mucho del CH_3CuH formado a partir de la recombinación del CuH con CH_3 no alcancen a remontar dicha barrera, decayendo finalmente a CH_3CuH .

IV.3.7 Calentamiento de una Matriz de Metano que Contiene los Productos de la Fotólisis Inducida por Átomos Excitados de Cobre

Los experimentos de recalentamiento en el intervalo de temperaturas de 12-35 K de una matriz de metano, que contiene los productos presentes después de la fotoexcitación a 315 nm de los átomos de cobre [3] muestran, en todos los casos estudiados, que los espectros de absorción infrarroja asociado a los productos CuH , CH_3 y CuCH_3 disminuyen después del calentamiento, mientras que, también en todos los casos, las absorciones asociadas a la molécula de CH_3CuH reaparecen. Un comportamiento semejante puede ser observado en el espectro de absorción de Ultra-Violeta visible y de

EPR, referencia [3]; además se observa la falta de crecimiento significativo de algunos otros fragmentos ó especies detectadas antes del calentamiento. En muchos casos, la cantidad de CH_3CuH recuperada fue menor con respecto a la recombinación completa; tampoco se observó un crecimiento de la absorción de átomos de cobre. El último resultado indica que la eliminación reductiva térmica no es la causa de la obtención de átomos de cobre observada en una segunda fotólisis.

Los resultados anteriores se pueden explicar en base a las curvas de potencial obtenidas (Figura 6). El estado fundamental de CH_3CuH , como se mencionó anteriormente correlaciona con los productos $\text{CuH} + \text{CH}_3$ y $\text{H} + \text{CuCH}_3$ en sus estados fundamentales respectivamente, a través de curvas A' monótonas crecientes sin barrera de activación. La falta de una barrera es lo que permite la recombinación de los productos hacia CH_3CuH .

Los productos $\text{CuH} + \text{CH}_3$ se encuentran 41 kcal/mol por encima del $\text{Cu} (^2\text{S}) + \text{CH}_4$, en tanto que la barrera de activación existente entre $\text{Cu} (^2\text{S}) + \text{CH}_4$ y HCuCH_3 es de aproximadamente 48 kcal/mol. Esto explica que aún con el recalentamiento de la matriz, el cual proporciona una energía menor a 1 kcal/mol, no alcance para remontar esta barrera de activación y el recalentamiento por lo tanto sólo conduce a la formación de HCuCH_3 .

El que no se recupere todo el CH_3CuH esperado, es debido a que una parte significativa de los fragmentos CuH , CH_3 , H y CuCH_3 se han introducido profundamente en la red y por lo tanto el recalentamiento no es suficiente para lograr su liberación y tener posibilidad de llegar a recombinarse para formar CH_3CuH . A su vez una parte de los fragmentos liberados por el recalentamiento pueden llegar a formar por ejemplo: metano, hidrógeno molecular, etano. En consecuencia se tiene una disminución sensiblemente de la cantidad de CH_3CuH recuperada.

IV.3.8 Fotoexcitación Secundaria y Fotoquímica del CH_3CuH

Los espectros de absorción de luz en el ultravioleta-visible de los productos de la fotoquímica del cobre en metano [3], muestran que durante el curso de la fotólisis, la disminución del espectro

de absorción de los átomos de cobre, es acompañada por el crecimiento de una ancha absorción alrededor de los 220 nm, así como del crecimiento de una absorción muy ancha centrada en 350 nm, ver la referencia [3]. Las nuevas absorciones exhiben dos diferentes tipos de comportamiento, la primera cuyo crecimiento persiste (220 nm/<200 nm) se atribuye a los productos finales y la segunda cuyo crecimiento alcanza un valor máximo para después ir disminuyendo, se asocia a un producto intermedio, el CH_3CuH . Estos resultados llevaron a estudiar primero la fotoexcitación con luz de longitud de onda centrada en los 350 nm de una muestra de metano rica en CH_3CuH , encontrando como principal resultado la fragmentación parcial a CuH y CH_3 ó CH_3Cu y H y en mucho menor proporción la obtención de cobre atómico.

Los resultados anteriores indican primero la formación de la molécula CH_3CuH , de la cual mediante una segunda fotoexcitación se lleva a cabo su fotólisis. Esta segunda fotoexcitación conduce mayormente a los productos observados en los experimentos.

La revisión de los datos obtenidos en su estudio de la fotólisis secundaria del CH_3CuH llevada a cabo por G.A. Ozin y colaboradores, los motivó a retomar el estudio de la fotofragmentación de CH_3CuH . Esta vez se cubrió un intervalo más amplio de longitudes de onda, ver referencia [5]. Encontrando que la fotólisis de CH_3CuH en una matriz de metano comienza desde longitudes de onda tan cortas como los 270 nm y continúa más allá de los 700 nm.

Los principales resultados de estos nuevos experimentos son: la fotólisis secundaria del CH_3CuH entre los 270 a 500 nm produce principalmente $\text{CH}_3 + \text{CuH}$, mientras que la producción dominante entre los 500 y 700 nm es de átomos de cobre. Por último, no se observa la producción de átomos de hidrógeno entre los 450 y 700 nm.

Para llevar a cabo el estudio de la fotoexcitación del CH_3CuH , se han determinado las coordenadas de reacción del estado fundamental y de los cuatro primeros estados excitados de la molécula de CH_3CuH , (ver figura 6). Como se menciona en la sección IV.3.6.1, la curva de potencial más baja de esta figura, la 1 A', une al estado fundamental del CH_3CuH por un lado con el sistema $\text{Cu} (^2\text{S}) + \text{CH}_4$ y por el otro con $\text{CuH} + \text{CH}_3$. Tanto el $\text{CH}_3 + \text{CuH}$ como el Cu atómico,

son los productos observados en un mayor ó menor grado en la fotoquímica de CH_3CuH , dependiendo de la longitud de onda de la luz empleada. La curva 2 A', une al primer estado excitado de CH_3CuH por un lado con el sistema $\text{Cu} (^2\text{D}) + \text{CH}_4$ y por el otro con $\text{CuH} (^1\Sigma^*) + \text{CH}_3$, debido a que en los experimentos de aislamiento matricial no es observada la fotoagregación del cobre, efecto que es asociado al estado ^2D ; la salida a $\text{Cu} (^2\text{D}) + \text{CH}_4$ parece no ser importante en dichos experimentos. Por otra parte los productos $\text{CuH} (^1\Sigma^*) + \text{CH}_3$ de esta ruta se encuentran a 107 Kcal/mol por encima del sistema $\text{Cu} (^2\text{S}) + \text{CH}_4$ y 91 Kcal/mol por encima de CH_3CuH en estado fundamental, por lo tanto estos productos pueden ser alcanzados mediante la fotoexcitación del CH_3CuH en estado fundamental con longitudes de onda desde los 314 nm (91 Kcal/mol) hacia longitudes de onda menores. En los experimentos se ha detectado la fotólisis del CH_3CuH hacia los productos $\text{CuH} + \text{CH}_3$ hasta en longitudes de onda de 270 nm.

En base a la discusión anterior tenemos que en la fotoquímica observada del CH_3CuH , la salida hacia los productos $\text{CuH} + \text{CH}_3$ sólo es a través de algunas de estas dos rutas anteriores. Por otro lado la salida a Cu atómico sólo es a través de la ruta 1.

Las curvas 3 A' y 4 A', unen respectivamente al segundo y tercero de los estados excitados del CH_3CuH con el $\text{Cu} (^2\text{D}) + \text{CH}_4$ por un lado y por el otro con estados $\text{CuH} (^1\Sigma^*) + \text{CH}_3$ superiores. Estas dos curvas, presentan valles muy amplios en la región de sus mínimos, lo que trae como consecuencia que se tengan muchos estados vibracionales, los cuales se encuentran muy cercanos en energía. A estos estados vibracionales, se suman los del segundo estado electrónico, la curva de potencial 2 A' define estados en el continuo en una región que va de las 77 a 107 Kcal/mol.

La curva 5 A' une al cuarto de los estados excitados de CH_3CuH con $\text{Cu} (^2\text{P}) + \text{CH}_4$ por un lado y por el otro con un estado $\text{CuH} (^1\Sigma^*) + \text{CH}_3$, muy alto en energía. A partir del estado electrónico fundamental de CH_3CuH , este estado excitado se puede alcanzar mediante una transición de aproximadamente 88 Kcal/mol ó de menores energías si se parte de estados vibracionales superiores definidos por la curva de potencial del estado fundamental.

La molécula de CH_3CuH en estado fundamental, puede fotoexcitarse

en un intervalo longitudes de onda que va desde el infrarrojo al ultravioleta en algunas regiones de manera casi continua y en otras en forma continua.

Regresando a los experimentos de la fotoexcitación de CH_3CuH , la fotoquímica observada se puede explicar utilizando nuestros resultados (ver la figura 6) de la siguiente manera:

1. La fotoexcitación del CH_3CuH con longitudes de onda menores de los 314 nm, tiene la posibilidad de disociar CH_3CuH hacia los productos $\text{CuH} (^1\Sigma^*) + \text{CH}_3$; el CuH resultante podría llegar a su estado fundamental mediante decaimiento radiativo. Algunos de los productos iniciales se podrían recombinar y siguiendo inicialmente la curva 2A', mediante cruces evitados alcanzar a salir a $\text{Cu} (^2\text{S}) + \text{CH}_4$.
2. Para las fotoexcitaciones de CH_3CuH en donde por energía no es posible salir a los productos $\text{CuH} (\Sigma^0) + \text{CH}_3$, energías menores a 91 Kcal/mol (314 nm en longitud de onda), la fotoquímica conducirá a los productos $\text{CuH} + \text{CH}_3$, ya sea mediante una decaimiento directo a la curva 1 A' de donde posteriormente se alcanzan a estos productos ó a través del decaimiento a la curva 2A', descendiendo por ésta y en su parte inferior, debido a la cercanía con la curva 1 A' logra pasar a esta última curva y sale a dichos productos. Pensando en la matriz, una parte de estos productos podrán recombinarse y eventualmente remontar la barrera que conduce a los átomos de cobre.
3. Existe otra posibilidad más para obtener átomos de cobre: mediante una previa fotoexcitación se alcanza la curva 2A' de donde se pasa a la curva 1A' en la región de cruce evitado y por esta última curva se desciende finalmente a $\text{Cu} (^2\text{S}) + \text{CH}_4$.

IV.4 Conclusiones

El átomo de cobre en estado fundamental $^2\text{S} (3d^{10}4s^1)$ no activa espontáneamente al enlace C-H de la molécula de metano, debido a una barrera alta existente entre $\text{Cu} (3d^{10}4s^1) + \text{CH}_4$ y la molécula de CH_3CuH en estado fundamental.

El átomo de cobre en estado $^2\text{D} (3d^94s^2)$ no activa espontáneamente al enlace C-H de la molécula de metano, debido a la existencia de

barreras altas en los caminos de reacción que unen a $\text{Cu } (3d^9 4s^2) + \text{CH}_4$ con estados excitados de CH_3CuH correlacionados.

El átomo de cobre en estado $^2\text{P } (3d^{10} 4p^1)$ captura eficientemente al CH_4 . La activación del enlace C-H de CH_4 por el estado ^2P , lleva a la participación del estado ^2D en la interacción cobre-metano y finalmente la del estado ^2S . El resultando es la formación de un complejo CH_3CuH con un exceso de energía, el cual se fragmenta ya sea hacia los productos $\text{CuH} + \text{CH}_3$ ó bién hacia $\text{H} + \text{CuCH}_3$. El mecanismo de reacción es el siguiente:

La activación del enlace C-H del metano se inicia en la curva A' atractiva que correlaciona con $\text{Cu } (^2\text{P}) + \text{CH}_4$, el complejo formado desciende por esta curva hasta la región de cruce múltiple entre dicha curva y las curvas A' que vienen de $\text{Cu } (^2\text{D}) + \text{CH}_4$, de donde mediante una transición no adiabática pasa a la más baja de estas curvas, la cual adquiere carácter atractivo después de la región de cruce evitado, descendiendo por esta curva hasta que en la región de su cruce evitado con la curva que viene de $\text{Cu } (^2\text{S}) + \text{CH}_4$, pasa a esta última, mediante una nueva transición no adiabática; siguiendo por esta curva llega a la región del CH_3CuH en estado fundamental con un exceso de energía que le permite disociarse hacia los productos $\text{CuH} + \text{CH}_3$ ó bién hacia $\text{H} + \text{CuCH}_3$, productos que se alcanzan mediante curvas monótonas crecientes, respectivamente.

La no existencia de una barrera entre CH_3CuH y los sistemas finales $\text{CuH} + \text{CH}_3$ y $\text{H} + \text{CuCH}_3$, permite a estos sistemas recombinarse a CH_3CuH . Dependiendo de la energía de los sistemas que se recombinan, se podrá o nó remontar la barrera que conduce a $\text{Cu } (^2\text{S}) + \text{CH}_4$.

Las coordenadas de reacción determinadas permiten ver que la molécula de CH_3CuH en estado fundamental, puede ser fotolizada hacia los productos $\text{CuH} + \text{CH}_3$, $\text{H} + \text{CuCH}_3$ y Cu atómico + CH_4 , dependiendo de la longitud de onda empleada.

Los resultados teóricos aquí presentados, permiten explicar la activación del enlace C-H de la molécula de metano y la formación de HCuCH_3 observada en los experimentos de fotoexcitación de átomos de cobre en una matriz de metano a muy baja temperatura, la recombinación de los productos de la fotólisis por calentamiento de la matriz que los contiene, y la fotoquímica observada de la

molécula de CH_3CuH .

La formación de la molécula de HCuCH_3 mediante la fotoexcitación $\text{Cu}(^2\text{S}) \rightarrow \text{Cu}(^2\text{P})$, se explica en base a dos causas principales que son la interacción del complejo CH_3CuH con la red de metano y la altura de la barrera existente entre CH_3CuH y $\text{Cu}(^2\text{S}) + \text{CH}_4$. La red es capaz de absorber parte de la energía cinética que el complejo gana en su descenso a estados de menor energía, ya sea en forma de energía de la red, como también en energía de los modos normales de vibración de la moléculas de metano. A su vez la red también ayuda a transformar energía cinética en energía de vibración y rotación del CH_3CuH . Una parte importante de los complejos CH_3CuH generados, perderán la suficiente energía para llegar a formar CH_3CuH en estado fundamental, los restantes se disociarán en $\text{CuH} + \text{CH}_3$ y $\text{H} + \text{CuCH}_3$. El efecto combinado de la interacción de la red con la altura de la barrera llevará a que mucho del CH_3CuH formado por la recombinación de CuH con CH_3 ó la recombinación de H con CuCH_3 no alcance a remontar dicha barrera, decayendo finalmente a CH_3CuH .

La reformación de CH_3CuH observada para los productos de la fotólisis, mediante el recalentamiento en el intervalo de temperaturas de 10 a 30 K de la matriz que los contiene, se explica a través de un efecto combinado de la altura de la barrera hacia cobre atómico, de la pérdida de energía con la red y de la poca energía que proporciona el calentamiento de matriz.

La fotoquímica de CH_3CuH observada se puede explicar mediante procesos de fragmentación parcial y reducción hacia cobre atómico que son consecuencia de la fotoexcitación de CH_3CuH en estado fundamental a los cuatro primeros estados excitados A' de esta molécula.

Los resultados obtenidos son consistentes con la observación experimental de dos fotoexcitaciones (una primaria y después una secundaria) para llegar a la producción de CuH , CH_3 , H y CuCH_3 , cuando se fotoexcitan átomos de cobre depositados en una matriz de metano que se encuentra a baja temperatura.

En el siguiente capítulo se presenta el estudio teórico de interacción de los tres estados más bajos del átomo de zinc con la molécula de metano. El comportamiento de los átomos de zinc ante la

molécula de metano guarda un interés especial con la interacción de cobre-metano debido a lo siguiente:

- Los átomos de cobre y zinc tienen 29 y 30 electrones respectivamente.

- El estado fundamental del zinc es el $^1S(3d^{10}4s^2)$ y el primer estado excitado alcanzable mediante fotoexcitación es el $^1P(3d^{10}4s^14p^1)$ en tanto en el cobre, el estado fundamental es el $^2S(3d^{10}4s^1)$ y el primer estado excitado alcanzable mediante fotoexcitación es el $^2P(3d^{10}4p^1)$. Los estados $Cu(^2P; 3d^{10}4p^1)$ y $Zn(^1P; 3d^{10}4s^14p^1)$ se ha encontrado experimentalmente que activan espontáneamente al enlace C-H de la molécula de metano.

El estudio de la interacción los estados $Cu(^2P)$ y $Zn(^1P)$ con la molécula de metano, permite llevar a cabo un examen más completo del papel que juegan los estados atómicos con un orbital p simplemente ocupado en la activación de los enlaces de dicha molécula.

IV.5 Bibliografía.

- [1] Billups, W.E.; Konarski, M.M.; Hauge, R.H.; Margrave, J.L. J. Am. Chem. Soc. 1980, 102, 7394.
- [2] Ozin, G.A.; MacIntosh, D.F.; Mitchell, S.A. J. Am. Chem. Soc. 1981, 103, 1574.
- [3] Parnis, J.M.; Mitchell, S.A.; García-Prieto, J.; Ozin, G.A. J. Am. Chem. Soc. 1985, 107, 8169.
- [4] Ozin, G.A.; MacCaffrey, J.G.; Parnis, J.M. Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1986, 25, 1072.
- [5] Parnis, J.M.; Ozin, G.A. J. Phys Chem. 1989, 93, 4023.
- [6] Ozin, G.A.; MacCaffrey, J.G.; McIntosh, D.F. Pure & Appl. Chem. 1984, 56, 111.
- [7] Ozin, G.A.; Mitchell, S.A.; García-Prieto, J. Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1982, 3, 211.
- [8] Kafafi, Z.H.; Hauge, R.H.; Fredin, L.; Billups, W.E.; Margrave, J.L. J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1983, 1230.
- [9] Parnis, J.M.; Ozin, G.A. J. Phys. Chem. 1989, 93, 1204.
- [10] Parnis, J.M.; Ozin, G.A. J. Phys. Chem. 1989, 93, 1220.
- [11] Yamamoto, S. Bull. Chem. Soc. Jpn. 1988, 61, 769.

- [12] Yamamoto, S.; Hokamura, H. *J. Phys. Chem* 1991, 95, 2138.
- [13] Breckenridge, W.H.; Umemoto, H. *J. Chem. Phys.* 1981, 75, 698.
- [14] Breckenridge, W.H.; Umemoto, H. *J. Chem. Phys.* 1984, 81, 3852.
- [15] Duval, M.C.; Soep, B.; Breckenridge, W.H.; *J. Phys. Chem.* 1991, 95, 7145.
- [16] Georgiadis, R.; Armentrout, P.B., *J. Phys. Chem.* 1988, 92, 7067.
- [17] Blomberg, M.R.A.; Brandemark, U.; Siegbahn, P.E.M.; *J. Am. Chem. Soc.* 1983, 105, 5557.
- [18] Poirier, R.A.; Ozin, G.A.; MacIntosh, D.F.; Csizmadia, I.G.; Daudel, R. *Chem. Phys. Lett.* 1983, 101, 221.
- [19] Castillo, S.; Poulain, E.; Novaro, O. *Int. J. Quant. Chem.* 1989, 23, 509.
- [20] Castillo, S.; Poulain, E.; Novaro, O. *Int. J. Quant. Chem.* 1991, 25, 577.
- [21] Blomberg, M.R.A.; Siegbahn, P.E.M.; Svensson, M., *J. Phys. Chem.* 1991, 95, 4313.
- [22] Quelch, G.E.; Hillier, I.H., *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* 1987, 83, 2287.
- [23] Dupuis, M.; Rys, J.; King, H.F. QCPE Program 338.
- [24] Durand, Ph.; Barthelat, J.C. *Theor. Chim. Acta* 1975, 38, 283.
- [25] Huron, B.; Malrieu, J.P.; Rancurel, P. *J. Chem. Phys.* 1973, 58, 5745; Evangelisti, S.; Daudey, J.P.; Malrieu, J.P. *Chem. Phys.* 1983, 75, 91.
- [26] Garcia-Prieto, J.; Ruiz, M.E.; Poulain, E.; Ozin, G.A.; Novaro, O. *J. Chem. Phys* 1984, 81(12), 5920.
- [27] Herzberg, G. *Molecular Spectra and Molecular Structure I. Spectra of Diatomic Molecules*, D. Van Nostrand Co., Inc. 1950.
- [28] Bauschlicher, C.W.; Langhoff, S.R.; Patridge, H.; Barnes, L.A. *J. Phys. Chem.* 1989, 4313.
- [29] Medina, F.D. *Chem. Phys. Lett.* 1982, 85, 1, 91.
- [30] Yamamoto, T.; Kataoka, Y; Okada, K.J. *Chem. Phys.* 1977, 66, 6, 2701.

Capítulo V

Estudio MCSCF-MRCI-MP2 del Mecanismo de Reacción de Zinc con Metano

V.1 Introducción

En este capítulo se determinaron tanto las rutas de reacción de la interacción zinc-metano como el mecanismo que las gobierna; se obtienen los valores de las barreras de activación que separan a los reactantes de sus productos y se compararon los resultados obtenidos con los reportados en la literatura para estudios similares, en especial con resultados experimentales.

Estudios sobre la interacción de metales de transición en estados excitados con hidrógeno [1-12] e hidrocarburos (principalmente alcanos) y en particular metano [13-33] se han llevado a cabo de manera intensa a partir de la década de los ochenta. Existe una gama muy amplia de temas, desde estudios experimentales de fotoexcitaciones de metales en matrices de alcanos a muy bajas temperaturas [13,20], estudios de la fotoexcitación de vapores de metales en presencia de alcanos [21-22] a temperaturas altas, colisiones impulsadas por dispersión laser [23-24], a experimentos de colisiones de rayos de iones dirigidos contra moléculas de hidrógeno y alcanos [25], entre otros. En lo que concierne a estudios teóricos mediante métodos ab initio de la activación de los enlaces H-H y C-H, se inician con los trabajos que sobre la interacción del átomo de níquel con la molécula de hidrógeno [1] y metano [26] llevaron a cabo P.M.E Siegbahn y colaboradores en 1983. En estos trabajos ya se puede observar el papel destacado que juegan los estados excitados de los metales en la interacción metal-metano y metal-alcanos en general. Este papel se mantiene en la activación del metano por iones de metales de transición [25]. Por último, en un artículo muy reciente [33] se presenta la activación del enlace C-H del metano debida a un estado excitado del átomo de rodio (2D).

Gran parte de los trabajos experimentales realizados sobre la interacción de un metal de transición en estado excitado con metano

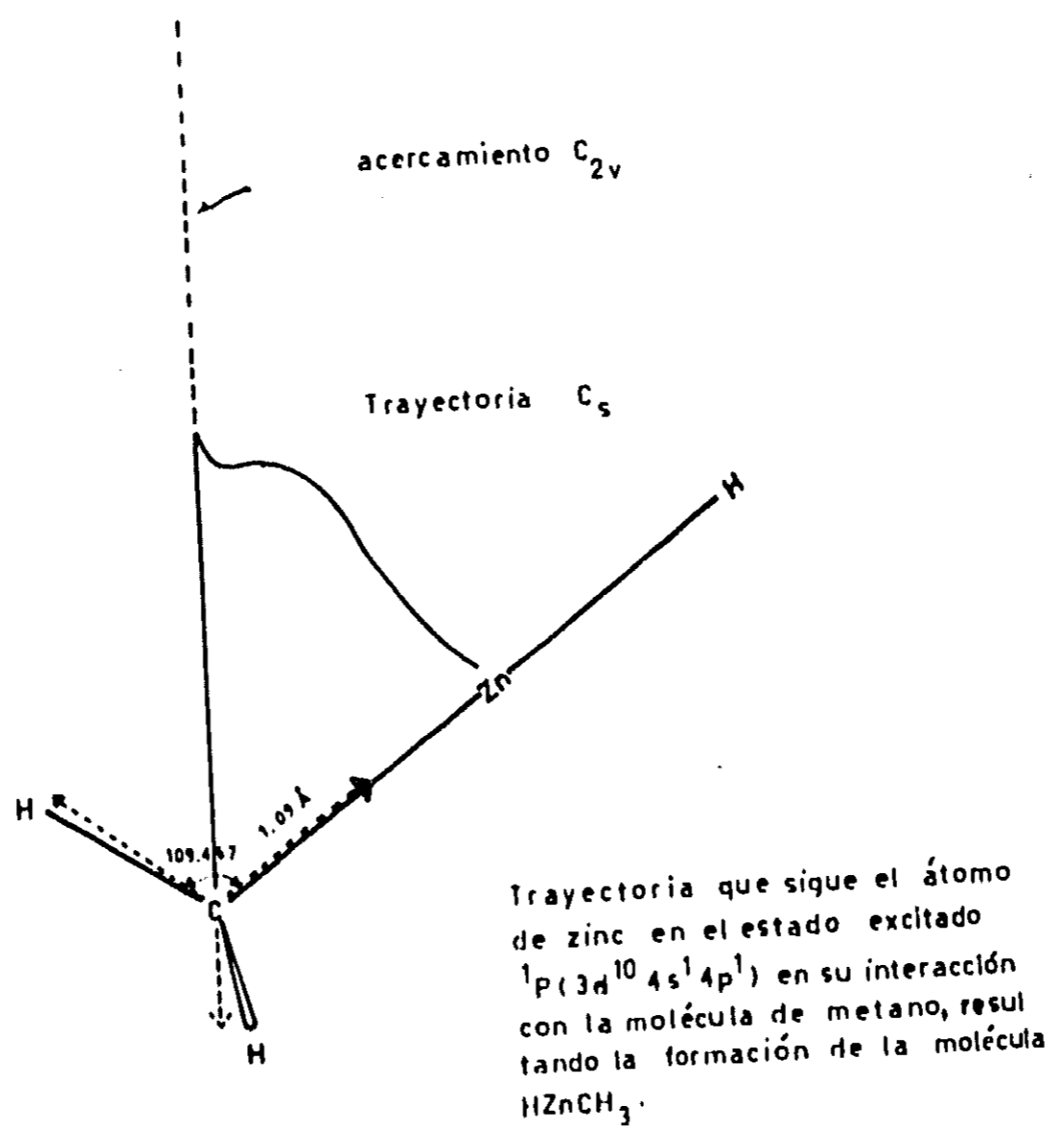
se deben a G.A. Ozin y colaboradores [14-20], quienes han estudiado las reacciones que se desencadenan al irradiar una muestra que contiene átomos de un metal de transición (cobre, fierro, manganeso y aluminio) depositado en una matriz de metano que se encuentra a muy baja temperatura, con luz de longitud de onda igual a la resonancia que lleva del estado fundamental del metal al primer estado excitado alcanzable por transición dipolar. En la discusión que acompaña a los anteriores estudios experimentales, se presentan valores para las energías relativas entre reactantes y productos, los cuales son obtenidos a partir de valores experimentales de las energías de disociación de enlaces (BDE). La posición relativa de la molécula $H(M)CH_3$ viene estimada en base al estado electrónico que aparentemente presenta el metal de transición (M) en dicha molécula. Se discuten los diagramas de correlación entre estados moleculares de reactantes, productos intermedios y productos finales, bosquejando las posibles rutas de reacción y estimando la altura de las barreras de activación debido a que las trayectorias de reacción no habían sido aún calculadas. En el presente trabajo se incluyen las rutas y el mecanismo de reacción de la interacción zinc-metano, además de los aspectos propiamente energéticos y configuracionales.

En 1980 W.E. Billups publicó un artículo [13], en donde se presentan resultados experimentales que muestran que la fotoexcitación de átomos de zinc en estado fundamental al estado 1P en presencia de metano, activan al enlace C-H de esta molécula, observándose la formación de la molécula $HZnCH_3$, la cual es identificada mediante espectroscopía infrarroja. Este resultado experimental dió la pauta para llevar a cabo la presente investigación teórica.

V.2 Método de Cálculo

El estudio de la interacción del átomo de zinc con la molécula de metano se llevó a cabo en la simetría C_s (ver la figura 1); el átomo de Zn se acerca al enlace C-H en el plano de reflexión (plano x-y). La manera de acercar el átomo zinc al enlace C-H del metano en este trabajo, es parecida a las considerada en trabajos

Fig. 1



anteriores [26,28,32,33]. El acercamiento del metal de transición al metano se llevó a cabo en dos etapas: la primera es la captura del metano por el metal siguiendo una trayectoria C_{2v} cercana a la C_{2v} , en donde se mantiene fija la geometría de esta molécula; en la segunda etapa, alejándose definitivamente de la simetría C_{2v} , se rompe al enlace C-H para llegar a formar los enlaces C-Zn y Zn-H de la molécula de $HZnCH_3$, la cual presenta una estructura geométrica de simetría C_{3v} . A partir de $HZnCH_3$ se llega a los productos $HZn + CH_3$ y $H + ZnCH_3$, moléculas cuyas geometrías fueron también calculadas.

Los cálculos llevados a cabo son de tipo ab initio Hartree-Fock autoconsistentes (HF-SCF), haciendo uso de pseudopotenciales para representar el carozo de los átomos de Zn y C. La contribución de la energía de correlación electrónica es calculada a través de interacción de configuraciones con cálculos multirreferenciales (MRCI) variacionales y perturbativos a segundo orden en Möller-Plesset haciendo uso del algoritmo CIPSI [34,35]. La parte variacional se lleva a cabo en un espacio S de determinantes el cual es obtenido a través de un proceso iterativo incluyendo los encontrados en perturbación. Así, desde unos pocos determinantes que describen al estado molecular a tratar, se crea el espacio multirreferencial variacional. La contribución perturbativa se lleva a cabo en un espacio P de determinantes exteriores al espacio S. Con los espacios S y P ya definidos, los cálculos pueden refinarse mediante una extensión del espacio variacional de S a S + M, donde M es tomada del espacio P. Extensión que es seleccionada mediante un umbral de contribución perturbativa. El tamaño del espacio variacional S es del orden de 100 determinantes para después ampliarse a un espacio S + M de alrededor de 1.5×10^4 determinantes, en tanto que el espacio P consta de más de 6×10^6 configuraciones. La contribución perturbativa es del orden de 8% del total de la energía de correlación recuperada.

Las funciones utilizadas como bases atómicas para Zn y C en este trabajo son del tipo gaussianas, contraídas a doble zeta y fueron tomadas de la literatura [36]; para el Zn se incluyeron dos funciones p de polarización. Los pseudopotenciales utilizados en el presente trabajo se tomaron de la misma referencia [36]; la base

del hidrógeno se tomó de [2], esta base incluye una función p de polarización.

V.3 Enlace y estructura de la molécula de HZnCH_3

Los cálculos realizados determinan una simetría C_{3v} para la geometría más estable de la molécula de HZnCH_3 , con un estado electrónico fundamental 1A_1 . Los parámetros de esta geometría se muestran en la tabla 1. Los valores reportados son el resultado de optimización a nivel MRCI. La configuración molecular viene dada por $7a_1^2 3e^4 4e^4 8a_1^2 5e^4 9a_1^2 10a_1^2$, donde $3e=(dxz, dyz)$, $4e=(dxy, dx^2-y^2)$, $8a_1=(dz^2)$. Los orbitales $5e$ enlazan al carbono con los hidrógeno de la parte metílica, el $9a_1$ es un orbital σ que enlaza al p_z del carbono con el $4s$ del zinc (con rastros de dz^2) y a éste con el s del hidrógeno del eje, finalmente $10a_1$ es un orbital σ que enlaza a los tres centros del eje, mediante el orbital p_z del carbono, el p_z del zinc y el s del hidrógeno. En el estado fundamental de la molécula de HZnCH_3 , el metal presenta una configuración electrónica $3d^{9.98} 4s^{0.83} 4p^{0.32}$, que corresponde aproximadamente a un Zn (II). Se puede ver que los orbitales d son parte del carozo del metal cuando forman parte de esta molécula.

Tabla 1

Geometría de la molécula de HZnCH_3 calculada nivel MRCI.
(las distancia en Å y el ángulo en grados)

Zn-C	2.0
Zn-H	1.6
C-H	1.09
$\angle \text{HCZn}$	113.0

V.4 Enlace y estructura de la molécula ZnCH_3

La geometría más estable para la molécula de ZnCH_3 corresponde a un estado 2A_1 ; los parámetros de esta geometría se muestran en la

tabla 2. La configuración Molecular viene dada por $7a_1^2 3e^4 4e^4 8a_1^2 5e^4 9a_1^2 10a_1^1$, donde $3e=(d_{xy}, d_{x^2-y^2})$, $4e=(d_{xz}, d_{yz})$, $8a_1=(d_{z^2})$. Los orbitales $5e$ enlazan al carbono con los hidrógenos, el $9a_1$ es un orbital σ que enlaza al carbono (p_z) con el zinc (s) y finalmente $10a_1$ es un orbital σ poco ligante, formado por el orbital $sp(-s -p_z)$ del carbono con el orbital $sp(s + p_z)$ del zinc. La estructura de equilibrio de la molécula de $ZnCH_3$ ha sido recientemente reportada en la literatura [37] por H. Preuss y colaboradores. Los parámetros geométricos determinados por nuestros cálculos son muy cercanos a los encontrados por estos autores. Por último, cabe mencionar que la geometría del catión $ZnCH_3^+$ fué obtenida por W. A. Goddard III y colaboradores [38]; su geometría es ligeramente diferente de la de $ZnCH_3$. El ángulo $HCZn$ es igual a 106.3° y la distancia C-H es de 1.94 \AA , las distancias Zn-C determinadas son aproximadamente iguales el $ZnCH_3$ y su ion positivo. La diferencia en el ángulo se puede explicar debido una carga positiva mayor en los hidrógenos de la parte metálica del $ZnCH_3^+$.

Tabla 2

Geometría de la molécula de $ZnCH_3$ calculada nivel MRCI.
(las distancias en Å y el ángulo en grados)

Zn-C	2.0
C-H	1.1
$\angle HCZn$	108.5

V.5 Enlace y estructura de la molécula de ZnH

La geometría más estable para la molécula de ZnH corresponde a un estado $^2\Sigma^+$, con una distancia calculada Zn-H igual 3.015 u.a. que es muy cercana al valor experimental [39]. La configuración molecular viene dada por $6\sigma^2, 2\delta^4, 2\delta\pi^4, 7\sigma^2, 8\sigma^1$, donde $6\sigma=(d_{z^2})$, $2\delta=(d_{x^2-y^2}, d_{xy})$, $2\delta\pi=(d_{xz}, d_{yz})$, el orbital 7σ es el que enlaza al zinc $sd(s + d_{z^2})$ con el hidrógeno (s) y finalmente 8σ es el orbital que enlaza al zinc $sp(s + p_z)$ con el hidrógeno s .

V.6 Resultados y Discusión

En la figura 2, se muestran las posiciones relativas que guardan los participantes de la interacción zinc-metano en base al valor calculado de sus energías en este trabajo, así como la posición que presentan en base a valores experimentales reportados en la literatura.

Las energías de disociación de enlaces (BDE) de reactantes y de los productos permiten hacer un análisis energético de la reacción, por un lado, y por el otro, proporcionan una prueba sobre los cálculos realizados en la determinación de las geometrías de los participantes en la reacción y de los caminos de reacción.

El valor de la BDE del C-H de la molécula de metano es igual a 105 kcal/mol en tanto que la energía de disociación experimental de la molécula de ZnH es de 19.6 kcal/mol [39]. Estos valores permiten determinar la energía relativa experimental entre los productos ZnH + CH₃ y el sistema Zn (¹S) + CH₃; el resultado es que estos productos se encuentran 85.4 kcal/mol por encima de los reactantes; el valor obtenido con nuestros cálculos es de 82.9 kcal/mol. El valor experimental de la energía de disociación del enlace Zn-C en la molécula de ZnCH₃ está determinado con menos precisión que las BDE anteriores, valor que cae alrededor de las 19 ± 4 kcal/mol [40], por lo que la posición relativa del sistema H + ZnCH₃ se encuentra en el intervalo de 82-90 kcal/mol por encima del Zn (¹S) + CH₃; el valor calculado por nosotros es de 91.5 kcal/mol. En lo que respecta a la espectroscopía del átomo de zinc, el estado ³P (3d¹⁰4s¹4p¹) se encuentra experimentalmente [41] 92.3 kcal/mol arriba del Zn (¹S); nuestros cálculos proporcionan un valor de 92.4 kcal/mol. El átomo de zinc en el estado ¹P (3d¹⁰4s¹4p¹) se encuentra experimentalmente [41] 133 kcal/mol por arriba del Zn (¹S) en tanto que nuestros cálculos proporcionan un valor de 141 kcal/mol. La diferencia de 8 kcal/mol entre la energía experimental de transición del estado ¹S al estado ¹P y la que proporcionan nuestros cálculos se puede reducir tomando una base atómica más

Fig. 2

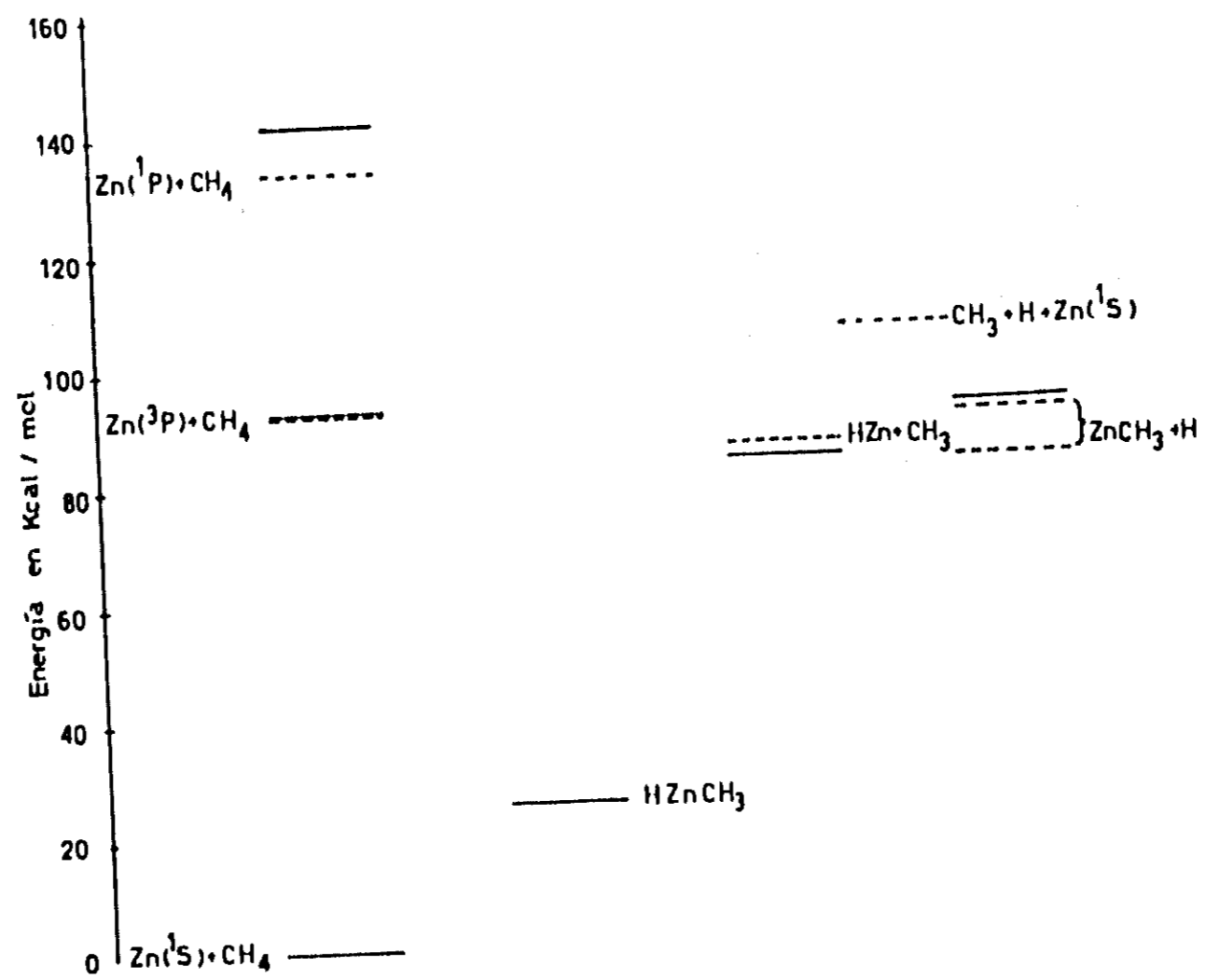


Diagrama de energías de los reactantes y productos que intervienen en la reacción de átomos de Zinc con metano. Las líneas punteadas indican los valores experimentales en tanto que las líneas continuas los valores calculados en este trabajo.

extensa y completa que describa al átomo de zinc. Los efectos de esta diferencia no alteran esencialmente los cálculos de las rutas de reacción. Nuestros resultados muestran que la molécula de HZnCH_3 se encuentra a sólo 24.8 kcal/mol por arriba de los reactantes en estado fundamental. La fortaleza del enlace Zn-C formado se debe a que el zinc en esta molécula tiene la configuración de Zn(II). Los resultados anteriormente expuestos hacen ver la necesidad de proporcionar energía al sistema $\text{Zn}(^1\text{S}) + \text{CH}_4$ para llegar a la formación de la molécula de HZnCH_3 y de los productos finales $\text{ZnH} + \text{CH}_3$ y $\text{H} + \text{ZnCH}_3$.

Los caminos de reacción del átomo de zinc con la molécula de metano se presentan en la figura 3. En donde se muestra que el átomo de zinc en el estado excitado ^1P , captura espontáneamente al metano y es capaz de romper al enlace C-H de esta molécula. La interacción del átomo zinc excitado ^1P con el metano se inicia en la curva A' (curva 2A') atractiva que correlaciona con el sistema $\text{Zn}(^1\text{P}) + \text{CH}_4$ de donde pasa a la curva 1A' mediante una transición no adiabática en la región de cruce evitado de estas dos curvas. La curva 1A' viene a su vez del sistema $\text{Zn}(^1\text{S}) + \text{CH}_4$, inicialmente es repulsiva y sólo adquiere carácter atractivo después de salir de la región del cruce evitado; esta curva presenta una barrera de activación de 108 kcal/mol. El camino de reacción que define la curva 1A' conduce al estado fundamental de la molécula de HZnCH_3 , cuya posición de equilibrio se encuentra sólo 24.8 kcal/mol por arriba de los reactantes iniciales. A partir de HZnCH_3 se pueden alcanzar tanto a los productos $\text{ZnH} + \text{CH}_3$ como $\text{H} + \text{ZnCH}_3$ en sus estados fundamentales (ver la figura 4). Los productos $\text{ZnH} + \text{CH}_3$ se encuentran 58.1 kcal/mol por arriba de HZnCH_3 y estos productos se alcanzan por un camino sin barrera de activación. Los productos $\text{ZnCH}_3 + \text{H}$ se encuentran 67.6 kcal/mol por arriba de la molécula de HZnCH_3 ; al igual que los productos anteriores, estos también se alcanzan por un camino sin barrera de activación. La curva 2A' después de cruce evitado sube monótonamente hasta alcanzar al sistema $\text{ZnH } ^1\Sigma^+ + \text{CH}_3$. Los resultados anteriores hacen ver la necesidad de proporcionar energía al sistema $\text{Zn}(^1\text{S}) + \text{CH}_4$ para llegar a la formación de la molécula de HZnCH_3 y de los productos $\text{ZnH} + \text{CH}_3$ y $\text{H} + \text{ZnCH}_3$, ya sea remontando la barrera que conduce a

Fig. 3

Metano-Zn

Inserción del Zn(¹P) en CH₄

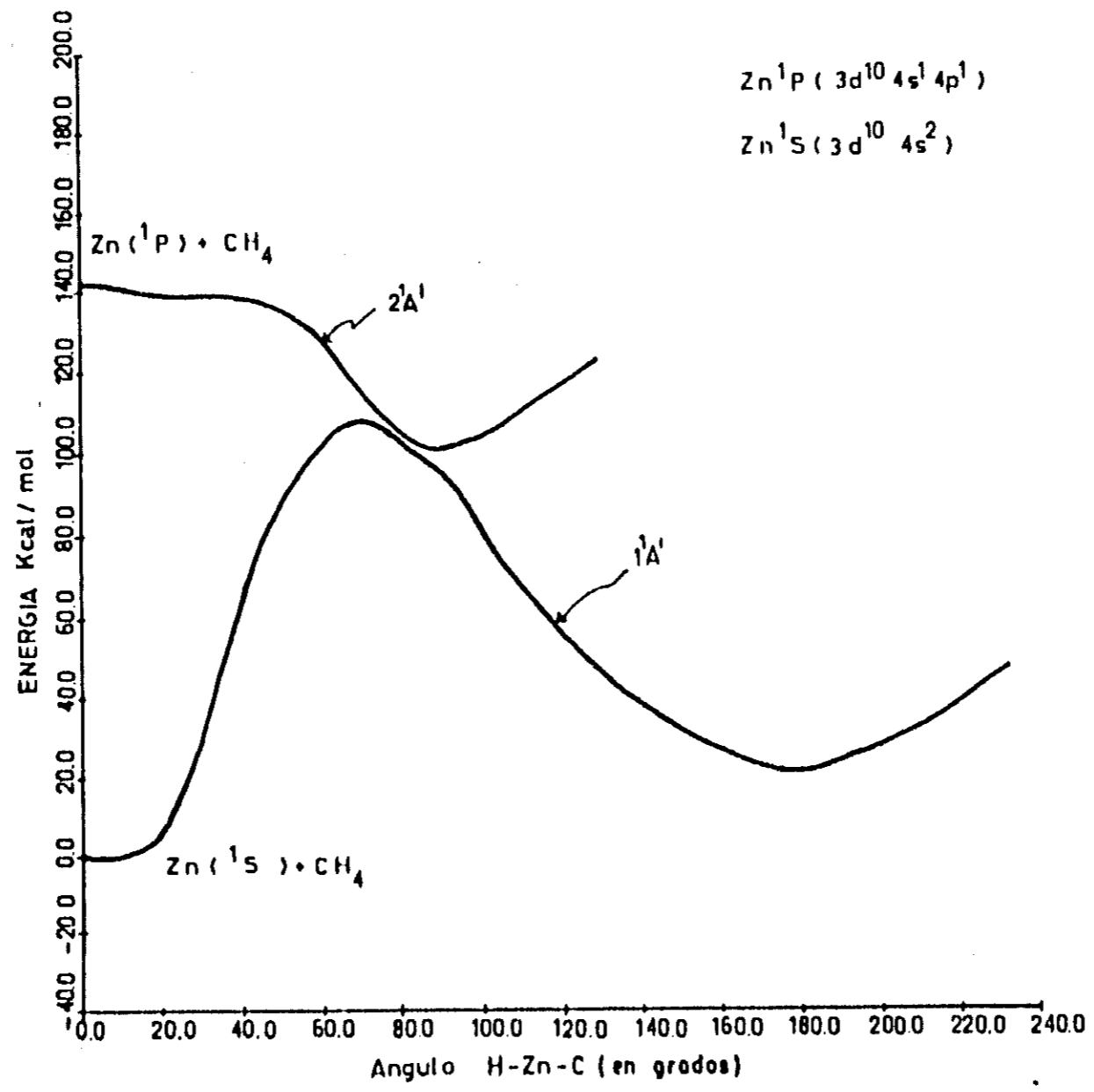
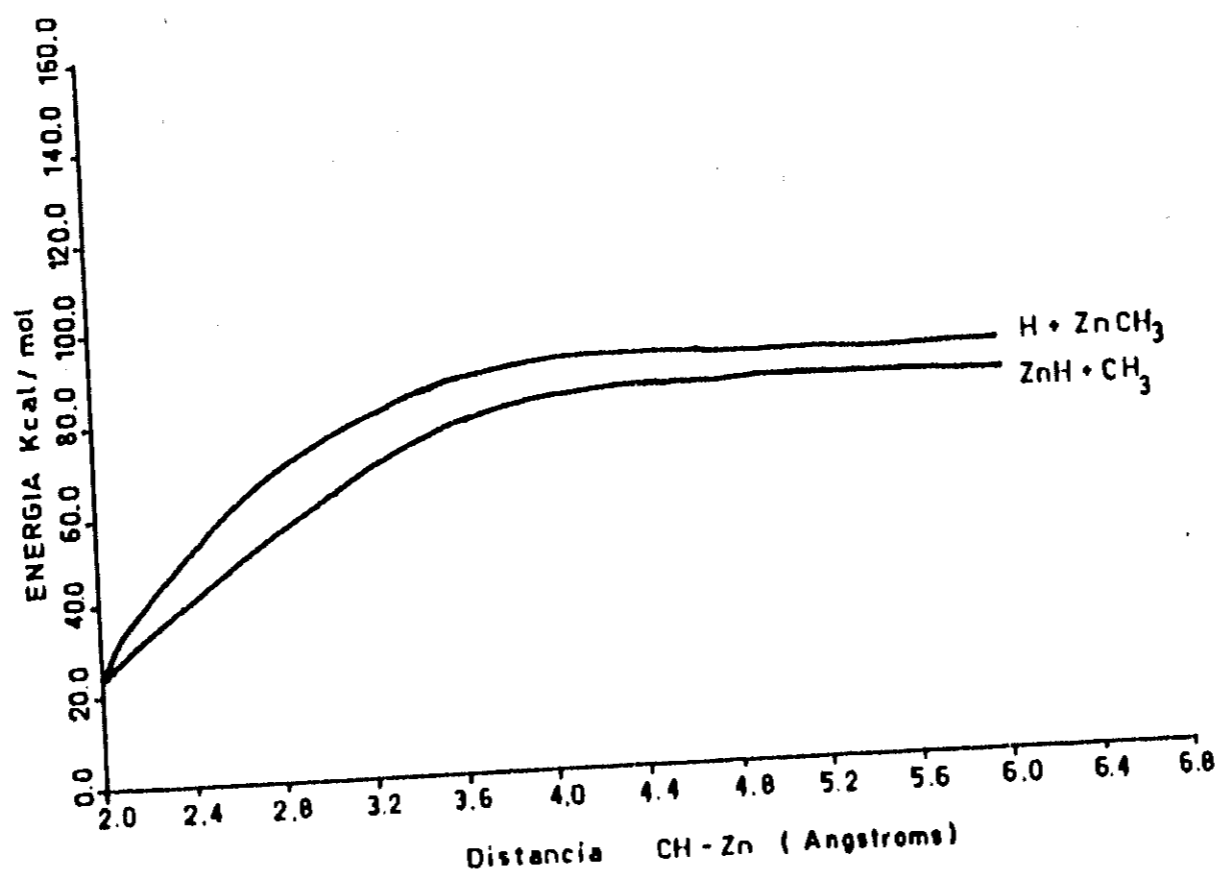
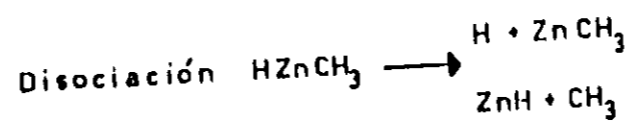


Fig. 4

Metano Zn



HZnCH_3 , ó bién para alcanzar al sistema $\text{Zn}(^1\text{P}) + \text{CH}_4$ y de allí a cualquiera de los productos pasando por HZnCH_3 (ver la figura 5).

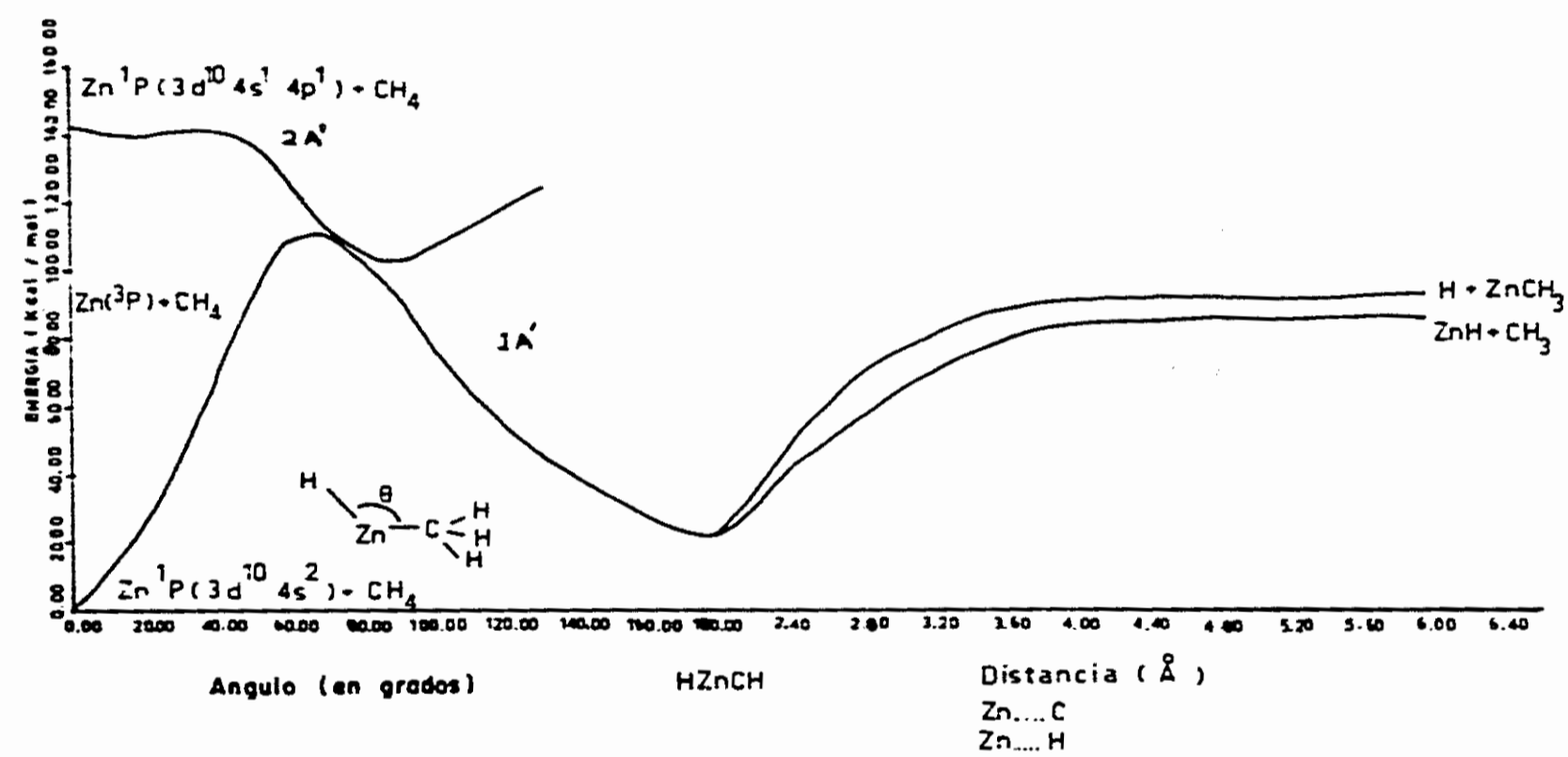
Los resultados teóricos obtenidos explican lo encontrado en los experimentos de fotoexcitación del átomo de zinc depositado en una matriz de metano a muy baja temperatura. Es necesaria una previa excitación (^1S) \rightarrow (^1P) de átomos de zinc en una matriz de metano para llegar a la formación de la molécula de HZnCH_3 . Los cálculos muestran que los sistemas $\text{ZnH} + \text{CH}_3$ y $\text{H} + \text{ZnCH}_3$ también pueden ser alcanzados, sin embargo ambos productos finalmente decaen a la molécula HZnCH_3 , debido a que, por un lado, no existe una barrera que lo impida y por el otro, la altura de la barrera hacia $\text{Zn}(^1\text{S}) + \text{CH}_4$ es bastante alta y no se puede remontar puesto que hay una pérdida de energía en la región que va de los productos finales al HZnCH_3 , debido a la interacción de los radicales con la red de metano.

La curva $^3\text{A}'$ (figura 6) correlaciona con el sistema $\text{Zn}(^3\text{P}) + \text{CH}_4$ en el límite de fragmentos libres; esta curva no presenta captura de la molécula de metano. Inicialmente tiene carácter repulsivo, después una barrera de activación de 21 kcal/mol alcanza un mínimo (alrededor de los 88 grados). Lo anterior significa que el estado ^3P del átomo de zinc no activa espontáneamente a la molécula de metano.

A continuación se presenta el estudio de la interacción zinc-metano, desde el punto de vista de los orbitales moleculares y la transferencia de carga para las rutas de reacción A' de los singuletes.

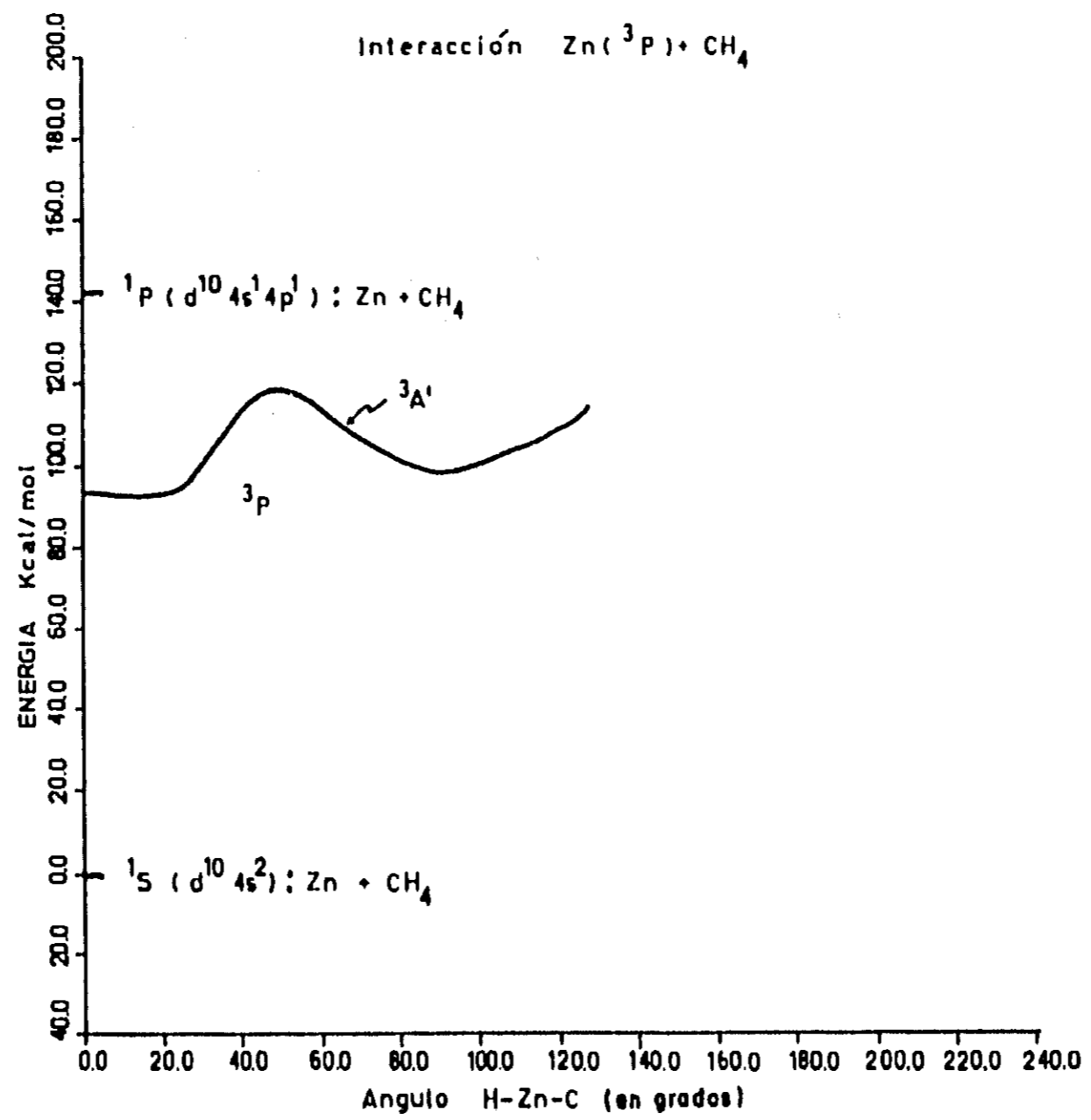
La interacción zinc ^1P ($3\text{d}^{10}4\text{s}^14\text{p}^1$) con la molécula de metano se inicia en la ruta $2\text{A}'$ con la captura de esta molécula. Los orbitales p_x y p_y del átomo de zinc interaccionan con el orbital σ^* de molécula de metano formando un enlace atractivo. Esta interacción de orbitales fué propuesto anteriormente por R. Poirier [27] para el ataque lateral al enlace C-H (Side-On) del metano por un átomo de cobre excitado ^2P ($3\text{d}^{10}4\text{p}^1$). G.A. Ozin proporciona en la referencia [17] una amplia discusión sobre este mecanismo para el Fe, Cu así como para Zn que es el que nos ocupa. Por último este resultado es semejante a la interacción que se da entre el orbital p_y simplemente ocupado del estado excitado atómico con el enlace σ^*

Fig. 5



Mecanismo de reacción del metano con dos estados del zinc (1S y 1P).

Fig. 6
Metano-Zn



de la molécula de hidrógeno [2-5,12]. Es necesario resaltar aquí la participación en la región de acercamiento del zinc al metano, tanto del orbital P_x como del p_y del metal de transición con el enlace σ^* para formar un enlace atractivo, a diferencia de la interacción metal de transición-hidrógeno en la que participa un solo orbital p. En la ruta $1A'$, el orbital $4s$ del zinc se encuentra doblemente ocupado en tanto que el enlace C-H se encuentra aún intacto por lo que no existe posibilidad de interacción entre ellos. Para la ruta $2A'$, en la región del rompimiento del enlace C-H, se tiene el fortalecimiento del enlace atractivo formado por la interacción del orbital p_x con el orbital σ^* del metano cuya formación se inició en el paso anterior; este orbital se encuentra simplemente ocupado. En esta región comienza la interacción atractiva del orbital s del zinc con el orbital σ del metano. El comportamiento antes descrito para la curva $2A'$ es válido hasta la región de su mínimo. En lo que concierne a la ruta $1A'$, este camino sigue siendo repulsivo en la región del rompimiento del enlace C-H debido a que el orbital $4s$ del zinc aún permanece inerte.

Continuando en la curva $1A'$ se tiene que en la región del cruce evitado con la curva $2A'$ comienza a manifestarse la formación de un enlace atractivo debido a la interacción del orbital p_x del zinc con el orbital $C(p_x) - H(s)$ (reminiscencia del enlace σ^* de metano) y la formación de un enlace atractivo resultado de la interacción del orbital s del zinc con el orbital $C(p_x) + H(s)$ (orbital σ), enlaces que ya existen en la ruta $2A'$. Después del cruce evitado los anteriores enlaces se refuerzan hasta que se llega finalmente a la molécula de $HZnCH_3$ en donde estos orbitales dan como resultado a los enlaces $9a_1$ y $10a_1$. Como ya se vio anteriormente, el $9a_1$ es un orbital σ que enlaza al carbono p_x con el zinc $4s$ con rastros de d_{z^2} y a éste con el hidrógeno s del eje y finalmente $10a_1$ es un orbital σ que enlaza los tres centros: carbono (p_x), zinc (p_x) é hidrógeno (s). Finalmente para la curva $2A'$, en la región inmediata que sigue al mínimo, siguen manteniéndose los dos orbitales formados en la región anterior. De estos enlaces, el debido a la interacción del orbital p_x del zinc con el orbital p_x de carbono y el orbital s del hidrógeno se encuentra simplemente ocupado; el otro orbital molecular simplemente ocupado esta formado básicamente

por el orbital p_y del zinc; éste interacciona débilmente con el orbital p_x del carbono y el orbital s del hidrógeno.

El estado 1P ($3d^{10}4s^14p^1$) del Zn es un estado que tiene características especiales con respecto a la interacción del Zn con la molécula de metano pues es el estado excitado más cercano con igual espín que la molécula de $HZnCH_3$ en estado fundamental. A su vez la configuración electrónica de los orbitales s y p hace que éste tenga la capacidad de interaccionar con los orbitales σ y σ^* del metano; el orbital p_x interacciona con el orbital σ^* compartiendo su carga; esta atracción modula la repulsión debida a la interacción del orbital s con el orbital σ del metano. La primera característica señalada ha sido ya reportada por M.R.A. Blomberg et al. [33] para el estado atómico de rodio que interacciona con la molécula de metano casi sin barrera de activación.

El estado 1P ($3d^{10}4s^14p^1$) del zinc es el más bajo de los estados excitados alcanzables mediante la fotoexcitación del estado fundamental 1S ($3d^{10}4s^2$), en tanto que en el cobre es el estado 2P ($3d^{10}4p^1$), el más bajo de los estados excitados alcanzables mediante la fotoexcitación su estado fundamental 2S ($3d^{10}4s^1$). Considerando la ocupación electrónica de los anteriores estados del zinc y cobre, se observa en ambos metales:

- Las configuraciones electrónicas de los estados del zinc y del cobre mantienen a la capa $3d$ llena.
- Los estados excitados tienen simplemente ocupadas las capa $4p$ y mientras que en el zinc la capa s esta simplemente ocupada, esto no sucede en el cobre.

Las observaciones anteriores permiten esperar necesariamente ciertas características comunes en ambos metales al interaccionar con el metano, y que también mantengan ciertas diferencias. A continuación se presenta una comparación entre las interacciones zinc-metano y cobre-metano. Esta se da con base a los resultados zinc-metano ya expuestos en este trabajo y a los obtenidos por nosotros en la interacción cobre-metano reportada en [31,32] junto con los resultados recientes obtenidos sobre esta interacción.

Las características en común son:

- 1.- Tanto para el zinc como para el cobre, los estados

fundamentales no interactúan con la molécula de metano.

2.- Ambas interacciones, presentan rompimiento del enlace C-H por el primer estado excitado alcanzable por fotoexcitación a partir del fundamental, llegando a la formación de la molécula de HMCH_3 .

3.- La molécula de HMCH_3 se encuentra energéticamente por encima del sistema formado por el metal más metano, ambos en estado fundamental.

4.- Los sistemas $\text{HM} + \text{CH}_3$ y $\text{H} + \text{MCH}_3$ son alcanzables mediante dicho primer estado excitado, siendo la reacción exotérmica. La reacción es más exotérmica para los sistemas $\text{HM} + \text{CH}_3$ que para $\text{H} + \text{MCH}_3$.

5.- Los sistemas $\text{HM} + \text{CH}_3$ pueden decaer a la molécula de HMCH_3 sin una barrera que se lo impida.

6.- Los sistemas $\text{H} + \text{MCH}_3$ pueden decaer a la molécula de HMCH_3 sin una barrera que se lo impida.

7.- La formación de la molécula de HMCH_3 se alcanza por cruces evitados.

8.- En ambos átomos el primer estado excitado (para el $\text{Cu } ^2\text{D}$ y el $\text{Zn } ^3\text{P}$) no rompe el enlace CH en el metano. El que esto suceda se puede atribuir a la doble ocupación del orbital 4s, que hace que su interacción con el orbital σ de metano sea repulsiva, la cual no llega a ser atenuada por la interacción de los orbitales d con el orbital σ^* del metano. Este resultado está en acuerdo con lo apuntado por Armentrout [25], en donde se señala que los metales que tienen ocupados los orbitales 4s o 3d parecen no insertarse en los enlaces H-H y C-H. Por otra parte siguiendo las ideas de M.R.A. Blomberg et al. [33] acerca de la interacción de estados excitados de átomos de ocupación s y d con la molécula de metano, el estado ^2D es repulsivo debido a que no existe un estado cercano a él que pueda presentar hibridación sdr con el cual tenga la posibilidad de mezclarse en su interacción con metano, atenuando así la repulsión debida a la ocupación del orbital 4s.

La diferencia entre los metales Zn y Cu es:

La barrera que conecta a $\text{Zn } (^1\text{S}) + \text{CH}_4$ con HZnCH_3 es más alta que la que conecta a $\text{Cu } (^2\text{S}) + \text{CH}_4$ con HCuCH_3 . Esto se atribuye a la doble ocupación del orbital 4s del zinc, lo que dificulta su interacción inicial con el orbital σ del metano y también a que el estado ^1P se encuentra energéticamente muy alto, comparado con la

ocupación simple del orbital 4s y la cercanía relativa del estado 2P para el cobre.

V.7 Conclusiones

El átomo de zinc en estado fundamental 1S ($3d^{10}4s^2$) no es capaz de activar espontáneamente al enlace C-H de la molécula de metano, debido a la muy alta barrera existente entre Zn 1S ($3d^{10}4s^2$) + CH_4 y la molécula de $HZnCH_3$.

El estado atómico 1P ($3d^{10}4s^14p^1$) de zinc es el responsable del rompimiento del enlace C-H del metano, de donde se puede llegar a los productos ZnH + CH_3 y H + $ZnCH_3$ en estado fundamental respectivamente.

La reacción se desencadena debido a la interacción del estado excitado 1P ($3d^{10}4s^14p^1$) del átomo de zinc con la molécula de metano, conduciendo a la formación de la molécula de $HZnCH_3$, mediante una transición no adiabática desde la curva A' que correlaciona con este estado a la curva A' que correlaciona con el estado 1S ($3d^{10}4s^2$). Se pueden alcanzar los sistemas ZnH + CH_3 y H + $ZnCH_3$ a partir de la molécula de $HZnCH_3$ mediante curvas lisas monótonas crecientes. En términos de orbitales se puede decir que la interacción de los orbitales p_x y p_y de átomo de zinc con el orbital σ^* del metano desencadena el rompimiento del enlace C-H.

La curva que correlaciona con el estado 3P del átomo de zinc en la interacción de este átomo con la molécula de metano presenta una barrera de activación alta, por lo que este estado no activa espontáneamente al metano.

Los resultados teóricos aquí presentados permiten explicar la reacción que se presenta en el experimento sobre la fotoexcitación de átomos de zinc depositados en una matriz de metano a muy baja temperatura. Es necesaria la fotoexcitación Zn (1S) \rightarrow Zn (1P) para llegar a la formación de la molécula de $HZnCH_3$. Los sistemas ZnH + CH_3 y H + $ZnCH_3$ también son alcanzados a partir de dicha fotoexcitación; sin embargo ambos productos decaen finalmente a la molécula de $HZnCH_3$, debido a que, por un lado, no existe una barrera que lo impida y por el otro, la altura de la barrera hacia

Zn (1S) + CH₄ es bastante alta y no se puede remontar puesto que hay una pérdida de energía en la región que va de los productos finales al HZnCH₃, debido a la interacción de los radicales con la red de metano.

Es necesario proporcionar energía al sistema formado por el estado fundamental del Zn y la molécula de metano para llegar a la formación de la molécula de HZnCH₃ como de los sistemas ZnH + CH₃ y H + ZnCH₃.

V.8 Bibliografía.

- [1] Blomberg, M.R.A, Brandemark, U. and Siegbahn, P.E.M., J. Am. Chem. Soc. 78 (1983) 5682.
- [2] Ruíz, M.E., García-Prieto and Novaro, O., J. Chem. Phys. 80 (1984) 1529.
- [3] García-Prieto, J., Ruíz, M.E. and Poulain, E., J. Chem. Phys. 81 (1984) 5920.
- [4] Breckenridge, W.H., Umemoto, H., J. Chem. Phys. 80 (1984) 4168.
- [5] García-Prieto, J., Ruíz, M.E. and Novaro, O., J. Am. Chem. Soc. 107 (1985) 5635.
- [6] Poulain, E., García-Prieto, J., Ruíz, M.E. and Novaro, O., Int. J. Quant. Chem. XXIX 1181 (1986).
- [7] Kleiber, P.D., Lyyra, A.M., Sando, K.M., Zafirooulos and Stwalley, W.C. J. Chem. Phys. 85 (1986) 5493.
- [8] Elkind, J.L. and Armentrout, P.B., J. Chem. Phys. 86 (1987) 1868.
- [9] Parnis, J.M. and Ozin, G.A. J. Phys. Chem. 93 (1989) 1215.
- [10] Balasubramanian, K. and Wang, J.Z., J. Chem. Phys. 91 (1989) 7761.
- [11] Poulain, E., Colmenares, F., Castillo, S. and Novaro, O. J. Mol. Struct. (Theochem) 210 (1990) 337.
- [12] Martínez-Magadán, J.M., Ramírez-Solis, A. and Novaro, O., Chem. Phys. Lett. 186 (1991) 107.
- [13] Billups, W.E., Konarski, M.M., Hauge, R.H. and Margrave, J.L., J. Am. Chem. Soc. 102 (1980) 7394.
- [14] Ozin, G.A., McIntosh, D.F. Mitchell, S.A. and García-Prieto, J., J. Am. Chem. Soc. 103 (1981) 1574.

- [15] Ozin, G.A., McCaffrey, J.G. and McIntosh, D.F., *Pure & Appl. Chem.* 56 (1984) 111.
- [16] Parnis, J.M. Mitchell, S.A., García-Prieto, J. and Ozin, G.A., *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 8169.
- [17] Ozin, G.A. and McCaffrey, J.G., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 1072.
- [18] Parnis, J.M. and Ozin, G.A., *J. Phys. Chem.* 93 (1989) 1204.
- [19] Parnis, J.M. and Ozin, G.A., *J. Phys. Chem.* 93 (1989) 1220.
- [20] Parnis, J.M. and Ozin, G.A., *J. Phys. Chem.* 93 (1989) 4023
- [21] Yamamoto, S., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 61(1988) 769.
- [22] Yamamoto, S. and Hokamura, H., *J. Phys. Chem.* 95 (1991) 2138.
- [23] Breckenridge, W.H. and Umemoto, H., *J. Chem. Phys.* 75 (1981) 698.
- [24] Breckenridge, W.H. and Umemoto, H., *J. Chem. Phys.* 81 (1984) 3852.
- [25] Georgiadis, R. and Armentrout, P.B., *J. Phys. Chem.* 92, 7067 (1988).
- [26] Blomberg, M.R.A., Brandemark, U. and Siegbahn, P.E.M., *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 5557.
- [27] Poirier, R.A., Ozin G.A., McIntosh D.F., Csizmadia, I.G. and Daudel, R., *Chem. Phys. Lett.* 101 (1983) 221.
- [28] Goddard III, A., Low, J.J., *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 8321.
- [29] Quelch, G.E. and Hillier, I.H., *Chem. Phys.* 121 (1988) 183.
- [30] Quelch, G.E. and Hillier, I.H., *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, 83 (1987) 2287.
- [31] Castillo, S., Poulain, E. and Novaro, O., *Int. J. Quant. Chem.* 23 (1989) 509.
- [32] Castillo, S., Poulain, E. and Novaro, O., *Int. J. Quant. Chem.* 25 (1991) 577.
- [33] Blomberg, M.R.A., Siegbahn, P.E.M., Svensson, M., *J. Phys. Chem.* 95 (1991) 4313.
- [34] Huron, B., Malrieu, J.P. and Rancurel, P., *J. Chem. Phys.* 58 (1973) 5745.
- [35] Durand. Ph. and Barthelat, J.C., *theor. Chim. Acta* 38 (1975) 283.
- [36] Pacchioni, G.F., Fantucci, P., Giunchi, G. and Barthelat, J.C., *Gazz. Chim. Ital.* 110 (1980) 183.

- [37] Kaupp, M., Stoll, H., and Preuss, H., J. Comput. Chem., 1990 (1029-1037).
- [38] Schilling, J. B., Goddard III, W.A. and Beauchamp, J.L., J. Am. Chem. Soc. 109 (1987) 5573.
- [39] Herzberg, G., Molecular Spectra and Molecular Structure I Spectra of Diatomic Molecules, D. Van Nostrand Co., Inc. 1950.
- [40] Georgiadis, R. and Armentrout, P.B., J. Am. Chem. Soc. 108 (1986) 2119.
- [41] Moore, C.E., Atomic Energy Levels, U.S. National Bureau of Standards: Washinton, D.C., 1971.

Capítulo VI

Conclusiones Generales

Se presenta el primer estudio teórico realizado sobre la activación de los enlaces C-H de la molécula de metano por átomos fotoexcitados de cobre y zinc. El estudio se llevó a cabo mediante la determinación de las rutas de reacción que gobiernan dichas activaciones. Las rutas de reacción se obtuvieron con cálculos ab initio Hartree-Fock autoconsistentes a los que se les agrega efectos de correlación electrónica a través de cálculos de interacción de configuraciones multiconfiguracionales.

Los estudios cuánticos realizados sobre las interacciones de los estados del cobre $^2S(3d^{10}4s^1)$, $^2D(3d^94s^2)$ y $^2P(3d^{10}4p^1)$ con la molécula de metano nos han permitido encontrar el mecanismo de reacción que las gobierna. A su vez los estudios realizados sobre las interacciones de los estados del zinc $^1S(3d^{10}4s^2)$, $^3P(3d^{10}4s^14p^1)$ y $^1P(3d^{10}4s^14p^1)$ con metano, dan una descripción completa del mecanismo de reacción que cumplen estas interacciones.

Se determina el papel que desempeñan los estados excitados P ($^2P:3d^{10}4p^1$ para el cobre y $^1P:3d^{10}4s^14p^1$ para el zinc) en las interacciones metal-metano estudiadas, papel que también ha sido encontrado en su contraparte metal-hidrógeno molecular.

Específicamente las conclusiones más importantes de señalar son: En la interacción cobre-metano, las rutas de reacción obtenidas muestran que la interacción del átomo de cobre en estado 2P con la molécula de metano lleva, mediante una serie de transiciones no adiabáticas, a la formación de la molécula de CH_3CuH en estado fundamental, la cual se disocia a los productos $CuH + CH_3$ ó hacia $H + CuCH_3$ debido al exceso de energía cinética adquirido; los canales de salida hacia los productos finales son curvas lisas y monótonas crecientes, lo que permite la recombinación a CH_3CuH .

El átomo de cobre en estado $^2D(3d^94s^2)$ no activa espontáneamente al enlace C-H de la molécula de metano. La falta de activación se debe a la existencia de barreras en los caminos de reacción que

unen al $\text{Cu}(^2\text{D}; 3\text{d}^9 4\text{s}^2) + \text{CH}_4$ con los estados excitados de CH_3CuH correlacionados.

El átomo de cobre en estado fundamental $^2\text{S}(3\text{d}^{10} 4\text{s}^1)$ no activa espontáneamente al enlace C-H de la molécula de metano, debido a una barrera alta existente entre $\text{Cu}(^2\text{S}; 3\text{d}^{10} 4\text{s}^1) + \text{CH}_4$ y la molécula de CH_3CuH en estado fundamental. La altura de esta barrera junto con la posibilidad que tienen los productos $\text{CuH} + \text{CH}_3$ y $\text{H} + \text{CuCH}_3$ por recombinarse a CH_3CuH , explica la formación observada de CH_3CuH en los experimentos del calentamiento de una matriz de metano que contiene a dichos productos.

El estudio realizado lleva a concluir que la interacción de cobre en estado ^2P desencadena la activación del enlace C-H del metano, en la cual posteriormente participan los estados ^2D y ^2S de este metal por medio de una serie de cruces evitados.

Las curvas de potencial definidas por los estados excitados de la molécula de CH_3CuH muestran que, dependiendo de la longitud de onda empleada, la molécula de CH_3CuH en estado fundamental puede ser fotolizada hacia los productos $\text{CuH} + \text{CH}_3$, $\text{H} + \text{CuCH}_3$ o hacia $\text{Cu}(^2\text{S}) + \text{CH}_4$.

El mecanismo de reacción obtenido para la interacción cobre-metano, es consistente con los resultados experimentales publicados en la literatura, sobre la fotólisis inducida por la fotoexcitación de átomos de cobre del estado ^2S al ^2P depositados en una matriz sólida de metano a muy baja temperatura (12 K) y con la fotorreacción observada en una matriz rica en CH_3CuH . El mecanismo obtenido es consistente con la observación experimental de dos fotoexcitaciones (una fotoexcitación primaria y después una secundaria) para llegar a la producción de CuH , CH_3 , H y CuCH_3 .

Las rutas de reacción calculadas para la interacción zinc-metano, muestran que el átomo de zinc en estado ^1P inicia el rompimiento del enlace C-H de la molécula de metano. La formación de la molécula de HZnCH_3 se alcanza mediante una transición no adiabática. Esta molécula se disocia a los productos $\text{ZnH} + \text{CH}_3$ y $\text{H} + \text{ZnCH}_3$, ambos en estado fundamental. La no existencia de una barrera entre HZnCH_3 y los sistemas $\text{ZnH} + \text{CH}_3$ y $\text{H} + \text{ZnCH}_3$ significa que estos sistemas se pueden recombinar a HZnCH_3 .

El átomo de zinc en estado fundamental $^1\text{S}(3\text{d}^{10} 4\text{s}^2)$ no es capaz de

activar espontáneamente al enlace C-H de la molécula de metano, debido a la alta barrera existente entre $Zn(^1S; 3d^{10}4s^2) + CH_4$ y la molécula de $HZnCH_3$ en estado fundamental. La altura de esta barrera junto con la posibilidad que tienen los productos $ZnH + CH_3$ y $H + ZnCH_3$ por recombinarse a CH_3ZnH , permiten predecir la formación de CH_3ZnH cuando se realicen experimentos de calentamiento de una matriz de metano que contenga a dichos productos.

El estado 3P del átomo de zinc no activa espontáneamente a la molécula de metano.

La eficiencia mostrada por los átomos fotoexcitados de cobre y de zinc en activar al enlace C-H del metano, se debe a la avidez de los estados P por capturar a la molécula de metano.

El trabajo teórico realizado, además de proporcionar resultados consistentes con los encontrados en los estudios experimentales previos sobre las dos interacciones consideradas, lleva a resultados que los experimentos no pueden determinar bien, como son la geometría de la molécula de CH_3MH , las alturas de las barreras de activación, la posición energética relativa de las moléculas CH_3MH y el carácter electrónico del metal en estas moléculas.

Nuestra contribución permite conocer el mecanismo de reacción que gobierna a las interacciones cobre-metano y zinc-metano. Los estudios presentados se encuentran entre los más completos de los hasta ahora realizados sobre este tipo de interacciones. Durante su desarrollo hemos obtenido las geometrías y configuraciones electrónicas de las moléculas participantes; la trayectoria que sigue el metal en su acercamiento e inserción en el enlace C-H hacia de formación de la molécula de CH_3MH . En lo que respecta a las curvas de potencial, se han determinado los canales de entrada, las barreras de activación entre reactantes y productos intermedios, y los canales de salida hacia los productos de la reacción $MH + CH_3$ ó $MCH_3 + H$.

El trabajo llevado a cabo nos ha permitido desarrollar una metodología para estudiar las interacciones metal-metano, la que también se utilizará en los metales: Paladio, Magnesio, Aluminio, Cadmio, Rutenio, etc.

A Theoretical Study of the Photochemistry of Methylcopper Hydride: II. Formation and Stability of the HCuCH_3 Intermediate Complex

S. CASTILLO, E. POULAIN, and O. NOVARO

Instituto Mexicano del Petróleo, Subdirección General de Investigación Aplicada,
Apartado Postal 14-805, 07730 México D.F., México

Abstract

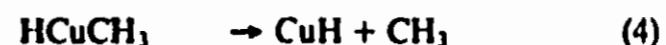
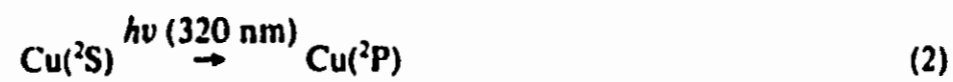
Using computational SCF and MCSCF followed by extensive variational and perturbational CI calculations, we study the insertion routes of a copper atom into the carbon-hydrogen bond of a methane molecule. Here we show the importance of the initial reaction routes of the interaction for obtaining the final products of maximal probability. Because of the initial conditions of this reaction, our study shows that not all of the HCuCH_3 intermediate complex dissociation channels in Part I can be easily reached. Another important result presented is the nonlinearity of the intermediate product HCuCH_3 . Finally, the results are discussed in light of low temperature matrix photoexcitation experiments and a comparison of this Cu-CH₄ interaction with previous studies of the activation of the hydrogen molecule by copper is presented.

Introduction

In a previous paper [1] we presented an *ab initio* study of the interaction between methane and a copper atom by means of multireference variational and perturbative configuration interaction (CI) calculations within the relativistic effective core pseudopotential framework. The geometrical structures of reactants, intermediate species, and products were studied using single and multireference calculations. Various reactions pathways from the photoactivation of the intermediate to the final product were analyzed. We found that the following reaction channel is favored:



In this multiconfiguration self-consistent field (MC-SCF) followed by a extensive multireference variational and perturbative CI study, we focus our attention on the insertion of the copper atom into the carbon-hydrogen bond of methane and the possible initial reaction channels alternatively starting from copper in its ground state or one of its two lowest excited state $\text{Cu } ^2\text{D}(d^9s^2)$ or $\text{Cu } ^2\text{P}(d^{10}p^1)$. Also, the most stable HCuCH_3 intermediate states and the final products were included, thus encompassing the complete process of the reaction mechanism:



Details of Calculations

SCF and MCSCF calculations followed by extensive multireference variational and perturbative configuration interaction calculations (CI) using the PSHONDO-CIPSI [2] suite of programs were carried out for the whole process of eqs. (2)–(5). For the CI process first we consider a selected number of mono- and diexcitation (not less than a few hundred), followed by an extensive perturbation process, where we include a large space (over a million configurations). Even though these programs have been described previously, we find it appropriate to further elaborate somewhat the process.

Once the vectors and integrals are generated in the MCSCF process, CIPSI first performs a variational CI calculation spanning the space S , which enters as the zeroth-order perturbation function for the second-order perturbation CI process, thus leading to a new set of determinants which can be selected and included in the original variational space S . The calculation goes on in an iterative manner.

Furthermore, energy calculations were performed using extensive variational multireference configuration interaction (MRCI) to investigate the quality of our previous calculations. For comparison reasons, the same relativistic pseudopotentials and basis functions set were used. For the MRCI work the coupled PSHF-GMCP-CIPSI-MOYEN package was used [2].

We adapted the program package to the Stardent Titan 3000 vector-parallel computer. The use of a relativistic core pseudopotential (RECP) in molecular calculations including copper has been well established (see Ref. [1] and references therein); the one used here is taken from Ref. [3].

The main idea is to replace the core electrons of the copper by an argon-type core and then the calculation is reduced to representing the interaction of the copper electrons explicitly by 11 valence electrons and the core electrons by an ad hoc operator. This approximation is well justified since for this reaction the core electrons are not very important, and their presence in the calculations would be quite time-consuming.

Due to the fact that this paper is the continuation of Part I, the calculations reported here are comparable in quality to those previously reported, even though MRCI calculations were performed for the lowest states of the insertion part of the reaction path. Although, in a few aspects, a similar qualitative behavior was obtained with both methods, we have not yet finished the study of the whole reaction pathway with MRCI. We here present mostly the results at the same level of approximation as in Part I. More careful calculations are being done.

The valence electrons of the copper, carbon, and hydrogen atoms are represented by a double-zeta basis set with polarization functions, the same basis sets used in Part I.

The parameters of the RECP for copper and carbon are also the same used in Part I and were determined by using the technique and methodology developed by Durand and Barthelat [4] and optimized together with the basis sets to reproduce the energies given by an all-electron calculation for the ground and first two excited

states of the copper atom and the ground state of carbon. The pseudopotential parameters used for copper and carbon were included in Part I.

The symmetry considered for the HCuCH_3 molecule in the calculations is C_s , i.e., one single plane of symmetry.

Experimental Facts

In a series of three papers, Ozin et al. [5-7] describe the experimental facts related to the photolysis of copper atoms at 305-325 nm $^2S \rightarrow ^2P$ resonance absorption in methane matrices at 12 K. These authors found that this energy interval was crucial in the formation of methylcopper hydride followed by desorption from the metal atom.

The process was characterized by a combination of IR, UV-vis, and ESR spectroscopy with ^1H , ^2H , and ^{13}C isotope-labeling experiments. The mechanism for the photoinduced reaction of copper with methane is described in eqs. (2)-(5).

They also observed that a second narrow band photolysis at 350 nm is interpreted as a necessary condition for the fragmentation of HCuCH_3 into CH_3 , H , Cu , CuCH_3 , and CuH with the subsequent depletion of methylcopper hydride. The mechanism for the secondary photolysis of HCuCH_3 and the total and partial fragmentation was also discussed by us in Part I.

Additionally those authors performed a recombination of the fragments by means of thermal annealing at 10-30 K. The matrices containing fragments reformed methylcopper hydride. These experimental results were also in very good agreement with our calculations.

Related to the insertion of copper into the carbon-hydrogen bond of methane these authors provide a model which has many steps: first the excitation of the copper from the ground state 2S to the 2P excited state, next the capture of a methane molecule by the copper atom in C_s symmetry, and then the relaxation of the C-H bond, obtaining a copper inserted into the C-H bond.

These authors also note that the intermediary product HCuCH_3 initially formed from $(\text{Cu}(^2P) + \text{CH}_4)$ correlates adiabatically with the final product $(\text{CH}_3 + \text{CuH})$ excited states that are energetically inaccessible, but does not correlate directly with the $(\text{CH}_3 + \text{CuH})$ ground states because of avoided-crossing symmetry restrictions. Hence the reactions must proceed by way of a nonadiabatic transition corresponding to an electronic relaxation process of HCuCH_3 in its initially formed excited state to its electronic ground state [8].

Results and Discussion

The potential energy curves leading from the capture of the CH_4 molecule by the three lowest-lying states of copper to the formation of the stable intermediate complex HCuCH_3 are presented in Figure 1. These curves depict the copper-methane interaction in the $^2A'$ representation of the C_s group. These representations are quite relevant because the interaction is basically in the XY -plane of reflexion, even though the $^2A''$ representation should not be ruled out altogether. In Figure 2 one such $^2A''$ curve is depicted, the one that stems from the methane-copper (2P) state

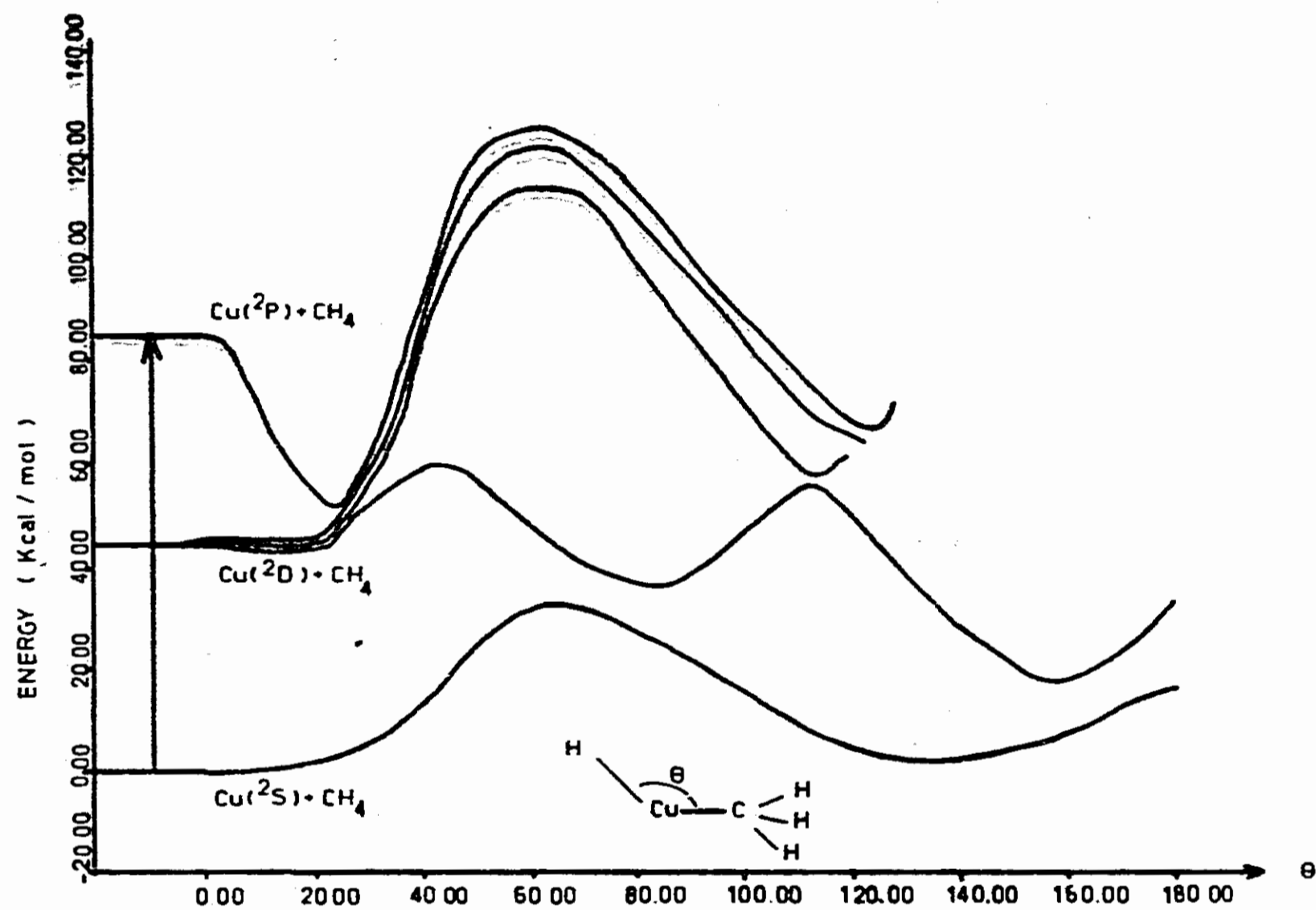


Figure 1. $^3A'$ interaction curves for $\text{CH}_4 + \text{Cu}$ stemming from the $\text{Cu}(^2S)$, (^2D) , and (^2P) states, as a function of the angle theta. The CuH and CuCH_3 distances are optimized for every point.

interaction. This ${}^2A'$ curve is likewise attractive, which may help to explain the fact that the ${}^2D \rightarrow {}^2S$ decay is not observed [5-7] when Cu is deposited on methane matrices. As both symmetries associated with the $\text{Cu}({}^2P) + \text{CH}_4$ imply rather important attractions, we may say that the photoexcited copper shows marked affinity for methane. Previous studies on $\text{Cu}-\text{H}_2$ [9-11], on the other hand, show only one curve (2B_2 symmetry for a C_{2v} reaction) to be attractive stemming from the $\text{Cu}({}^2P)$ state. This may relate to the fact pointed out by Ozin that, if a noble-gas matrix is replaced by a methane matrix in Cu photoexcitation experiments, the capacity of copper to activate the H_2 molecule is decisively hampered [12], apparently by the competing $\text{Cu}-\text{CH}_4$ interactions.

Going back to Figure 1, we observe that the lowest curve, the one connecting the ground-state copper and methane reactants to the intermediate complex, is clearly repulsive at first, becoming attractive after overcoming an activation barrier of about 32-35 kcal/mol. This was only due to avoided crossing with a higher-lying curve deriving from a Cu-excited state. The high barrier of this ground state curve is in itself an unequivocal explanation why in the experiment of Ozin et al. [5-7] no copper-methane reaction can be observed at low temperatures unless the system is subjected to a photoexcitation with 320 nm photons (i.e., the amount of energy necessary to send Cu onto its a 2P state).

Another very interesting aspect of Figure 1 lies in the multiple crossings present as the three ${}^2A'$ symmetry curves derived from the methane interaction with the (2D) state of copper. They are originally attractive with a shallow well; then they became repulsive and go up to meet the descending ${}^2A'$ (2P) curve. At this point the multiple avoided crossings repel the (2P) upwards and the lowest ${}^2A'$ (2D) curve goes sharply down until, as discussed above, it meets the lowest ${}^2A'$ curve at the apex of activation barrier. The multiple crossings occur at a copper-methane minimal separation of $\sim 2.0 \text{ \AA}$, which is a similar separation as that of the $\text{Cu} + \text{H}_2$ reaction [10] and, furthermore, only one of the ${}^2A'$ stemming from (2D) is repelled downwards (in CuH_2 only one 2D curve has the correct symmetry 2B_2 to be repelled). The other two curves continue to go up after the multiple crossing but eventually (after an surmountable high barrier, which, however, will be shown to be accessible by the second-photon mechanism [7]) go down in the region where the new $\text{Cu}-\text{H}$ and $\text{Cu}-\text{CH}_3$ bonds of the HCuCH_3 complex are formed. So do all the other curves that take part in the above-discussed multiple crossings: the ${}^2A'$ stemming from the (2P) state of copper and the lowest ${}^2A'$ from (2D). The latter has a very interesting evolution after the crossing; it first dips, and meets the ground state-copper curve which is repelled downward while it itself goes upward until it again is repelled downwards by the other ${}^2A'$ curves, all four of them reaching minima for the HCuCH_3 complex.

The ground-state ${}^2A'$ curve itself reaches its minimum at a bent $\text{H}-\text{Cu}-\text{CH}_3$ angle ($\sim 138^\circ$). As this is our equilibrium configuration we are led to the conclusion that the HCuCH_3 intermediary is bent: A similar situation was found for CuH_2 [8-11], even though another state of that complex has a deep minima precisely at 180° . For HCuCH_3 , other single-reference calculations [8,13] and experiments [7] assume a C_{3v} symmetry. However, the concerted reductive-elimination pathway proposed

in [7] requires a bent HCuCH_3 molecule, implying that this question is of enough importance in itself that it deserves further calculations from our part. At the present moment, we can say that our actual MRCI calculations do not change the results.

In any case, the photoexcited copper plus methane reaction may be now described from Figure 1. The copper atom originally in its (^2P) state [5-7] captures CH_4 efficiently, but as the energy of the forming complex descends it meet the (^2D) derived curves. Nonadiabatic transitions make the system reach either the relative minima associated with the (^2P) and (^2D) curves or more probably, via a final nonadiabatic crossing, reach the lowest state of the HCuCH_3 correlating with $\text{Cu}(^2\text{S})$. We have not calculated the transition probabilities for all of these curve crossings but a similar nonadiabatic transition for the CuH_2 system has been reported [11] to have a surprisingly high probability. Thus, we assign the formation of the intermediate complex to a CH_4 capture by the $\text{Cu}(^2\text{P})$ state (we recall that experimentally no radiative transitions to the other Cu states are observed during the process [5-7]) followed by two avoided crossings and the concomitant nonradiative transitions that lead the system to the ground state of the complex.

Naturally, HCuCH_3 is an intermediate and in Part I we have explained how it leads to two sets of different products ($\text{CuCH}_3 + \text{H}$ or alternatively $\text{CuH} + \text{CH}_3$) whose energies lie some 4 kcal/mol apart. But as Figure 2 in Part I shows, the $\text{H} + \text{CuCH}_3$ products are not only slightly higher, but, more importantly, they are sep-

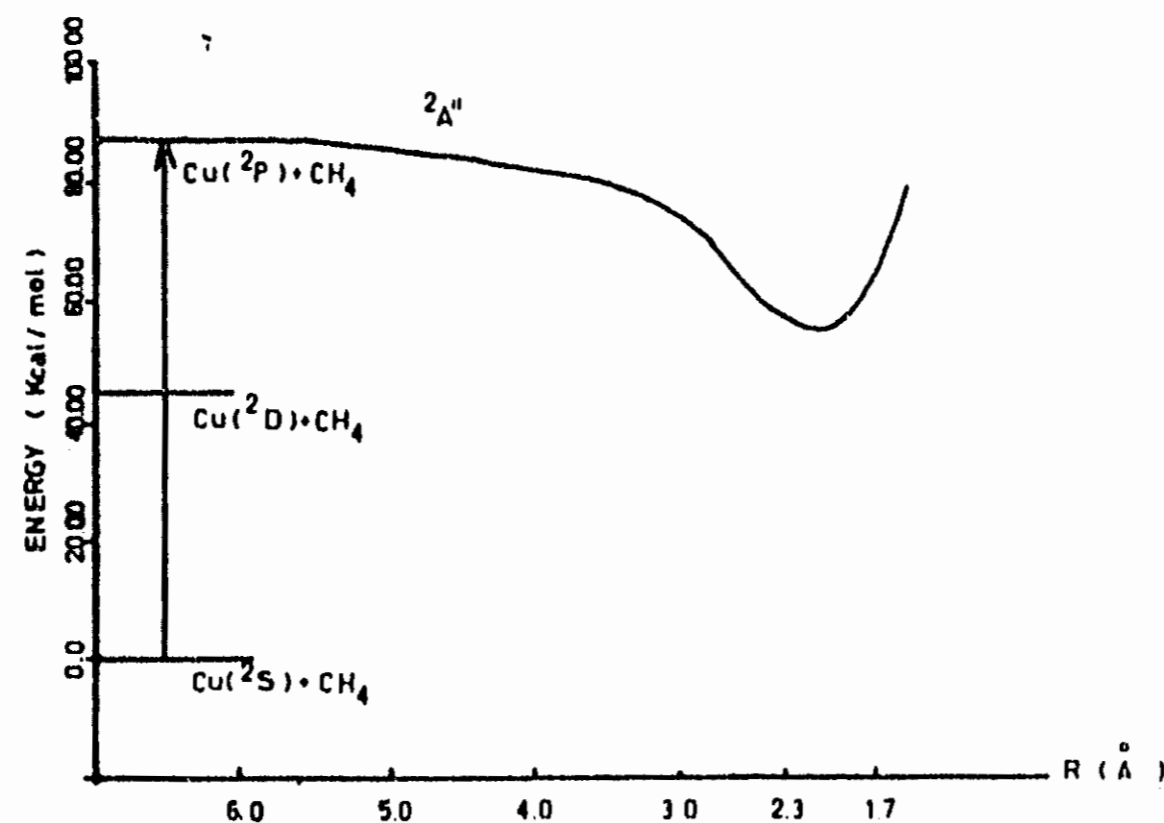


Figure 2. $^2\text{A}''$ energy curve stemming from the copper (^2P) photoexcited state approaching a CH_4 molecule. R is the minimal separation from the $\text{Cu}(^2\text{P})$ atom to the $\text{C}-\text{H}$ bond to be activated.

arated from the intermediate complex by an imposing activation barrier, while the curve connecting the complex with the products $\text{CuH} + \text{CH}_3$ is smooth. This was interpreted in Part I as the theoretical explanation to the fact [5-7] that the latter products are 80 times more abundant than $\text{H} + \text{CuCH}_3$. To continue the discussion on the way that the complex may dissociate we present, in Figure 3 the overall reaction coordinate, from the CH_4 capture leading to the HCuCH_3 complex (shown earlier in Fig. 1) and, then, onto the $\text{CuH} + \text{CH}_3$ products. In Part I, we already had commented that the energy balance after the excitation of Cu to its (^2P) state would imply that the intermediate complex would be formed with enough internal energy to dissociate spontaneously to these particular products in absence of any barrier. However, it was noted that the process from complex to products would be reversible, allowing the most stable structure HCuCH_3 to prevail. This would be the reason that Ozin et al. [5-7] observe that only a second-photon process (now a 350 nm photon [7]) will produce the $\text{CuH} + \text{CH}_3$ moieties, which lie 40 kcal/mol above the ground state of the $\text{Cu}(^2\text{S}) + \text{CH}_4$ reactants, a prediction recently confirmed experimentally by Parnis and Ozin [14]. This also is supported by the thermal annealing results in [6], which show that the products simply disappear reforming the intermediate complex HCuCH_3 , thus implying that the destruction of the matrix traps allows CuH and CH_3 to "slide down" our curve in Figure 3. Also reported in [14] is the fact that irradiation with 450-700 nm photons allows HCuCH_3 to dissociate into $\text{Cu}(^2\text{S}) + \text{CH}_4$ reactants (considering that this corresponds to energies greater or equal than 40 kcal/mol which are precisely the values that allow the barrier separating these species to be overcome, see Fig. 3). Finally no trace of hydrogen atom yields are observed [14] when irradiating with photons between 450 and 700 nm, a fact easily explained by the high barrier to this product discussed above and reported in Part I.

Now, a few final comments on the comparison between the process described here and the theoretical studies [9-11] on the photochemical reaction of supported Cu atoms and H_2 . Despite several evident similarities between both reactions [the role played by the photoexcited $\text{Cu}(^2\text{P})$ state in triggering the CH_4 or H_2 species, the avoided crossings making repulsive curves stemming from the (^2D) and (^2S) states become attractive, the absolute incapacity of the copper ground state to capture without the photoactivation, etc.], some notable differences appear. First, during the present reaction, no $^2\text{D} \rightarrow ^2\text{S}$ emission lines or other evidence of radiative decay from the ^2P state is observed [5-7], which was not the case with the $\text{Cu} + \text{H}_2$ reaction. In that case [9-11], it was shown that even if these decays occurred, the reaction could proceed efficiently in spite of the barriers encountered in the routes involving the (^2D) and (^2S) states, due to the kinetic energy gain derived from the radiation decay. That this does not occur here is logical on two grounds: The use of a methane support instead of a noble gas matrix would hinder the conversion of the energy gained from the transition to kinetic energy solely of the copper atom, the methane matrix would share some of it. More importantly, the fact that in all symmetry states derived from the $\text{Cu}(^2\text{P})$ state (A' and A'' alike) capture H_2 efficiently allows this state to dominate the whole process; we recall that for $\text{Cu} + \text{H}_2$ [9-11] only one (^2P) state ($^2\text{B}_2$) was attractive.

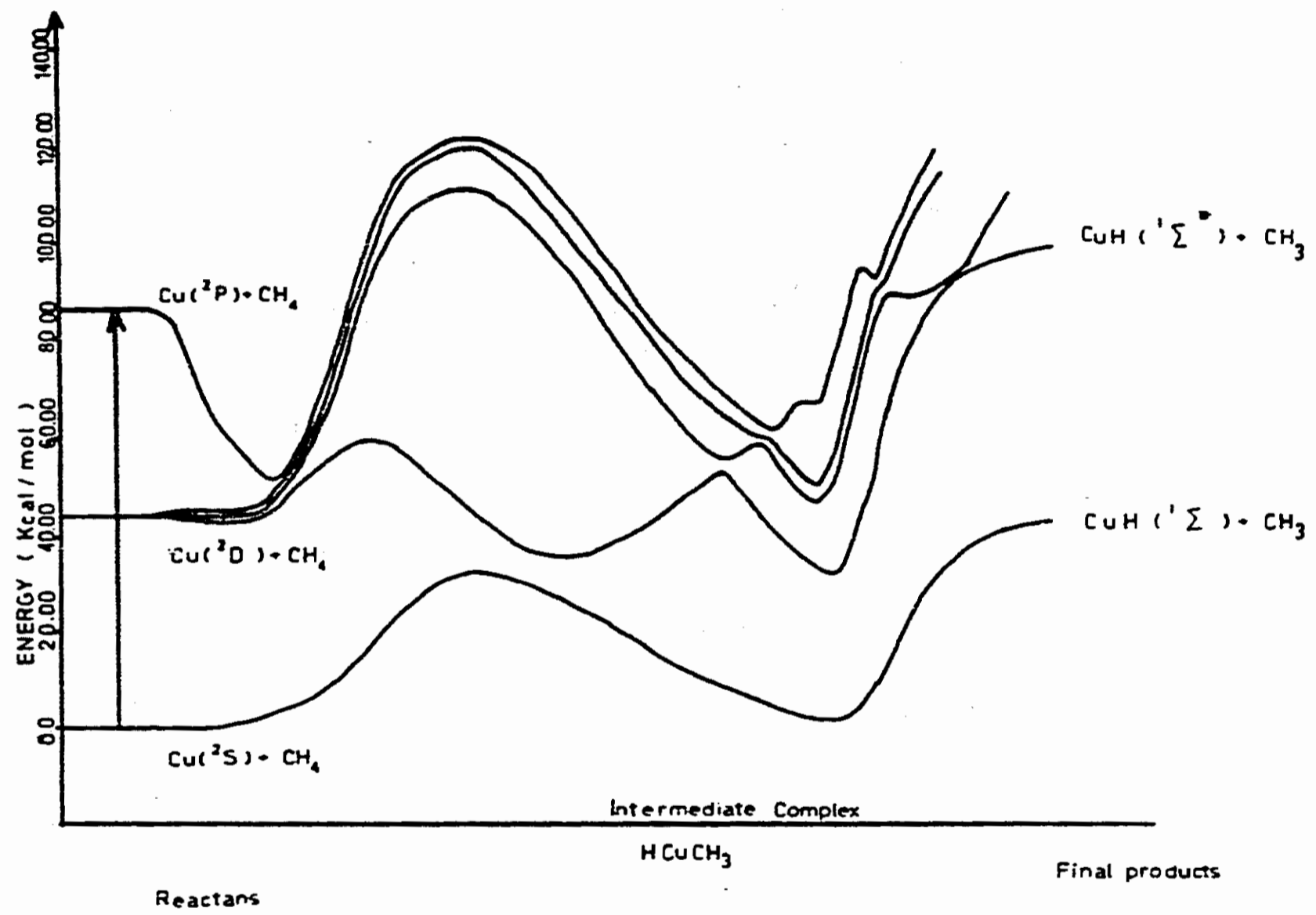


Figure 3. Reaction mechanism of methane with the three (2S , 2D , and 2P) states of copper. Notice the relative stability of the intermediate complex HCuCH_3 .

The most notable difference, however, was pointed out by Parnis and Ozin [14]: The HCuCH_3 intermediate is quite stable as discussed above. The equivalent CuH_2 intermediate complex in the other reaction is simply never observed or captured. They correctly point out that HCuCH_3 has many vibrational modes over which the important vibrational energy gained from its formation (see Fig. 3) would be divided. CuH_2 would only have the dissociative mode on which energy would concentrate. Perhaps more importantly, the different supports used (methane in the present case, xenon or krypton for $\text{Cu} + \text{H}_2$) evidently may play a completely different role. Many vibrational modes of HCuCH_3 are very similar to those of CH_4 and energy transfer to the matrix should be very efficient, immobilizing HCuCH_3 much more effectively than Xe atoms could possibly do for CuH_2 . Finally, we have shown here that the barrier to reductive elimination of the intermediate complex that would repopulate the reactant ground states is between 32 and 35 kcal/mol for the HCuCH_3 complex and between 24 and 27 kcal/mol for CuH_2 . In fact, the inverse reaction from $\text{CuH} + \text{H}$ to $\text{Cu} + \text{H}_2$ was shown to be [14] very efficient, precisely due to the small barrier from CuH_2 to $\text{Cu} + \text{H}_2$. A glimpse at Figure 3 will convince the reader that this is not the case here and, in fact, Parnis and Ozin [14] have shown that only high-frequency radiation can make HCuCH_3 go into the reactants valley.

Acknowledgment

The authors acknowledge Dr. Alejandro Ramirez-Solis for his helpful assistance in the development of the Stardent Titan version of the MRCI package and further discussion of the method and results.

Bibliography

- [1] S. Castillo, E. Poulain, and O. Novaro, *Int. J. Quant. Chem.* **23**, 509 (1989).
- [2] B. Huron, J. P. Malrieu, and P. Rancurel, *J. Chem. Phys.*, **58**, 5745 (1973); S. Evangelisti, J. P. Daudey, and J. P. Malrieu, *Chem. Phys.* **75**, 91 (1983). A copy of the version of variational-perturbative CI package and the MRCI package was provided to us by Prof. J. P. Daudey, University of Toulouse, France.
- [3] M. Pellissier, *J. Chem. Phys.* **75**, 775 (1981).
- [4] Ph. Durand and J. C. Barthelat, *Theor. Chim. Acta* **38**, 283 (1975).
- [5] G. A. Ozin, D. F. McIntosh, S. A. Mitchell, and J. Garcia-Prieto, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 1575 (1981).
- [6] G. A. Ozin and J. G. McCaffrey, *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 7351 (1982).
- [7] J. M. Parnis, S. A. Mitchell, J. Garcia-Prieto, and G. A. Ozin, *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 8169 (1985).
- [8] G. A. Ozin, J. G. McCaffrey, and J. M. Parnis, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **25**, 1072 (1986).
- [9] M. E. Ruiz, J. Garcia-Prieto, and O. Novaro, *J. Chem. Phys.* **80**, 1529 (1984).
- [10] J. Garcia-Prieto, M. E. Ruiz, E. Poulain, G. A. Ozin, and O. Novaro, *J. Chem. Phys.* **81**, 5920 (1984).
- [11] M. E. Ruiz, J. Garcia-Prieto, E. Poulain, G. A. Ozin, R. A. Poirier, S. M. Matta, I. G. Crismadia, C. Gracie, and O. Novaro, *J. Phys. Chem.* **90**, 279 (1986).
- [12] G. A. Ozin, private communication.
- [13] G. E. Quetch and L. H. Hillier, *Chem. Phys.* **121**, 183 (1988).
- [14] J. M. Parnis and G. A. Ozin, *J. Phys. Chem.* **93**, 4023 (1989).

Received April 11, 1991

A Theoretical Study of the Photochemistry of Methylcopper Hydride: II. Formation and Stability of the HCuCH_3 Intermediate Complex

S. CASTILLO, E. POULAIN, and O. NOVARO

*Instituto Mexicano del Petróleo, Subdirección General de Investigación Aplicada,
Apartado Postal 14-805, 07730 México D.F., México*

Abstract

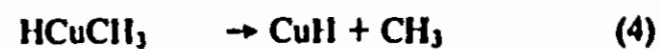
Using computational SCF and MCSCF followed by extensive variational and perturbational CI calculations, we study the insertion routes of a copper atom into the carbon-hydrogen bond of a methane molecule. Here we show the importance of the initial reaction routes of the interaction for obtaining the final products of maximal probability. Because of the initial conditions of this reaction, our study shows that not all of the HCuCH_3 intermediate complex dissociation channels in Part I can be easily reached. Another important result presented is the nonlinearity of the intermediate product HCuCH_3 . Finally, the results are discussed in light of low temperature matrix photoexcitation experiments and a comparison of this Cu-CH_4 interaction with previous studies of the activation of the hydrogen molecule by copper is presented.

Introduction

In a previous paper [1] we presented an *ab initio* study of the interaction between methane and a copper atom by means of multireference variational and perturbative configuration interaction (CI) calculations within the relativistic effective core pseudopotential framework. The geometrical structures of reactants, intermediate species, and products were studied using single and multireference calculations. Various reactions pathways from the photoactivation of the intermediate to the final product were analyzed. We found that the following reaction channel is favored:



In this multiconfiguration self-consistent field (MC-SCF) followed by a extensive multireference variational and perturbative CI study, we focus our attention on the insertion of the copper atom into the carbon-hydrogen bond of methane and the possible initial reaction channels alternatively starting from copper in its ground state or one of its two lowest excited state $\text{Cu } ^2\text{D}(d^9s^2)$ or $\text{Cu } ^2\text{P}(d^{10}p^1)$. Also, the most stable HCuCH_3 intermediate states and the final products were included, thus encompassing the complete process of the reaction mechanism:



Details of Calculations

SCF and MCSCF calculations followed by extensive multireference variational and perturbative configuration interaction calculations (CI) using the PSHONDO-CIPSI [2] suite of programs were carried out for the whole process of eqs. (2)–(5). For the CI process first we consider a selected number of mono- and diexcitation (not less than a few hundred), followed by an extensive perturbation process, where we include a large space (over a million configurations). Even though these programs have been described previously, we find it appropriate to further elaborate somewhat the process.

Once the vectors and integrals are generated in the MCSCF process, CIPSI first performs a variational CI calculation spanning the space S , which enters as the zeroth-order perturbation function for the second-order perturbation CI process, thus leading to a new set of determinants which can be selected and included in the original variational space S . The calculation goes on in an iterative manner.

Furthermore, energy calculations were performed using extensive variational multireference configuration interaction (MRCI) to investigate the quality of our previous calculations. For comparison reasons, the same relativistic pseudopotentials and basis functions set were used. For the MRCI work the coupled PSHF-GMCP-CIPSI-MOYEN package was used [2].

We adapted the program package to the Stardent Titan 3000 vector-parallel computer. The use of a relativistic core pseudopotential (RECP) in molecular calculations including copper has been well established (see Ref. [1] and references therein); the one used here is taken from Ref. [3].

The main idea is to replace the core electrons of the copper by an argon-type core and then the calculation is reduced to representing the interaction of the copper electrons explicitly by $1j$ valence electrons and the core electrons by an ad hoc operator. This approximation is well justified since for this reaction the core electrons are not very important, and their presence in the calculations would be quite time-consuming.

Due to the fact that this paper is the continuation of Part I, the calculations reported here are comparable in quality to those previously reported, even though MRCI calculations were performed for the lowest states of the insertion part of the reaction path. Although, in a few aspects, a similar qualitative behavior was obtained with both methods, we have not yet finished the study of the whole reaction pathway with MRCI. We here present mostly the results at the same level of approximation as in Part I. More careful calculations are being done.

The valence electrons of the copper, carbon, and hydrogen atoms are represented by a double-zeta basis set with polarization functions, the same basis sets used in Part I.

The parameters of the RECP for copper and carbon are also the same used in Part I and were determined by using the technique and methodology developed by Durand and Barthelat [4] and optimized together with the basis sets to reproduce the energies given by an all-electron calculation for the ground and first two excited

states of the copper atom and the ground state of carbon. The pseudopotential parameters used for copper and carbon were included in Part I.

The symmetry considered for the HCuCH_3 molecule in the calculations is C_s , i.e., one single plane of symmetry.

Experimental Facts

In a series of three papers, Ozin et al. [5-7] describe the experimental facts related to the photolysis of copper atoms at 305-325 nm $^2S \rightarrow ^2P$ resonance absorption in methane matrices at 12 K. These authors found that this energy interval was crucial in the formation of methylcopper hydride followed by desorption from the metal atom.

The process was characterized by a combination of IR, UV-vis, and ESR spectroscopy with ^1H , ^2H , and ^{13}C isotope-labeling experiments. The mechanism for the photoinduced reaction of copper with methane is described in eqs. (2)-(5).

They also observed that a second narrow band photolysis at 350 nm is interpreted as a necessary condition for the fragmentation of HCuCH_3 into CH_3 , H , Cu , CuCH_3 , and CuH with the subsequent depletion of methylcopper hydride. The mechanism for the secondary photolysis of HCuCH_3 and the total and partial fragmentation was also discussed by us in Part I.

Additionally those authors performed a recombination of the fragments by means of thermal annealing at 10-30 K. The matrices containing fragments reformed methylcopper hydride. These experimental results were also in very good agreement with our calculations:

Related to the insertion of copper into the carbon-hydrogen bond of methane these authors provide a model which has many steps: first the excitation of the copper from the ground state 2S to the 2P excited state, next the capture of a methane molecule by the copper atom in C_s symmetry, and then the relaxation of the C-H bond, obtaining a copper inserted into the C-H bond.

These authors also note that the intermediary product HCuCH_3 initially formed from $(\text{Cu}(^2P) + \text{CH}_4)$ correlates adiabatically with the final product $(\text{CH}_3 + \text{CuH})$ excited states that are energetically inaccessible, but does not correlate directly with the $(\text{CH}_3 + \text{CuH})$ ground states because of avoided-crossing symmetry restrictions. Hence the reactions must proceed by way of a nonadiabatic transition corresponding to an electronic relaxation process of HCuCH_3 in its initially formed excited state to its electronic ground state [8].

Results and Discussion

The potential energy curves leading from the capture of the CH_4 molecule by the three lowest-lying states of copper to the formation of the stable intermediate complex HCuCH_3 are presented in Figure 1. These curves depict the copper-methane interaction in the $^2A'$ representation of the C_s group. These representations are quite relevant because the interaction is basically in the XY -plane of reflexion, even though the $^2A'$ representation should not be ruled out altogether. In Figure 2 one such $^2A'$ curve is depicted, the one that stems from the methane-copper (2P) state

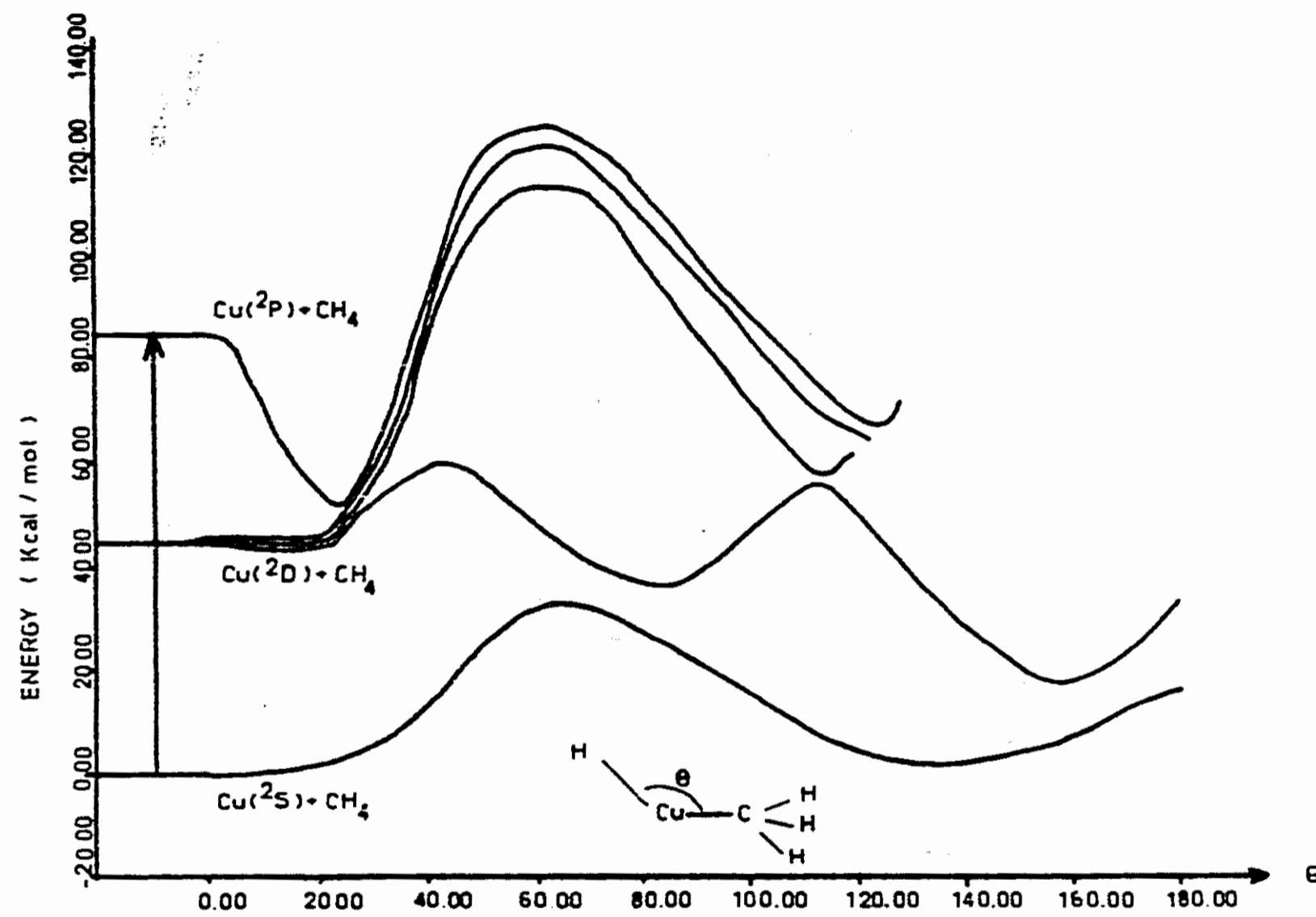


Figure 1. $^3\text{A}'$ interaction curves for $\text{CH}_4 + \text{Cu}$ stemming from the Cu (^2S), (^2D), and (^2P) states, as a function of the angle theta. The CuH and CuCH₃ distances are optimized for every point.

interaction. This ${}^2A'$ curve is likewise attractive, which may help to explain the fact that the ${}^2D \rightarrow {}^2S$ decay is not observed [5-7] when CuI is deposited on methane matrices. As both symmetries associated with the $\text{Cu}({}^2P) + \text{CH}_4$ imply rather important attractions, we may say that the photoexcited copper shows marked affinity for methane. Previous studies on $\text{Cu}-\text{H}_2$ [9-11], on the other hand, show only one curve (2B_2 symmetry for a C_{2v} reaction) to be attractive stemming from the $\text{Cu}({}^2P)$ state. This may relate to the fact pointed out by Ozin that, if a noble-gas matrix is replaced by a methane matrix in Cu photoexcitation experiments, the capacity of copper to activate the H_2 molecule is decisively hampered [12], apparently by the competing $\text{Cu}-\text{CH}_4$ interactions.

Going back to Figure 1, we observe that the lowest curve, the one connecting the ground-state copper and methane reactants to the intermediate complex, is clearly repulsive at first, becoming attractive after overcoming an activation barrier of about 32-35 kcal/mol. This was only due to avoided crossing with a higher-lying curve deriving from a Cu-excited state. The high barrier of this ground state curve is in itself an unequivocal explanation why in the experiment of Ozin et al. [5-7] no copper-methane reaction can be observed at low temperatures unless the system is subjected to a photoexcitation with 320 nm photons (i.e., the amount of energy necessary to send Cu onto its 2P state).

Another very interesting aspect of Figure 1 lies in the multiple crossings present as the three ${}^2A'$ symmetry curves derived from the methane interaction with the (2D) state of copper. They are originally attractive with a shallow well; then they become repulsive and go up to meet the descending ${}^2A'$ (2P) curve. At this point the multiple avoided crossings repel the (2P) upwards and the lowest ${}^2A'$ (2D) curve goes sharply down until, as discussed above, it meets the lowest ${}^2A'$ curve at the apex of activation barrier. The multiple crossings occur at a copper-methane minimal separation of $\sim 2.0 \text{ \AA}$, which is a similar separation as that of the $\text{Cu} + \text{H}_2$ reaction [10] and, furthermore, only one of the ${}^2A'$ stemming from (2D) is repelled downwards (in CuH_2 only one 2D curve has the correct symmetry 2B_2 to be repelled). The other two curves continue to go up after the multiple crossing but eventually (after an surmountable high barrier, which, however, will be shown to be accessible by the second-photon mechanism [7]) go down in the region where the new $\text{Cu}-\text{H}$ and $\text{Cu}-\text{CH}_3$ bonds of the HCuCH_3 complex are formed. So do all the other curves that take part in the above-discussed multiple crossings: the ${}^2A'$ stemming from the (2P) state of copper and the lowest ${}^2A'$ from (2D). The latter has a very interesting evolution after the crossing: it first dips, and meets the ground state-copper curve which is repelled downward while it itself goes upward until it again is repelled downwards by the other ${}^2A'$ curves, all four of them reaching minima for the HCuCH_3 complex.

The ground-state ${}^2A'$ curve itself reaches its minimum at a bent $\text{H}-\text{Cu}-\text{CH}_3$ angle ($\sim 138^\circ$). As this is our equilibrium configuration we are led to the conclusion that the HCuCH_3 intermediary is bent: A similar situation was found for CuH_2 [8-11], even though another state of that complex has a deep minima precisely at 180° . For HCuCH_3 , other single-reference calculations [8,13] and experiments [7] assume a C_3 symmetry. However, the concerted reductive-elimination pathway proposed

in [7] requires a bent HCuCH_3 molecule, implying that this question is of enough importance in itself that it deserves further calculations from our part. At the present moment, we can say that our actual MRCI calculations do not change the results.

In any case, the photoexcited copper plus methane reaction may be now described from Figure 1. The copper atom originally in its (^2P) state [5-7] captures CH_4 efficiently, but as the energy of the forming complex descends it meet the (^2D) derived curves. Nonadiabatic transitions make the system reach either the relative minima associated with the (^2P) and (^2D) curves or more probably, via a final nonadiabatic crossing, reach the lowest state of the HCuCH_3 correlating with $\text{Cu}(^2\text{S})$. We have not calculated the transition probabilities for all of these curve crossings but a similar nonadiabatic transition for the CuH_2 system has been reported [11] to have a surprisingly high probability. Thus, we assign the formation of the intermediate complex to a CH_4 capture by the $\text{Cu}(^2\text{P})$ state (we recall that experimentally no radiative transitions to the other Cu states are observed during the process [5-7]) followed by two avoided crossings and the concomitant nonradiative transitions that lead the system to the ground state of the complex.

Naturally, HCuCH_3 is an intermediate and in Part I we have explained how it leads to two sets of different products ($\text{CuCH}_3 + \text{H}$ or alternatively $\text{CuH} + \text{CH}_3$) whose energies lie some 4 kcal/mol apart. But as Figure 2 in Part I shows, the $\text{H} + \text{CuCH}_3$ products are not only slightly higher, but, more importantly, they are sep-

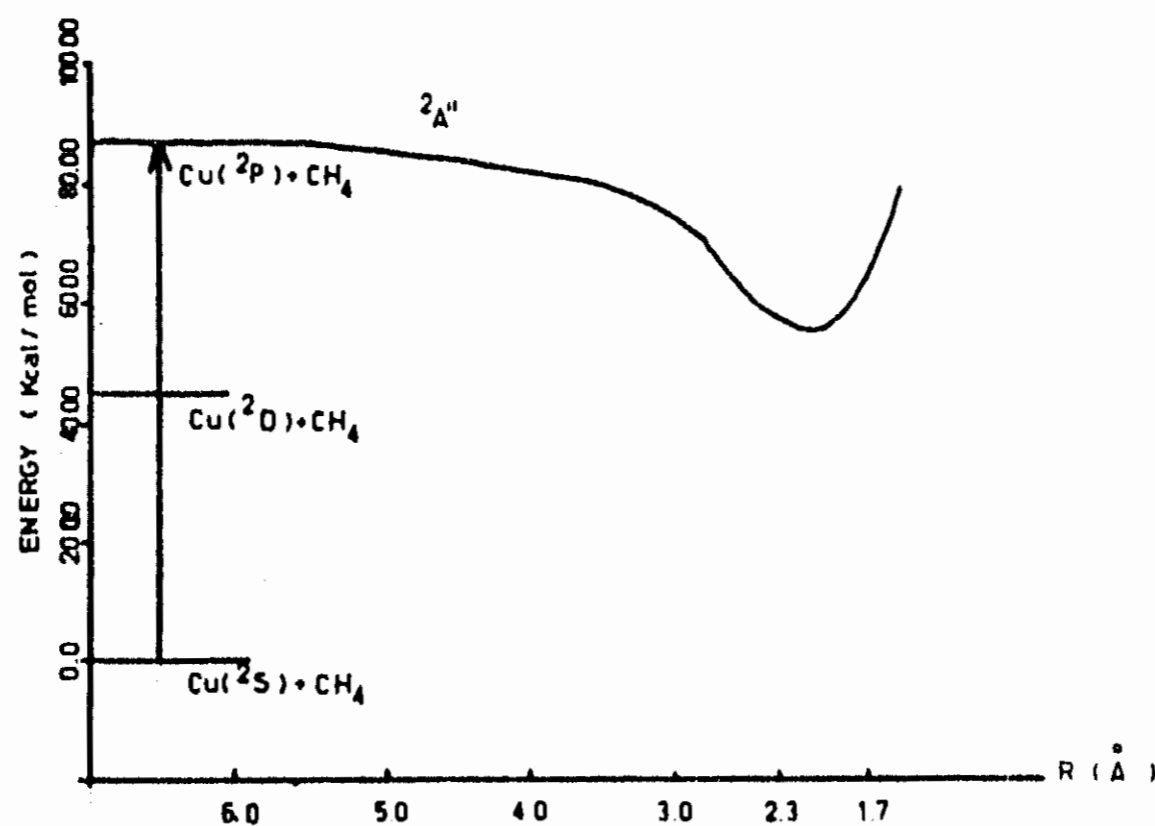


Figure 2. $^2\text{A}''$ energy curve stemming from the copper (^2P) photoexcited state approaching a CH_4 molecule. R is the minimal separation from the $\text{Cu}(^2\text{P})$ atom to the $\text{C}-\text{H}$ bond to be activated.

arated from the intermediate complex by an imposing activation barrier, while the curve connecting the complex with the products $\text{CuH} + \text{CH}_3$ is smooth. This was interpreted in Part I as the theoretical explanation to the fact [5-7] that the latter products are 80 times more abundant than $\text{H} + \text{CuCH}_3$. To continue the discussion on the way that the complex may dissociate we present, in Figure 3 the overall reaction coordinate, from the CH_4 capture leading to the HCuCH_3 complex (shown earlier in Fig. 1) and, then, onto the $\text{CuH} + \text{CH}_3$ products. In Part I, we already had commented that the energy balance after the excitation of Cu to its (^2P) state would imply that the intermediate complex would be formed with enough internal energy to dissociate spontaneously to these particular products in absence of any barrier. However, it was noted that the process from complex to products would be reversible, allowing the most stable structure HCuCH_3 to prevail. This would be the reason that Ozin et al. [5-7] observe that only a second-photon process (now a 350 nm photon [7]) will produce the $\text{CuH} + \text{CH}_3$ moieties, which lie 40 kcal/mol above the ground state of the $\text{Cu}(^2\text{S}) + \text{CH}_4$ reactants, a prediction recently confirmed experimentally by Parnis and Ozin [14]. This also is supported by the thermal annealing results in [6], which show that the products simply disappear reforming the intermediate complex HCuCH_3 , thus implying that the destruction of the matrix traps allows CuH and CH_3 to "slide down" our curve in Figure 3. Also reported in [14] is the fact that irradiation with 450-700 nm photons allows HCuCH_3 to dissociate into $\text{Cu}(^2\text{S}) + \text{CH}_4$ reactants (considering that this corresponds to energies greater or equal than 40 kcal/mol which are precisely the values that allow the barrier separating these species to be overcome, see Fig. 3). Finally no trace of hydrogen atom yields are observed [14] when irradiating with photons between 450 and 700 nm, a fact easily explained by the high barrier to this product discussed above and reported in Part I.

Now, a few final comments on the comparison between the process described here and the theoretical studies [9-11] on the photochemical reaction of supported Cu atoms and H_2 . Despite several evident similarities between both reactions [the role played by the photoexcited $\text{Cu}(^2\text{P})$ state in triggering the CH_4 or H_2 species, the avoided crossings making repulsive curves stemming from the (^2D) and (^2S) states become attractive, the absolute incapacity of the copper ground state to capture without the photoactivation, etc.], some notable differences appear. First, during the present reaction, no $^2\text{D} \rightarrow ^2\text{S}$ emission lines or other evidence of radiative decay from the ^2P state is observed [5-7], which was not the case with the $\text{Cu} + \text{H}_2$ reaction. In that case [9-11], it was shown that even if these decays occurred, the reaction could proceed efficiently in spite of the barriers encountered in the routes involving the (^2D) and (^2S) states, due to the kinetic energy gain derived from the radiation decay. That this does not occur here is logical on two grounds: The use of a methane support instead of a noble gas matrix would hinder the conversion of the energy gained from the transition to kinetic energy solely of the copper atom, the methane matrix would share some of it. More importantly, the fact that in all symmetry states derived from the $\text{Cu}(^2\text{P})$ state (A' and A'' alike) capture H_2 efficiently allows this state to dominate the whole process; we recall that for $\text{Cu} + \text{H}_2$ [9-11] only one (^2P) state ($^2\text{B}_2$) was attractive.

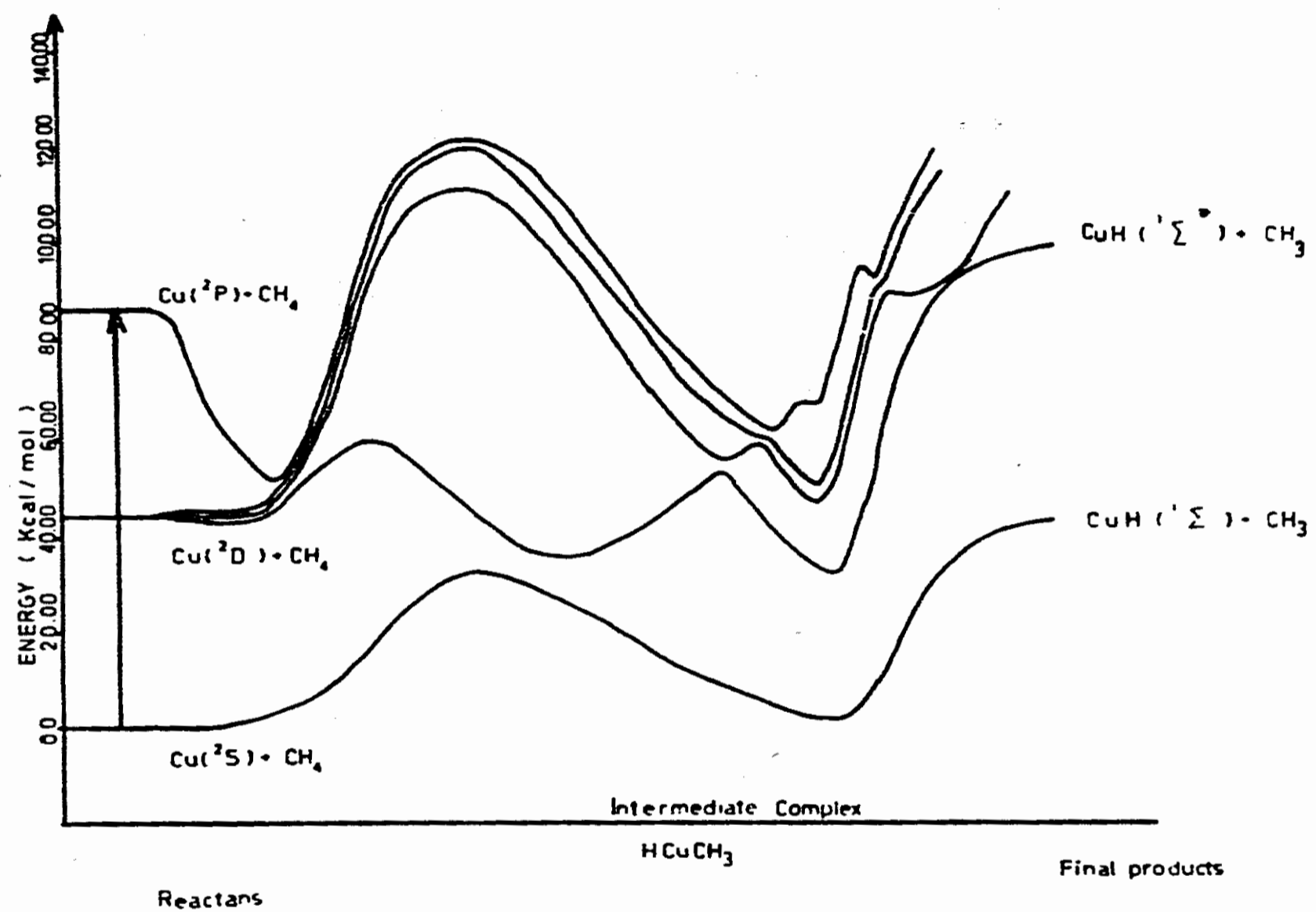


Figure 3. Reaction mechanism of methane with the three (2S , 2D , and 2P) states of copper. Notice the relative stability of the intermediate complex $HCuCH_3$.

The most notable difference, however, was pointed out by Parnis and Ozin [14]: The HCuCH_3 intermediate is quite stable as discussed above. The equivalent CuH_2 intermediate complex in the other reaction is simply never observed or captured. They correctly point out that HCuCH_3 has many vibrational modes over which the important vibrational energy gained from its formation (see Fig. 3) would be divided. CuH_2 would only have the dissociative mode on which energy would concentrate. Perhaps more importantly, the different supports used (methane in the present case, xenon or krypton for $\text{Cu} + \text{H}_2$) evidently may play a completely different role. Many vibrational modes of HCuCH_3 are very similar to those of CH_4 and energy transfer to the matrix should be very efficient, immobilizing HCuCH_3 much more effectively than Xe atoms could possibly do for CuH_2 . Finally, we have shown here that the barrier to reductive elimination of the intermediate complex that would repopulate the reactant ground states is between 32 and 35 kcal/mol for the HCuCH_3 complex and between 24 and 27 kcal/mol for CuH_2 . In fact, the inverse reaction from $\text{CuH} + \text{H}$ to $\text{Cu} + \text{H}_2$ was shown to be [14] very efficient, precisely due to the small barrier from CuH_2 to $\text{Cu} + \text{H}_2$. A glimpse at Figure 3 will convince the reader that this is not the case here and, in fact, Parnis and Ozin [14] have shown that only high-frequency radiation can make HCuCH_3 go into the reactants valley.

Acknowledgment

The authors acknowledge Dr. Alejandro Ramirez-Solis for his helpful assistance in the development of the Stardent Titan version of the MRCI package and further discussion of the method and results.

Bibliography

- [1] S. Castillo, E. Poulain, and O. Novaro, *Int. J. Quant. Chem.* **23**, 509 (1989).
- [2] B. Huron, J. P. Malrieu, and P. Rancurel, *J. Chem. Phys.* **58**, 5745 (1973); S. Evangelisti, J. P. Daudey, and J. P. Malrieu, *Chem. Phys.* **75**, 91 (1983). A copy of the version of variational-perturbative CI package and the MRCI package was provided to us by Prof. J. P. Daudey, University of Toulouse, France.
- [3] M. Pellissier, *J. Chem. Phys.* **75**, 775 (1981).
- [4] Ph. Durand and J. C. Barthelat, *Theor. Chim. Acta* **38**, 283 (1975).
- [5] G. A. Ozin, D. F. McIntosh, S. A. Mitchell, and J. Garcia-Prieto, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 1575 (1981).
- [6] G. A. Ozin and J. G. McCaffrey, *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 7351 (1982).
- [7] J. M. Parnis, S. A. Mitchell, J. Garcia-Prieto, and G. A. Ozin, *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 8169 (1985).
- [8] G. A. Ozin, J. G. McCaffrey, and J. M. Parnis, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **25**, 1072 (1986).
- [9] M. E. Ruiz, J. Garcia-Prieto, and O. Novaro, *J. Chem. Phys.* **80**, 1529 (1984).
- [10] J. Garcia-Prieto, M. E. Ruiz, E. Poulain, G. A. Ozin, and O. Novaro, *J. Chem. Phys.* **81**, 5920 (1984).
- [11] M. E. Ruiz, J. Garcia-Prieto, E. Poulain, G. A. Ozin, R. A. Poirier, S. M. Matta, I. G. Czismadia, C. Gracie, and O. Novaro, *J. Phys. Chem.* **90**, 279 (1986).
- [12] G. A. Ozin, private communication.
- [13] G. E. Quench and L. H. Hillier, *Chem. Phys.* **121**, 183 (1988).
- [14] J. M. Parnis and G. A. Ozin, *J. Phys. Chem.* **93**, 4023 (1989).

Received April 11, 1991

recognize the controlling factors at work in these fundamental chemical reactions. In their theoretical discussion these authors use the correlation diagrams for the molecular states of reactants, transition states and products, thus proposing reaction pathways and estimating the height of activation barriers. Nevertheless, the reaction paths are never explicitly calculated by these authors. In the work of our group on some of these systems [27-30,32,33] we obtained the relevant potential energy surfaces from which the reaction paths and activation barriers are derived and compared to the experiments of Ozin et al. The aim of the present work is to study the $\text{Zn} + \text{CH}_4$ reaction theoretically to obtain the reaction paths as well as their governing mechanisms, to determine the height of the activation barriers (if any) that separate the reactants from the products and compare our results with previous theoretical work and with available experimental data [1].

We have studied the $\text{Zn}-\text{CH}_4$ interaction in the C_s symmetry (see figure 1 and appendix 1). The Zn atom approaches the C-H bond in the reflection plane (x-y plane). This approach was done in two stages: firstly the metal atom follows a C_s trajectory close to the C_{2v} one, keeping the CH_4 geometry fixed; in the second stage a C-H bond is relaxed and two new bonds (C-Zn and H-Zn) are formed to obtain the HZnCH_3 molecule in C_{3v} symmetry. This mechanism is similar to that followed in previous ab-initio studies [19-20]. The paths leading to the $\text{HZn} + \text{CH}_3$ and $\text{H} + \text{ZnCH}_3$ fragments that can be attained from HZnCH_3 were separately studied and their geometries were also optimized in order to estimate relative energy differences.

The next section is devoted to the computational details of the calculations. Section III presents the molecular and electronic structure of the optimized reactants, products and intermediate complex.

A discussion of the reaction mechanism and its features is followed by a comparison of the present reaction with the $\text{Cu} + \text{CH}_4$ reaction stressing the similarities and differences between them. Finally, in sect. IV we present our conclusions.

II. METHOD

The SCF calculations were performed with the PSHF code [34], a modified version of the HONDO program [35] which includes the non-empirical Relativistic Effective Core Pseudopotential (RECP) method of Durand et al [36-39]. The calculations have been made with an argon-type RECP for zinc and a helium-type RECP for carbon, leaving us with 20 electrons to deal with explicitly. The double- ζ gaussian basis sets and RECP parameters have been taken from ref [40].

The electronic correlation effects have been taken into account in two stages. The non-dynamic correlation has been accounted for by MCSCF calculations [41] including a few of the most important configurations for each studied state. Dynamic correlation effects were included using the CIPSI algorithm [42] in its three class version [43]. Firstly a small multireference space S (containing approximately 100 determinants in this work) is diagonalized and is used to generate the perturbational space P through the second order Möller-Plesset scheme. P contains from six to seven million determinants. Then a much larger variational space M (containing approximately 20 000 determinants) is constructed by choosing the determinants in P having the largest MP2 coefficients in the perturbational wave function. Then the total energy is calculated subtracting the contribution of M from the MP2 energy obtained for P : $E_{\text{Tot}} = E^{\text{var}}(S + M) + E^{(2)}(P - M)$ where $E^{(2)}(P-M)$ stands for the second order contribution of the determinants belonging to P but not to M .

All geometries and energies have been optimized using this MRCI-MP2 scheme.

III RESULTS AND DISCUSSION

A. Molecular structure of HZnCH_3

The most stable geometry of HZnCH_3 has C_{3v} symmetry and corresponds to a 1A_1 electronic state. The geometrical parameters appear in table 1. The 1A_1 electronic configuration is given by

$7a_1^2 3e^4 4e^4 8a_1^2 5e^4 9a_1^2 10a_1^2$ where $3e \rightarrow (dxz, dyz)$, $4e \rightarrow (dxy, dx^2-y^2)$ and $8a_1 \rightarrow (dz^2)$. The $5e$ orbitals bind the hydrogen atoms to carbon, $9a_1$ is a σ orbital that links $2p_z(C)$, $4s(Zn)$ and $1s(H)$ whereas in the $10a_1$ MO the $4s(Zn)$ component is replaced by the $4p_z(Zn)$ and has a node on the metal atom. The Mulliken electronic population of the molecule reveals a $3d^{9.98} 4s^{0.83} 4p^{0.32}$ charge distribution on Zn which corresponds approximately to the (2S) state of Zn (II).

B. Molecular structure of $ZnCH_3$.

The most stable geometry of $ZnCH_3$ corresponds to a C_{3v} conformation with a 2A_1 electronic configuration given by $7a_1^2 3e^4 4e^4 8a_1^2 5e^4 9a_1^2 10a_1^1$. The molecular orbitals coincide essentially with those given in the previous section for $HZnCH_3$, except that the $9a_1$ and $10a_1$ orbitals do not have the $1s$ components belonging to the hydrogen atom on the C_3 axis (which is missing).

Recently, Kaupp et al [44] have optimized the geometry of the methylzinc molecule using the SDCI + Q and CEPA 1 methods; our figures closely match their reported values for the geometrical parameters.

C. The ZnH molecule.

The equilibrium distance of ZnH was found to be 3.015 a.u. which is in excellent agreement with the experimental R_e of 3.013 a.u. [45]. The $^2\Sigma^+$ electronic ground state has a $6\sigma^2 2\delta^4 2\pi^4 7\sigma^2 8\sigma^1$ configuration. The 7σ MO mixes $4s$ and $3d\sigma$ on Zn with the s AO on hydrogen while the 8σ MO mixes $4s$ and $4p_z$ (Zn) with the hydrogen $1s$.

D. Energetics of the $Zn + CH_4 \rightarrow HZnCH_3$ reaction.

Figure 2 presents the relative energies of the reactants, the $HZnCH_3$ complex and the $HZn + CH_3$ or $ZnCH_3 + H$ products. We present there our calculated values (full lines) as well as available experimental data (dotted lines).

The experimental Bond Dissociation Energies (BDE), on the one hand allow us to perform an analysis of energetics of the reaction and, on the other hand, they will be used to generate reliable energy

differences against which our calculated values can be compared. The experimental BDE of the C-H bond in methane is 105 kcal/mol whereas that of the Zn-H bond is 19.6 kcal/mol [46]. These figures allow us to calculate that the "experimental" energy difference between the $\text{ZnH} + \text{CH}_3$ products and the $\text{Zn} (^1\text{S}) + \text{CH}_4$ reactants is 85.4 kcal/mol; our MRCI-MP2 value for this difference is in very good agreement and was found to be 82.9 kcal/mol. The BDE for the Zn-C bond of ZnCH_3 has been determined by Georgiadis and Armentrout [46]. Unfortunately, this value is more difficult to obtain and they have found it to be 19 ± 4 kcal/mol. This means that the experimental energy difference between the $\text{H} + \text{ZnCH}_3$ products and the $\text{Zn} (^1\text{S}) + \text{CH}_4$ reactants is somewhere between 82 and 90 kcal/mol. Our calculated value is again in reasonable agreement (91.5 kcal/mol). As far as the spectroscopy of the zinc atom concerns, the experimental transition energies (T_0) between the ^3P ($3\text{d}^{10}4\text{s}^14\text{p}^1$) and ^1P ($3\text{d}^{10}4\text{s}^14\text{p}^1$) excited states and the ^1S ($3\text{d}^{10}4\text{s}^2$) ground state are 92.3 kcal/mol and 133 Kcal/mol. Our calculated T_0 are 92.4 and 141 kcal/mol respectively. The 8 kcal/mol error of the $^1\text{P} \rightarrow ^1\text{S}$ transition can be reduced by using larger basis sets. However, this difference remains relatively constant along the calculated reaction path and does not have any considerable effect on our discussion. The optimized HZnCH_3 complex was calculated to lie 24.8 kcal/mol above the $\text{Zn} (^1\text{S}) + \text{CH}_4$ reactants. Figure 3 shows the reaction paths followed by the system to form the HZnCH_3 complex. One can see there that the $\text{Zn} (^1\text{P})$ excited atom spontaneously binds to methane and that it is capable of activating the C-H bond, (and insert in it). This attractive interaction starts at the left end of curve 2A' that corresponds to the $\text{Zn} (^1\text{P}) + \text{CH}_4$ fragments, and then the system goes to the 1A' curve that correlates with the $\text{Zn} (^1\text{S}) + \text{CH}_4$ fragments via a non-adiabatic transition in the avoided crossing region. Note that the 1A' curve is initially repulsive and that it becomes attractive only after the avoided crossing has taken place. This curve has an activation barrier of 108 kcal/mol.

E. Energetics of the HZnCH_3 dissociation towards the products. In Fig. 4 the reactions pathways corresponding to the dissociation

of HZnCH_3 are depicted. The HZnCH_3 complex is shown to dissociate, without any activation barrier, into the $\text{HZn} + \text{CH}_3$ products when furnished with 58.1 kcal/mol or to the $\text{H} + \text{ZnCH}_3$ products when given 67.6 kcal/mol. The $2A'$ curve becomes monotonically increasing after the avoided crossing with the $1A'$ curve and leads eventually to the excited $\text{ZnH} (^2\Sigma') + \text{CH}_3$ fragment.

The experimental picture presented in ref [1] can be explained by our theoretical results. A cryogenically trapped zinc atom in a methane matrix must be photoexcited from the ground state of Zn to the first dipolarly allowed excited state, namely, the 1P ($3d^{10}4s^14p^1$) state which spontaneously inserts itself into the methane molecule to form the HZnCH_3 complex. The $\text{ZnH} + \text{CH}_3$ and the $\text{H} + \text{ZnCH}_3$ products can also be formed since they lie 55 kcal/mol below the initial active reactants. Nevertheless, these products eventually recombine to form the HZnCH_3 molecule, since there is no barrier separating them from the complex and there is a high barrier separating HZnCH_3 from the $\text{Zn}(^1S) + \text{CH}_4$ fragments that cannot be surmounted if there is a loss of kinetic energy in the HZnCH_3 -products region, due to their interaction with the supporting cryogenic matrix.

The 1P ($3d^{10}4s^1 4p^1$) excited state of Zn has two special features with respect to the $\text{Zn} + \text{CH}_4$ interaction: it is the lowest excited state that has the same spin multiplicity as the resulting stable HZnCH_3 complex and its electronic configuration allows it to interact favorably with the σ and σ^* molecular orbitals of methane. To clear this last point we must say that the $4p_x$ orbital of Zn admixes with the σ^* orbitals of methane sharing its charge and this attraction balances the existing repulsion between the $4s$ (Zn) and $\sigma(\text{CH}_4)$ orbitals. The first characteristic has already been pointed out by Blomberg et al [15] for the excited state of rhodium responsible for the methane activation.

F. The $\text{M} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{HMCH}_3$ reaction for $\text{M} = \text{Cu}, \text{Zn}$.

This subsection will be based on the complete reaction pathway of the activation of methane by Zn depicted in Fig. 5 and the similar pathways [19-20] derived earlier for the case of copper.

The features shared by these two reactions are:

- 1) The ground states of both metals, copper and zinc, are inert with respect to CH_4 , i.e., these metals in the ground state do not activate the C-H bond of methane.
- 2) Both reactions break the C-H bond via an interaction of methane with the first excited state of the metal atom attainable through a dipolar allowed transition, leading to the formation of the HMCH_3 molecule, which is very stable. From the $\text{M}^* + \text{CH}_4$ fragments, the reactions towards the HMCH_3 complex is exothermic.
- 3) The $\text{HM} + \text{CH}_3$ and $\text{H} + \text{MCH}_3$ products can be formed exothermically from the $\text{M}^* + \text{CH}_4$ reactants. The first channel liberates more energy than the latter.
- 4) The $\text{HM} + \text{CH}_3$ products can recombine to form the HMCH_3 molecule without an activation barrier.
- 5) The $\text{H} + \text{MCH}_3$ products can recombine to form the HMCH_3 molecule without an activation barrier.
- 6) The formation of the HMCH_3 molecule is governed by avoided crossings.
- 7) In both cases, the first excited state of the metal atom, the ^2D ($3\text{d}^9 4\text{s}^2$) for copper and ^3P ($3\text{d}^{10} 4\text{s}^1 4\text{p}^1$) for zinc, does not break the C-H bond of methane. The second case is illustrated in Fig. 6, which shows a high activation barrier for the ^3P state of $\text{Zn} + \text{CH}_4$.

The only difference is that the activation barrier that separates $\text{Zn}(^1\text{S}) + \text{CH}_4$ from the HZnCH_3 molecule is higher than the one separating $\text{Cu}(^2\text{S}) + \text{CH}_4$ from the HCuCH_3 molecule. This can be explained by the doubly occupied 4s orbitals on Zn which produces a repulsive interaction with the σ orbitals of methane as compared with the singly occupied 4s orbital of Cu (^2S).

IV. CONCLUSION

SCF and MCSCF calculations followed by extensive variational and perturbational multireference CI (MRCI-MP2) calculations were performed to study the $\text{Zn} + \text{CH}_4$ reaction. The theoretical results explain the experimental behavior of a zinc atom trapped in a cryogenic methane matrix observed by Billups and co-workers [1]. Zinc in its ^1S ground state is not capable of activating the methane molecule and needs to be photoexcited to the ^1P

($3d^{10}4s^14p^1$) state, which was found to be responsible for the C-H bond activation and relaxation process involved in the formation of the HZnCH_3 molecule. As with the $\text{Cu} + \text{CH}_4$ reaction, the formation of the HZnCH_3 takes place through an avoided crossing of A' curves. In this case the lower lying repulsive $1A'$ curve diabatically correlated to the ground state $\text{Zn}(^1S) + \text{CH}_4$ reactants meets the attractive $2A'$ curve arising from the excited $\text{Zn}(^1P) + \text{CH}_4$ reactants leading to the formation of the HZnCH_3 molecule. This molecule can be dissociated without activation barriers to the $\text{HZn} + \text{CH}_3$ or $\text{H} + \text{ZnCH}_3$ products if it is furnished with at least 58 and 67 kcal/mol respectively.

Finally, the $\text{Zn } ^3P (3d^{10}4s^14p^1) + \text{CH}_4$ reaction presents a high activation barrier (see Fig.6) and therefore this excited state which is forbidden through dipolar transitions by spin multiplicity, cannot activate the C-H bond of methane in matrix isolation experiments.

All of the above is seen to coincide perfectly well with the data obtained experimentally by Billups et al. [1] and our theoretical predictions are detailed enough to merit a new experimental study on photoactivation of methane by matrix-isolated zinc atoms.

REFERENCES

- [1] Billups, W.E., Konarski, M.M., Hauge, R.H. and Margrave, J.L., *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 7394 (1980).
- [2] Ozin, G.A., McIntosh, D.F. Mitchell, S.A. and García-Prieto, J., *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 1574 (1981).
- [3] Ozin, G.A., McCaffrey, J.G. and McIntosh, D.F., *Pure & Appl. Chem.* **56**, 111 (1984).
- [4] Parnis, J.M. Mitchell, S.A., García-Prieto, J. and Ozin, G.A., *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 8169 (1985).
- [5] Ozin, G.A. and McCaffrey, J.G., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25**, 1072 (1986).
- [6] Parnis, J.M. and Ozin, G.A., *J. Phys. Chem.* **93**, 1204 (1989).
- [7] Parnis, J.M. and Ozin, G.A., *J. Phys. Chem.* **93**, 1220 (1989).
- [8] Parnis, J.M. and Ozin, G.A., *J. Phys. Chem.* **93**, 4023 (1989).
- [9] Yamamoto, S., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **61**, 769 (1988).
- [10] Yamamoto, S. and Hokamura, H., *J. Phys. Chem.* **95**, 2138 (1991).
- [11] Georgiadis, R. and Armentrout, P.B., *J. Phys. Chem.* **92**, 7067 (1988).
- [12] Breckenridge, W.H. and Umemoto, H., *J. Chem. Phys.* **75**, 698 (1981).
- [13] Breckenridge, W.H. and Umemoto, H., *J. Chem. Phys.* **81**, 3852 (1984).
- [14] Blomberg, M.R.A., Brandemark, U. and Siegbahn, P.E.M., *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 5557 (1983).
- [15] Blomberg, M.R.A., Siegbahn, P.E.M., Svensson, M., *J. Phys. Chem.* **95**, 4313 (1991).
- [16] Poirier, R.A., Ozin G.A., McIntosh D.F., Csizmadia, I.G. and Daudel, R., *Chem. Phys. Lett.* **101**, 221 (1983).
- [17] Quelch, G.E. and Hillier, I.H., *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, **83**, 2287 (1987).
- [18] Quelch, G.E. and Hillier, I.H., *Chem. Phys.* **121**, 183 (1988).
- [19] Castillo, S., Poulain, E. and Novaro, O., *Int. J. Quant. Chem.* **23**, 509 (1989).
- [20] Castillo, S., Poulain, E. and Novaro, O., *Int. J. Quant. Chem.* **25**, 577 (1991).

- [21] Breckenridge, W.H., Umemoto, H., J. Chem. Phys. 80, 4168 (1984).
- [22] Kleiber, P.D., Lyyra, A.M., Sando, K.M., Zafiropulos and Stwalley, W.C. J. Chem. Phys. 85, 5493 (1986).
- [23] Elkind, J.L. and Armentrout, P.B., J. Chem. Phys. 86, 1868 (1987).
- [24] Parnis, J.M. and Ozin, G.A. J. Phys. Chem. 93, 1215 (1989).
- [25] Blomberg, M.R.A, Brandemark, U. and Siegbahn, P.E.M., J. Am. Chem. Soc. 78, 5682 (1983).
- [26] Goddard III, A., Low, J.J., J. Am. Chem. Soc. 106, 8321 (1984).
- [27] García-Prieto, J., Ruíz, M.E. and Poulain, E., J. Chem. Phys. 81, 5920 (1984) and references therein.
- [28] García-Prieto, J., Ruíz, M.E. and Novaro, O., J. Am. Chem. Soc. 107, 5635 (1985).
- [29] Ruíz, M.E., García-Prieto, J., Poulain, E., O. Ozin, G.A., Poirier, R.A., Matta, S.M., Czismadia, I.G., Gracie, C. and Novaro, O., J. Phys. Chem. 90, 279 (1986).
- [30] Poulain, E., García-Prieto, J., Ruíz, M.E. and Novaro, O., Int. J. Quant. Chem. XXIX, 1181 (1986).
- [31] Balasubramanian, K. and Wang, J.Z., J. Chem. Phys. 91, 7761 (1989).
- [32] Poulain, E., Colmenares, F., Castillo, S. and Novaro, O. J. Mol. Struc.(Theochem) 210, 337 (1990).
- [33] Martínez-Magadán, J.M., Ramírez-Solís, A. and Novaro, O., Chem. Phys. Lett. 186, 107 (1991).
- [34] Program available upon request. Written by J.P. Daudey, Lab. Physique Quantique, Univ. Paul Sabatier, Toulouse, France.
- [35] Dupuis, M., Rys J. and King H.F.. QCPE Program 338.
- [36] Durand, Ph. and Barthelat, J.C.. Theor. Chim. Acta 38, 283 (1975).
- [37] Barthelat, J.C., Durand, Ph. and Serafini A. Mol. Phys. 33, 179 (1977).
- [38] Barthelat, J.C. and Durand Ph. Gazz. Chim Ital. 108, 225 (1978).
- [39] Pélissier, M. and Durand, Ph. Theor. Chim. Acta 55, 43 (1980).
- [40] Pacchioni, G.F., Fantucci, P., Giunchi, G. and Barthelat J.C., Gazz. Chim. Ital. 110, 183 (1980).

- [41] Program written by R. Carbó, J. Rubio, M. Péliissier and J.P. Daudey, based on the Elementary Jacobi Rotation algorithm.
- [42] Huron, B., Malrieu, J.P. and Rancurel, P., J. Chem. Phys. 58, 5745 (1973).
- [43] Evangelisti, S., Daudey, J.P. and Malrieu, J.P., Chem. Phys. 75, 91 (1983).
- [44] Kaupp, M., Stoll, H., and Preuss, H., J. Comput. Chem., 11, 1029 (1990).
- [45] Herzberg, G., "Molecular Spectra and Molecular Structure I. Spectra of Diatomic Molecules", Van Nostrand (Princeton) 1950.
- [46] Georgiadis, R. and Armentrout, P.B., J. Am. Chem. Soc. 108, 2119 (1986).
- [47] Moore, C.E., "Atomic Energy Levels", U.S. National Bureau of Standards. Washington, D.C., 1971.

Table 1

Geometry of the HZnCH_3 molecule.
Distances in Å, angle in degrees.

Zn-C	2.0
Zn-H	1.6
C-H	1.09
$\angle\text{HCZn}$	113.0

Table 2

Geometry of the ZnCH_3 molecule.
Distances in Å, angle in degrees.

Zn-C	2.0
Zn-H	1.1
$\angle\text{HCZn}$	108.5

Appendix 1

Molecular configurations during the sequence of steps describing the $\text{Zn} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{HZnCH}_3$ reaction pathway with C_s symmetry (see Fig. 1).

Reaction Steps	R(C-Zn) (Å)	α (tilt) (°)	β (H1-Zn-C) (°)	R(Zn-H ₁) (Å)	R(C-H ₁) (Å)	R(C-H) (Å)
1	2.5	54.7	24.7	2.0	1.09	1.09
2	2.35	52.8	27.2	1.9	1.09	1.09
3	2.38	49.3	40.7	1.8	1.55	1.09
4	2.30	46.0	57.9	1.7	2.0	1.09
5	2.21	41.7	78.3	1.7	2.5	1.09
6	2.18	31.0	103.8	1.6	3.0	1.09
7	2.03	23.0	126.8	1.6	3.25	1.09
8	2.0	12.1	152.7	1.6	3.5	1.09
9	2.0	0.0	180.0	1.6	3.6	1.09

FIGURE CAPTIONS

1. Reaction path followed by the zinc atom ($^1P:3d^{10}4s^14p^1$) leading to the formation of the $HZnCH_3$ molecule.
2. Diagram of the relative energetic position of the reactants, the intermediate $HZnCH_3$ molecule and the products. Dotted lines indicate experimental values and full lines represent calculated figures.
3. Potential energy curves of the interaction of Zn (1S) and (1P) with methane vs. insertion angle towards the $HZnCH_3$ intermediate.
4. Dissociation curves of $HZnCH_3$ towards $ZnH + CH_3$ and $H + ZnCH_3$.
5. Potential energy curves of Zn (1S) and (1P) with methane vs. full reaction coordinates.
6. Potential energy curve of the interaction of Zn (3P) with methane vs. insertion angle.

