



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

Estudio teórico de las interacciones $M + H-C\equiv C-H$ ($M = Zr, Ru$)

TESIS

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

Q. Ricardo Alfredo Gutiérrez Márquez

Dr. Fernando Colmenares Landín
Facultad de Química

Ciudad Universitaria, Cd. Mx.

Diciembre 2016



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.

Jurado asignado por el Comité Académico para la evaluación del trabajo de tesis de maestría.

Presidente Dr. Francisco Miguel Castro Martínez

Vocal Dr. Fernando Cortés Guzmán

Vocal Dr. Tomás Rocha Rinza

Vocal Dr. Julián Cruz Borbolla

Secretario Dr. Jorge Martín del Campo Ramírez.

Esta tesis se realizó en el Departamento de Física y Química Teórica de la Facultad de Química de la UNAM bajo la supervisión del Dr. Fernando Colmenares Landín.

Los resultados de este trabajo fueron presentados en:

- International conference on polymers and advanced materials / POLYMAT – 2015, Huatulco, Oaxaca, 18 al 22 de octubre de 2015.
- Simposio Frontiers in Computational Chemistry, Facultad de Química, UNAM, 24 y 25 de agosto de 2016.

AGRADECIMIENTOS

- Agradezco a la Universidad Nacional Autónoma de México y al Posgrado en Ciencias Químicas por brindarme su apoyo a lo largo de mi desarrollo profesional.
- Al CONACYT por el apoyo brindado a través de la beca de maestría otorgada; número de becario: 335965.
- Al apoyo financiero a través del proyecto PAPIIT IN113515.
- Al posgrado por el apoyo económico para asistir al congreso internacional llamado International conference on polymers and advanced materials / POLYMAT, el cual se llevó a cabo en Huatulco, Oaxaca, del 18 al 22 de octubre de 2015.
- Al Dr. Fernando Colmenares Landín por su motivación, apoyo y confianza otorgada durante la realización de este proyecto.
- A los miembros del jurado por sus valiosos y acertados comentarios.
- A mis compañeros de trabajo que siempre me brindaron su apoyo y confianza en esta etapa.

RESUMEN

Se estudiaron las interacciones de la molécula de acetileno con los átomos de zirconio y rutenio mediante cálculos MCSCF-MRMP2, con la finalidad de analizar las trayectorias de reacción que conectan al estado basal de los reactivos con los compuestos detectados en condiciones de aislamiento matricial. Las especies detectadas experimentalmente para la reacción $Zr + C_2H_2$ son: $Zr-\eta^2C_2H_2$, $Zr-C_2H_2$ y $H-Zr-C_2H$. Así mismo para la reacción $Ru + C_2H_2$ se observan los siguientes complejos: $Ru-\eta^2C_2H_2$, $Ru-C_2H_2$, $H-Ru-C_2H$ y $RuCCH_2$.

Los productos obtenidos para la interacción de zirconio exhiben la misma multiplicidad que la del estado basal de los reactivos. Mientras que para el caso con rutenio la multiplicidad triplete asignada a los productos difiere de la del estado basal de los reactivos $Ru(^5F) + C_2H_2$. En la presente contribución se planteó un esquema de dos reacciones sucesivas en las que participan las especies radicales $HM\cdot + \cdot CCH$ ($M = Zr$ y Ru), que permite explicar el cambio en la multiplicidad asignada a los productos sin considerar el entrecruzamiento de curvas de diferente multiplicidad, como ha sido propuesto en estudios previos.[1,2]

El esquema planteado es consistente con los resultados obtenidos experimentalmente en condiciones de aislamiento matricial.

ÍNDICE

| | |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Capítulo 1: Introducción..... | 1 |
| 1.1 Reacciones de metales de transición con acetileno en condiciones de aislamiento matricial | 4 |
| Objetivo | 9 |
| Hipótesis | 9 |
| Capítulo 2: Marco Teórico..... | 10 |
| 2.1. Química Cuántica | 10 |
| 2.2. Ecuación de Schrödinger | 10 |
| 2.2.1. Ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo | 11 |
| 2.2.2. Ecuación de Schrödinger independiente del tiempo..... | 11 |
| 2.3. Aproximación de Born-Oppenheimer | 13 |
| 2.4. Aproximación Orbital..... | 16 |
| 2.5 Método variacional..... | 17 |
| 2.5.1. Función variacional lineal | 18 |
| 2.6 Teoría de perturbaciones de Rayleigh-Schrödinger..... | 19 |
| 2.6.1. Teoría de perturbaciones para estados no degenerados | 21 |
| 2.6.2. Corrección de primer orden a la energía y la función de onda..... | 23 |
| 2.6.3. Corrección de segundo orden a la energía y la función de onda..... | 24 |
| 2.7. Determinantes de Slater..... | 26 |
| 2.8. Método de Campo Autoconsistente de Hartree-Fock | 27 |
| 2.9. Ecuaciones de Roothaan | 29 |
| 2.10. Interacción de configuraciones (CI) | 33 |
| 2.11. Métodos configuracionales (MCSCF CASSCF) | 36 |
| 2.11.1. Método MCSCF..... | 36 |
| 2.11.2. Método CASSCF | 37 |
| 2.12. Teoría de perturbaciones de Møller-Plesset | 38 |
| 2.13. Métodos multireferenciales basados en teoría de perturbaciones | 40 |
| Capítulo 3: Metodología..... | 41 |
| Capítulo 4: Resultados y Análisis | 42 |
| Capítulo 5: Conclusiones | 56 |
| Bibliografía..... | 57 |

Capítulo 1

INTRODUCCIÓN

La química moderna ha tenido un gran desarrollo en los últimos años en el área de catálisis en lo que respecta a la búsqueda de rutas sintéticas más eficientes y amigables con el medio ambiente, a través de las cuales se eviten condiciones drásticas de reacción y se reduzcan los residuos químicos, manteniendo la llamada “economía atómica”. [3]

Esto se refleja en los estudios recientes de moléculas pequeñas con metales de transición, particularmente Ru, Pd, Pt y Fe. Se considera que las moléculas pequeñas pueden servir como bloque de construcción inicial para la síntesis de moléculas más grandes.

En especial, el rutenio presenta características que lo hacen útil para procesos catalíticos, como son un amplio intervalo de estados de oxidación (desde -2 hasta +8), así como las diferentes geometrías que pueden exhibir los compuestos que lo contienen. [4] Entre otras aplicaciones que puede tener el rutenio se destacan las siguientes: sensores químicos, anticancerígenos y colorantes en celdas solares. [5]

Sin embargo, el uso de metales de transición puede generar reacciones secundarias, siendo las más comunes las polimerizaciones que se obtienen con ligantes insaturados.

Particularmente la activación de alquinos por sistemas que contienen metales de transición ha generado mucho interés en los últimos años. [6] El acetileno es de gran interés debido a que al entrar en contacto con metales de transición cambia de manera drástica su reactividad y estructura. [7]

La manera en que se coordina el acetileno al centro metálico puede tener consecuencias importantes en su reactividad, por ejemplo, generando especies que pueden ser reactivas frente a moléculas pequeñas. [8]

Las especies orgánicas del tipo vinilideno son tautómeros de los correspondientes alquinos, pero son termodinámicamente inestables (Figura 1) debido a que la energía de activación para

la interconversión es alta. Sin embargo se ha observado que los vinilidenos metálicos son mucho más estables en comparación del vinilideno libre. El uso de metales de transición para la activación de alquinos terminales (Figura 2) ha sido una gran aportación para la formación de especies estables dependiendo del metal y los ligantes que este contenga.[4]

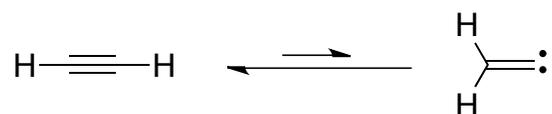


Figura 1. Equilibrio entre alquino y su tautómero correspondiente vinilideno.[4]

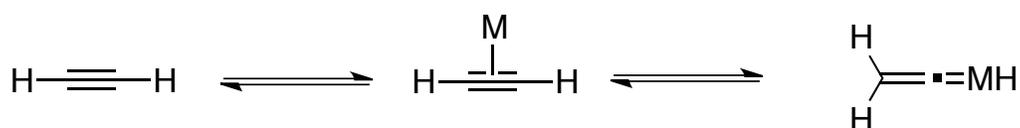


Figura 2. Formación de los vinilidenos metálicos a partir de alquinos.[4]

Estos compuestos vinilideno resultan de gran interés por el papel que desempeñan en diferentes procesos como síntesis y ciclos catalíticos (Figura 3).[4][8]

Particularmente, los compuestos que contienen rutenio han sido utilizados en reacciones de síntesis como la que se muestra a continuación.[4][9]

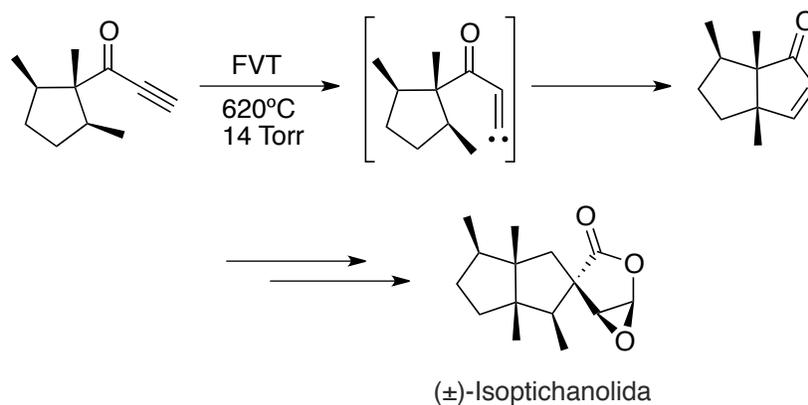


Figura 3. Uso sintético de un vinilideno orgánico: Síntesis de la (±)-Isoptichanolida. FVT= flash vacuum thermolysis.[4]

Existen varios mecanismos por los cuales se lleva a cabo la isomerización acetileno-vinilideno en sistemas que contienen metales de transición, los cuales dependen del metal al que esté coordinado el acetileno y el estado de oxidación del mismo[4]. Así, la isomerización puede ocurrir a través de la adición oxidativa de la molécula orgánica hacia el fragmento metálico, seguida de un intercambio de hidruro en pasos concertados. Un segundo mecanismo propuesto contempla la migración directa del hidruro hacia el carbono vecino.[4]

Con base en diferentes estudios previos, se han propuesto una serie de intermediarios que pueden participar en el proceso de isomerización (Figura 2).[3][4][10][11]

De acuerdo con estos estudios, el rearrreglo de la estructura C a la estructura B tiene una barrera de activación muy grande comparada con la isomerización directa de A hacia B. Se ha propuesto también que la isomerización ocurre a través de la formación del intermediario D (Figura 4).[10]

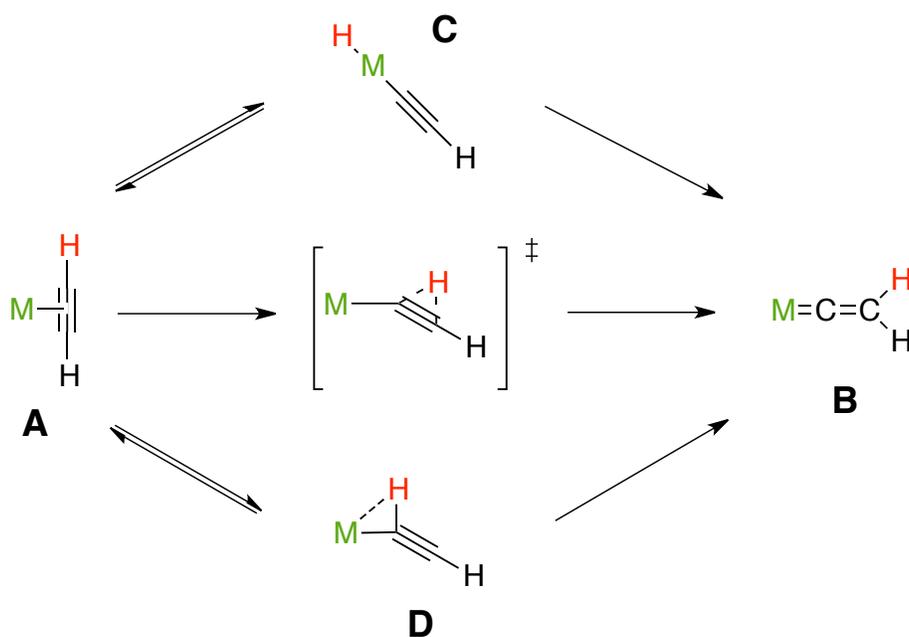


Figura 4. Mecanismo propuesto para la tautomerización entre alquino y vinilideno.[10]

1.1 Reacciones de metales de transición con acetileno en condiciones de aislamiento matricial.

En el presente trabajo se analiza la viabilidad de que en condiciones de aislamiento matricial la interacción del átomo metálico con acetileno obedezca un esquema de dos reacciones secuenciales de radicales en la etapa de inserción del centro metálico al enlace C-H de la molécula orgánica.

La técnica de aislamiento matricial consiste en la adición del sustrato (acetileno) mezclado con un exceso de gas inerte (Ne y/ó Ar), el cual se condensa sobre una superficie cuya temperatura es suficientemente baja (4-20K) para asegurar la solidificación rápida del material. De este modo se consigue obtener una muestra en la que cada molécula de sustrato queda atrapada en una cavidad rodeada por el gas inerte, lo cual implica que se encuentre aislada del resto.

Esta técnica ha sido utilizada para estudiar los intermediarios y productos de interacciones de metales de transición con moléculas pequeñas.[12] Experimentalmente, se genera un haz de átomos metálicos obtenidos por ablación láser al mismo tiempo que se hace pasar el sustrato (acetileno) junto al gas noble a la matriz, en la cual se lleva a cabo la reacción de isomerización. En la Figura 5 se muestra esquemáticamente el dispositivo experimental utilizado para el estudio de diferentes sistemas.[1][2]

Este procedimiento permite disminuir la interacción entre los intermediarios y los productos obtenidos de la reacción, facilitando su detección espectroscópica.

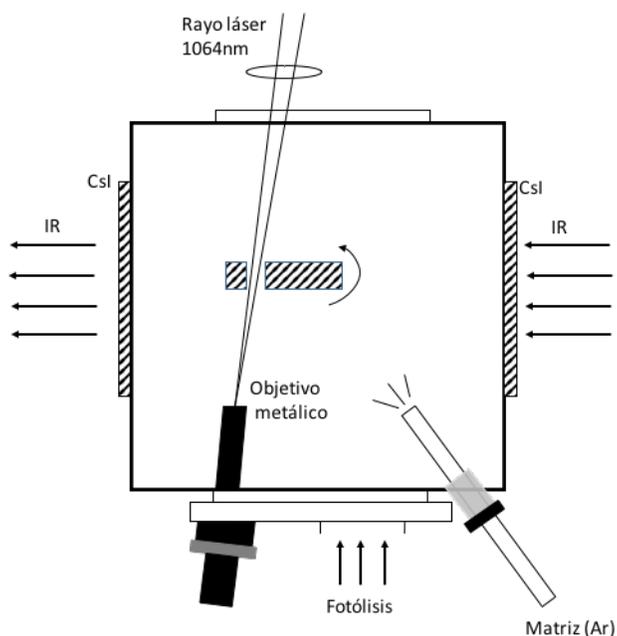


Figura 5. Representación esquemática del dispositivo experimental para el estudio de reacciones en condiciones de aislamiento matricial utilizada por Cho y Andrews.[1][2]

En el esquema se puede apreciar el objetivo metálico que corresponde a una barra giratoria fabricada del material metálico que se va a utilizar. En el lado opuesto se encuentra la entrada de un rayo láser, el cual emite pulsos en el objetivo; el haz de átomos del metal depende de la potencia del láser. Los intermediarios y productos formados en las diferentes etapas del proceso son monitoreados mediante espectroscopia de infrarrojo.[13]

Wang y colaboradores estudiaron mediante esta técnica la interacción de rutenio con acetileno, por otro lado el grupo de Cho y Andrews estudiaron la interacción de zirconio con acetileno.[1][2] De acuerdo con el estudio realizado por estos autores, las frecuencias de absorción detectadas en los espectros de infrarrojo corresponden a las especies que se muestran en la Figura 6 y Figura 7 respectivamente.

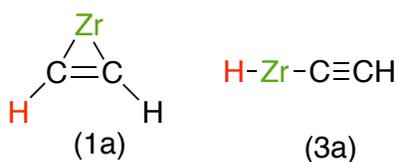


Figura 6. Especies detectadas por infrarrojo para la reacción $\text{Zr} + \text{C}_2\text{H}_2$ en condiciones de aislamiento matricial.[2]

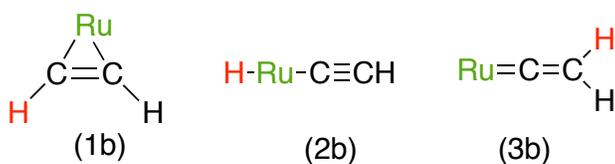


Figura 7. Especies detectadas por infrarrojo para la reacción $\text{Ru} + \text{C}_2\text{H}_2$ en condiciones de aislamiento matricial.[1]

En el caso de la interacción de zirconio solo se detectan el metalociclo $\eta^2\text{-Zr-C}_2\text{H}_2$ 1a y el producto de inserción H-Zr-CCH 3a, del mismo modo para la reacción de rutenio se detectan las especies metalociclo $\eta^2\text{-Ru-C}_2\text{H}_2$ 1b y la especie insertada H-Ru-CCH 2b, así mismo se detectan bandas de absorción correspondientes al compuesto vinilideno RuCCH_2 3b. La multiplicidad de espín asignada a los productos de la reacción de zirconio corresponde a la multiplicidad triplete de los reactivos $\text{Zr}({}^3\text{F}) + \text{C}_2\text{H}_2$. Sin embargo, la multiplicidad triplete asignada a los productos detectados para la reacción de rutenio no corresponde con la del estado basal de los reactivos $\text{Ru}({}^5\text{F}) + \text{C}_2\text{H}_2$. Esta asignación resulta interesante, sobre todo al considerar que en condiciones de aislamiento matricial se esperaría sólo la participación de los reactivos en su estado basal y no de estados excitados de los mismos.

Estos mismos autores han modelado teóricamente la interacción de la molécula de acetileno con un átomo de rutenio mediante cálculos tipo DFT. Los perfiles de reacción obtenidos muestran la existencia de barreras energéticas considerables para la inserción del rutenio en el enlace C-H del acetileno (Figura 8), y aún mayor para la trayectoria que conduce a la formación del vinilideno 3b, vía la migración de un átomo de hidrógeno, 41.2 y 52.7 kcal/mol, respectivamente (Figura 8). Estas energías presentan valores altos y prácticamente inalcanzables para este tipo de reacciones en ausencia de una etapa de fotólisis.

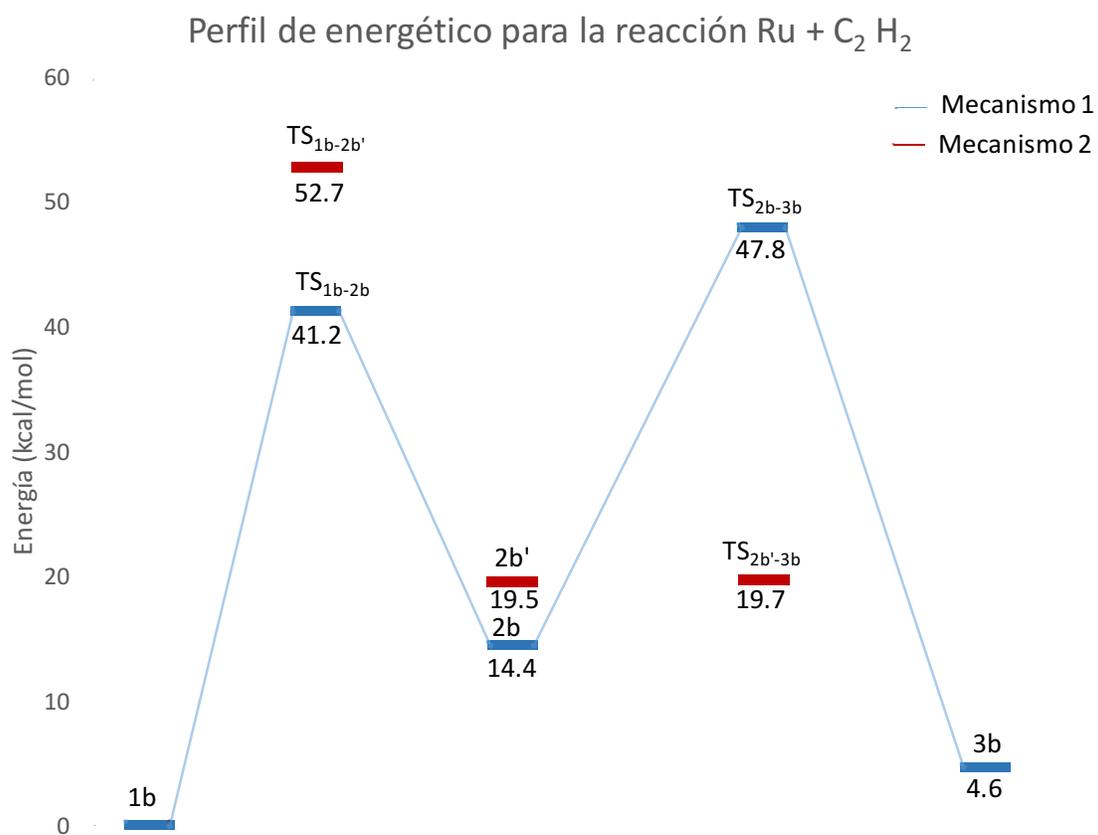


Figura 8. Perfil de reacción para el sistema Ru + C₂H₂ propuesto por Wang y colaboradores calculado a nivel DFT – B3LYP/6-311++G(3df,3pd).[1]

Esta descripción no concuerda con las determinaciones experimentales ya que desde la etapa de condensación se observan tres productos (η^2 -Ru-C₂H₂ 1b, H-Ru-CCH 2b, y RuCCH₂ 3b) Figura 9.[1]

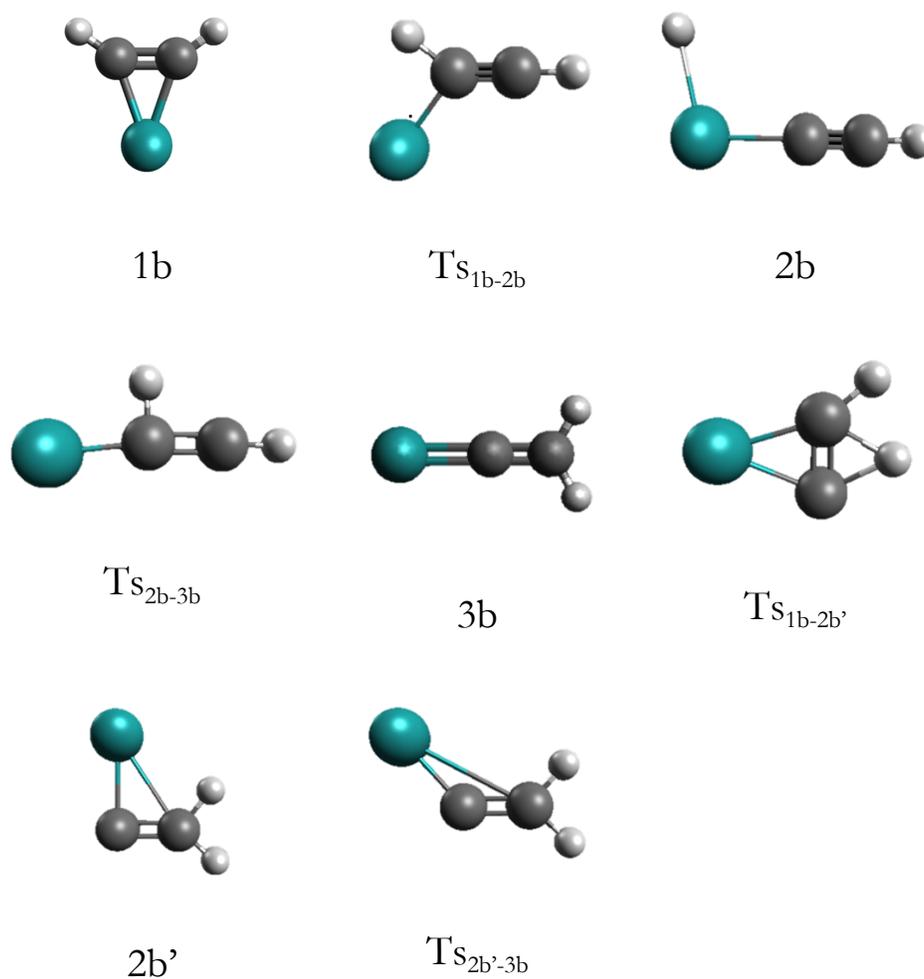


Figura 9. Productos detectados experimentalmente por el grupo de Wang y colaboradores para la reacción de ${}^3Ru + C_2H_2$. [1]

Esta evidencia experimental sugiere la posibilidad de que existan vías alternativas más favorables para la formación de estas especies desde el punto de vista energético.

En particular, se considera la formación de los fragmentos radicales $\cdot M-H + \cdot CCH$ [14][15] y la recombinación de los mismos para dar lugar a la especie insertada H-Zr-CCH (3a) y H-Ru-CCH (2b). Así, se plantea que se llevan a cabo dos reacciones secuenciales para cada una de las interacciones investigadas en condiciones de aislamiento matricial.

OBJETIVO

En el presente trabajo se llevó a cabo un estudio teórico de la interacción $M + C_2H_2$ ($M = Zr, Ru$) con la finalidad de analizar la viabilidad de un esquema de dos reacciones de radicales que permita explicar la distribución y multiplicidad de espín de los productos obtenidos para estas interacciones en condiciones de aislamiento matricial.

HIPÓTESIS

En particular, se considera la formación de los fragmentos radicales $\cdot M-H + \cdot CCH$ y la recombinación de los mismos para dar lugar a la especie insertada $H-M-CCH$. Así, se plantea que se llevan a cabo dos reacciones secuenciales para cada una de las interacciones investigadas en condiciones de aislamiento matricial.

MARCO TEÓRICO

2.1 Química Cuántica

En los últimos años la química, en sus diferentes ramas, ha recurrido a los estudios químico cuánticos para un mejor entendimiento de los procesos, estructuras o interacciones que se producen cuando se llevan a cabo reacciones químicas.

En este sentido, la química cuántica nos ayuda a describir el comportamiento de las partículas microscópicas, como los átomos, las moléculas y los electrones que los constituyen, lo que permite explicar o predecir una amplia variedad de propiedades químicas y físicas como ángulos de enlace, geometrías, distancias, momentos dipolares, interacciones, etcétera.

Uno de los mayores avances en esta dirección es el uso de química cuántica para el estudio de moléculas de interés en el campo de la biología, la catálisis química y más recientemente, en el diseño de nuevos materiales, entre otros. Debido a su complejidad estructural, la descripción de este tipo de sistemas requiere de estudios teórico computacionales que permitan complementar la información obtenida a través de diferentes técnicas experimentales y alcanzar así una visión más clara de los procesos involucrados y de los intermediarios a través de los cuales se llevan a cabo los mismos.

A continuación, se describen de manera general algunos de los aspectos relacionados con la teoría y aproximaciones utilizados para hacer cálculos químico cuánticos dentro del esquema Hartree-Fock con inclusión de la correlación electrónica mediante métodos basados en la teoría de perturbaciones.

2.2 La ecuación de Schrödinger

De acuerdo con la mecánica cuántica el estado basal y los diferentes estados excitados de un sistema de n partículas, están descritos por funciones que dependen de las coordenadas de las n partículas y del tiempo, las cuales se obtienen al resolver la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo.

2.2.1 Ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo

Para un sistema de una partícula que se mueve en una sola dimensión, esta ecuación se expresa como:

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Psi(x, t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(x, t)}{\partial x^2} + \hat{V}(x, t)\Psi(x, t), \quad (1)$$

donde:

$$\hbar \equiv \frac{h}{2\pi} \quad (2)$$

$$h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} \quad (3)$$

De la ecuación (1) se observa que m es la masa de la partícula, $i = \sqrt{-1}$ y $\hat{V}(x, t)$ es el operador mecanocuántico para la energía potencial del sistema.

2.2.2 Ecuación de Schrödinger independiente del tiempo

En la descripción de muchos sistemas de interés químico, el término de energía potencial \hat{V} no depende del tiempo.

Entonces

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Psi(x, t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(x, t)}{\partial x^2} + \hat{V}(x)\Psi(x, t). \quad (4)$$

Se buscan soluciones que puedan expresarse como el producto de una función del tiempo por una función de x :

$$\Psi(x, t) = f(t)\psi(x) \quad (5)$$

La letra Ψ hace referencia a la función de onda que se incluye en la ecuación dependiente del tiempo y la letra ψ corresponde a la parte que depende únicamente de las coordenadas espaciales.

Al sustituir las derivadas parciales de la función $\Psi(x, t)$ propuesta (ecuación 5) en la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo, se obtiene:

$$\frac{\partial \Psi(x, t)}{\partial t} = \frac{df(t)}{dt} \psi(x) \quad (6)$$

$$\frac{\partial^2 \Psi(x, t)}{\partial x^2} = f(t) \frac{d^2 \psi(x)}{dx^2}, \quad (7)$$

entonces

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{df(t)}{dt} \psi(x) = -\frac{\hbar^2}{2m} f(t) \frac{d^2 \psi(x)}{dx^2} + V(x) f(t) \psi(x). \quad (8)$$

Dividiendo por $f\psi$:

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{1}{f(t)} \frac{df(t)}{dt} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{\psi(x)} \frac{d^2 \psi(x)}{dx^2} + V(x) \quad (9)$$

Se puede apreciar que el lado izquierdo de la ecuación solo depende de t y el lado derecho solo depende de x , por lo tanto, ambos miembros son independientes de la posición y del tiempo, por lo que deben ser iguales a una constante. Al igualar ambos lados a una constante E se obtiene

$$\frac{df(t)}{f(t)} = -\frac{iE}{\hbar} dt, \quad (10)$$

La cual, integrando resulta

$$\ln f(t) = -\frac{iEt}{\hbar} + \ln C, \quad (11)$$

$$f(t) = C e^{-iE/\hbar}, \quad (12)$$

y

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + V(x)\psi(x) = E\psi(x). \quad (13)$$

La constante E representa la energía total del sistema. Así, en el caso de que la energía potencial no dependa del tiempo, la función de onda se puede escribir de la siguiente manera

$$\Psi(x, t) = e^{-iEt/\hbar}\psi(x) \quad (14)$$

Si bien la función de onda de la ecuación (14) contiene una parte compleja, la cantidad que tiene una interpretación física es la densidad de probabilidad $|\Psi(x, t)|^2$, la cual es siempre real. Como el cuadrado del valor absoluto de un número complejo es el producto de este número por su complejo conjugado y este se obtiene reemplazando i por $-i$ se obtiene la siguiente expresión

$$|\Psi|^2 = \Psi^*\Psi. \quad (15)$$

Donde la función de onda denotada con asterisco hace referencia a la función de onda conjugada compleja. Por lo tanto, se puede deducir que

$$|\Psi(x, t)|^2 = |\psi(x)|^2 \quad (16)$$

Con esto es evidente que para los estados que tienen la forma de la ecuación (6) la densidad de probabilidad no cambia con el tiempo, por lo que se denominan estados estacionarios.

2.3 Aproximación de Born-Oppenheimer

Esta aproximación se basa en la diferencia de masa que tienen los electrones con respecto a los núcleos, siendo los núcleos más pesados que los electrones su movimiento será mucho más lento, por lo tanto, puede resultar una buena aproximación separar o desacoplar el movimiento de los núcleos y de los electrones.

La ecuación de Schrödinger para un sistema constituido por M núcleos y N electrones se puede escribir como

$$\hat{H}|\psi\rangle = E|\psi\rangle \quad (17)$$

donde el operador \hat{H} se denomina operador Hamiltoniano y está asociado con la energía total del sistema. La forma explícita de \hat{H} en la expresión (17) en unidades atómicas es

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}}. \quad (18)$$

En esta expresión, M_A es la relación es la masa del núcleo A y Z_A su carga. Del mismo modo, los electrones se denotan como i y j . El primer término de la ecuación representa el operador de energía cinética de los electrones. El segundo término es el operador que describe la energía cinética de los núcleos. Los términos tercero y cuarto describen la energía potencial de repulsión entre núcleos y la energía potencial de atracción núcleo-electrón, respectivamente. El último término corresponde a la energía potencial de la repulsión entre electrones.

Al considerar la aproximación de Born-Oppenheimer, en la cual se tienen a los núcleos fijos en sus posiciones de equilibrio se genera una nueva ecuación en la que los términos de energía cinética para los núcleos desaparecen y la interacción entre ellos se considera constante. La ecuación de Schrödinger para la parte electrónica se escribe como.

$$\hat{H}_{elec} \phi_{elec} = E_{elec} \phi_{elec} \quad (19)$$

donde el Hamiltoniano electrónico es

$$\hat{H}_{elec} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (20)$$

Cuya función de onda se expresa como

$$\phi_{elec} = \phi_{elec}(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_A\}), \quad (21)$$

lo que implica que se resuelve paramétricamente respecto a las coordenadas de los núcleos. La energía total del sistema incluye la energía electrónica y la repulsión nuclear:

$$E_{Tot} = E_{elec} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (22)$$

Donde

$$E_{elec} = E_{elec}(\{\mathbf{R}_A\}). \quad (23)$$

Considerando que los electrones se mueven más rápido que los núcleos, las coordenadas electrónicas de la ecuación (18) se pueden reemplazar por sus valores promedio; dando lugar a un Hamiltoniano nuclear que se mueve en el campo promedio de los electrones, definido como

$$\hat{H}_{nucl} = - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + \left\langle \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \right\rangle + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}, \quad (24)$$

$$\hat{H}_{nucl} = - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + E_{elec}(\{\mathbf{R}_A\}) + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}, \quad (25)$$

$$\hat{H}_{nucl} = - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + E_{total}(\{\mathbf{R}_A\}). \quad (26)$$

La energía total $E_{total}(\{\mathbf{R}_A\})$ proporciona un potencial para el movimiento de los núcleos y las soluciones a la ecuación Schrödinger nuclear

$$\hat{H}_{nucl} \phi_{nucl} = E_{nucl} \phi_{nucl} \quad (27)$$

son las funciones ϕ_{nucl} .

$$\phi_{nucl} = \phi_{nucl}(\{\mathbf{R}_A\}) \quad (28)$$

Las cuales describen la vibración, rotación y traslación de una molécula. La energía de la ecuación (17) incluye la energía electrónica, rotacional, vibracional y traslacional.

La función de onda completa dentro de esta aproximación se expresa como

$$\psi(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_A\}) = \phi_{elec}(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_A\})\phi_{nucl}(\{\mathbf{R}_A\}) \quad (29)$$

Cabe resaltar que en las secciones restantes de esta presentación sólo se considera el Hamiltoniano correspondiente a la parte electrónica.

2.4 Aproximación orbital

Al resolver la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo para átomos y moléculas en el contexto de la aproximación de Born-Oppenheimer suele utilizarse la aproximación orbital. Esta aproximación, a cada electrón del sistema atómico o molecular le asigna una función de onda que depende sólo de sus coordenadas de posición y de espín de cada electrón, por lo tanto cada electrón ocupa únicamente un orbital. Dependiendo del caso, estas funciones se conocen como orbitales atómicos o moleculares. Es posible escribir funciones de onda aproximadas para sistemas polielectrónicos, como productos antisimetrizados de estos orbitales.

La descripción completa de un electrón en un átomo o molécula requiere de especificar su espín. Para incluir la coordenada de espín se define un conjunto completo que consiste en dos funciones ortonormales $\alpha(\omega)$ y $\beta(\omega)$ (ω representa la coordenada de espín).

Esto permite expresar la parte espacial y de espín en las funciones monoeléctricas χ , las cuales se denominan espín-orbitales ($\chi(\mathbf{x}_i)$).

$$\chi(\mathbf{x}_i) = \begin{cases} \psi(\mathbf{r}_i)\alpha(\omega) \\ y \\ \psi(\mathbf{r}_i)\beta(\omega) \end{cases} \quad (30)$$

Si los orbitales espaciales son ortonormales entonces los espín-orbitales también son ortonormales.

$$\int dx \chi_i^*(x) \chi_j(x) = \langle \chi_i | \chi_j \rangle = \delta_{ij} \quad (31)$$

2.5 Método Variacional.

Este es un método aproximado para resolver la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo para un sistema, como átomos o moléculas, que contienen partículas que interactúan entre sí. De esta manera podemos obtener una aproximación a la energía del estado fundamental sin resolver la ecuación de Schrödinger.

Teorema de variaciones:

Dado un sistema cuyo operador Hamiltoniano \hat{H} es independiente del tiempo y cuyo valor propio de la energía más bajo es E_1 , si ϕ es cualquier función dependiente de las coordenadas del sistema, normalizada, que se comporta bien (continua, monoevaluada y cuadrado integrable) y que satisface las condiciones a la frontera del problema, se establece que:

$$\int \phi^* \hat{H} \phi d\tau \geq E_1 \quad (32)$$

Así, de acuerdo con el teorema variacional podemos calcular un límite superior a la energía del estado fundamental del sistema.

Suponiendo que la función ϕ no está normalizada, entonces se multiplica por una constante N la cual es una constante de normalización, sustituyendo ϕ por $N\phi$ y aplicando el teorema variacional obtenemos:

$$\frac{\int \phi^* \hat{H} \phi d\tau}{\int \phi^* \phi d\tau} \geq E_1 \quad (33)$$

definiendo la integral de traslape

$$S_{jk} = \int \phi_j^* \phi_k d\tau. \quad (38)$$

La integral (38) representa el grado de traslape entre dos orbitales (atómicos o moleculares) los cuales están descritos por las funciones ϕ_j y ϕ_k . Para este caso la integral (38) no debe ser necesariamente igual a δ_{ij} , debido a que no se puede suponer que ϕ_j y ϕ_k sea mutuamente ortogonales.

Al conjunto de ecuaciones (36) se le llama ecuaciones seculares y la solución no trivial ($a_i \neq 0$) viene dada por el determinante secular de orden n ,

$$\det(H_{jk} - S_{jk}E) = 0 \quad (39)$$

$$\begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} & \cdots & H_{1n} - ES_{1n} \\ H_{21} - ES_{21} & H_{22} - ES_{22} & \cdots & H_{2n} - ES_{2n} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ H_{n1} - ES_{n1} & H_{n2} - ES_{n2} & \cdots & H_{nn} - ES_{nn} \end{vmatrix}$$

La ecuación (39) nos conduce a una ecuación algebraica de grado n y con la incógnita E , el valor más bajo de E_i esta asociado al mínimo de energía de la función variacional de prueba. Así mismo se tendrán n conjuntos de parámetros variacionales a_n y por lo tanto un conjunto de n funciones variacionales lineales de prueba ψ_n .

2.6 Teoría de perturbaciones de Rayleigh-Schrödinger.

Esta teoría permite obtener los valores y funciones propias de un sistema, para los cuales no se puede resolverse la ecuación de Schrödinger de manera exacta de un sistema de referencia.

Para esto se introduce una perturbación gradual al sistema que estará definida por un operador Hamiltoniano perturbado \hat{H}' el cual tendrá una diferencia mínima con el Hamiltoniano común \hat{H}^0 , esta diferencia radica en la perturbación sobre el sistema. La teoría de perturbaciones es útil siempre y cuando la perturbación sea lo suficientemente pequeña y se tenga conocimiento de los elementos del sistema no perturbado Hamiltoniano \hat{H}^0 , la energía E^0 y la función de onda ψ^0 .

Suponiendo un Hamiltoniano \hat{H} independiente del tiempo y la ecuación de Schrödinger.

$$\hat{H}\psi_n = E_n\psi_n \quad (40)$$

suponemos también el Hamiltoniano perturbado \hat{H}' , que satisface la siguiente ecuación.

$$\hat{H}^0\psi_n^0 = E_n^0\psi_n^0 \quad (41)$$

Al Hamiltoniano \hat{H} se le denomina como Hamiltoniano perturbado y a \hat{H}^0 se le llama Hamiltoniano no perturbado la diferencia entre estos es la perturbación \hat{H}' ,

$$\hat{H}' \equiv \hat{H} - \hat{H}^0 \quad (42)$$

$$\hat{H} = \hat{H}^0 + \hat{H}' \quad (43)$$

El objetivo principal es relacionar las funciones y valores propios del sistema perturbado con las funciones y valores propios del sistema sin perturbar.

Debido a que la perturbación se aplicará al sistema de manera gradual se va a generar un cambio continuo en el sistema lo cual equivale a introducir un parámetro λ en el Hamiltoniano, este parámetro corresponde a un número real pequeño, esto quiere decir que cuando $\lambda = 0$ no existe perturbación en el sistema y que la perturbación se irá incrementando de manera que al obtener $\lambda = 1$ la perturbación será totalmente aplicada al sistema, por lo tanto podemos escribir lo siguiente:

$$\hat{H} = \hat{H}^0 + \lambda\hat{H}' \quad (44)$$

2.6.1 Teoría de perturbaciones para estados no degenerados.

Para los niveles no degenerados la teoría de perturbaciones tiene un tratamiento diferente. Por lo tanto, podemos aplicarla a niveles no degenerados de la siguiente manera.

$$\hat{H}\psi_n = (\hat{H}^0 + \lambda\hat{H}')\psi_n = E_n\psi_n \quad (45)$$

Tanto el Hamiltoniano como las funciones propias ψ_n y los valores propios E_n dependen del parámetro λ , por lo tanto.

$$\psi_n = \psi_n(\lambda, \mathbf{r}) \quad , \quad E_n = E_n(\lambda, \mathbf{r}) \quad (46)$$

donde \mathbf{r} se refiere a las coordenadas del sistema. Para poder escribir la función de onda y la energía del sistema perturbado se escriben en series de Taylor de potencias de λ .

$$\psi_n = \psi_n|_{\lambda=0} + \left. \frac{\partial \psi_n}{\partial \lambda} \right|_{\lambda=0} \lambda + \left. \frac{\partial^2 \psi_n}{\partial \lambda^2} \right|_{\lambda=0} \frac{\lambda^2}{2!} + \dots \quad (47)$$

$$E_n = E_n|_{\lambda=0} + \left. \frac{\partial E_n}{\partial \lambda} \right|_{\lambda=0} \lambda + \left. \frac{\partial^2 E_n}{\partial \lambda^2} \right|_{\lambda=0} \frac{\lambda^2}{2!} + \dots \quad (48)$$

Utilizando las siguientes expresiones.

$$\psi_n|_{\lambda=0} = \psi_n^0 \quad , \quad E_n|_{\lambda=0} = E_n^0 \quad (49)$$

Las ecuaciones que se escribieron como series de potencias se pueden reescribir de la siguiente manera

$$\psi_n = \psi_n^0 + \lambda\psi_n^1 + \lambda^2\psi_n^2 + \dots + \lambda^k\psi_n^k + \dots \quad (50)$$

$$E_n = E_n^0 + \lambda E_n^1 + \lambda^2 E_n^2 + \dots + \lambda^k E_n^k + \dots \quad (51)$$

introduciendo las siguientes abreviaturas

$$\psi_n^k = \frac{1}{k!} \left. \frac{\partial^k \psi_n}{\partial \lambda^k} \right|_{\lambda=0}, \quad E_n^k = \frac{1}{k!} \left. \frac{\partial^k E_n}{\partial \lambda^k} \right|_{\lambda=0}, \quad k = 1, 2, \dots \quad (52)$$

Podemos definir las llamadas correcciones de orden k , ψ_n^k , E_n^k de la función de onda y de la energía (para una perturbación pequeña es suficiente con tomar los primeros términos de estas series).

Sustituyendo las ecuaciones (50) y (51) en la ecuación denotada como (45) se obtiene:

$$\begin{aligned} (\hat{H}^0 + \lambda \hat{H}')(\psi_n^0 + \lambda \psi_n^1 + \lambda^2 \psi_n^2 + \dots) \\ = (E_n^0 + \lambda E_n^1 + \lambda^2 E_n^2 + \dots)(\psi_n^0 + \lambda \psi_n^1 + \lambda^2 \psi_n^2 + \dots) \end{aligned} \quad (53)$$

Factorizando las potencias de λ que son iguales obtenemos

$$\begin{aligned} \hat{H}^0 \psi_n^0 + \lambda(\hat{H}' \psi_n^0 + \hat{H}^0 \psi_n^1) + \lambda^2(\hat{H}^0 \psi_n^2 + \hat{H}' \psi_n^1 + \dots) \\ = E_n^0 \psi_n^0 + \lambda(E_n^1 \psi_n^0 + E_n^0 \psi_n^1) + \lambda^2(E_n^2 \psi_n^0 + E_n^1 \psi_n^1 + E_n^0 \psi_n^2) \\ + \dots \end{aligned} \quad (54)$$

Teniendo en cuenta que para cada término de λ existe una ecuación, por lo tanto

Para un sistema no perturbado (λ^0)

$$\hat{H}^0 \psi_n^0 = E_n^0 \psi_n^0 \quad (55)$$

Para corrección de primer orden (λ^1)

$$(\hat{H}^0 - E_n^0) \psi_n^1 = (\hat{H}' + E_n^1) \psi_n^0 \quad (56)$$

Para una corrección a segundo orden (λ^2)

$$(\hat{H}^0 - E_n^0) \psi_n^2 = (-\hat{H}' + E_n^1) \psi_n^1 + E_n^2 \psi_n^0 \quad (57)$$

2.6.2 Corrección de primer orden a la energía y a la función de onda.

Para realizar la corrección de primer orden de la energía se multiplica la ecuación (56) por ψ_m^{0*} e integrando en todo el espacio y simplificando se obtiene

$$E_n^1 = \langle \psi_n^0 | \hat{H}' | \psi_n^0 \rangle = \int \psi_n^0 \hat{H}' \psi_n^0 d\tau \quad (58)$$

Ésta corrección se obtiene promediando la perturbación \hat{H}' sobre las funciones de onda sin perturbar ψ_n^0 .

Con $\lambda = 1$

$$E_n \approx E_n^0 + E_n^1 = E_n^0 + \int \psi_n^0 \hat{H}' \psi_n^0 d\tau \quad (59)$$

Para la corrección de primer orden a la función de onda ψ_n que se expresa ψ_n^1 como una combinación lineal de un conjunto de funciones propias del Hamiltoniano \hat{H}^0 .

$$\psi_n^1 = \sum_m a_m \psi_m^0 \quad (60)$$

Donde

$$a_m = \langle \psi_m^0 | \psi_n^1 \rangle \quad (61)$$

Para $m \neq n$ nos queda como sigue

$$(E_m^0 - E_n^0) a_m = -\langle \psi_m^0 | \hat{H}' | \psi_n^0 \rangle \quad (62)$$

Se considera que el nivel E^0 no está degenerado por lo tanto se puede dividir de la siguiente manera

$$a_m = \frac{\langle \psi_m^0 | \hat{H}' | \psi_n^0 \rangle}{E_n^0 - E_m^0} \quad (63)$$

La condición de normalización intermedia hace que $\psi_n = \langle \psi_n^0 | \psi_n^1 \rangle = 0$ por lo tanto $a_n = \langle \psi_n^0 | \psi_n^1 \rangle = 0$ y finalmente podemos obtener la corrección a primer orden de la función de onda.

$$\psi_n^1 = \sum_{m \neq n} \frac{\langle \psi_m^0 | \hat{H}' | \psi_n^0 \rangle}{E_n^0 - E_m^0} \psi_m^0 \quad (64)$$

La suma corre sobre todos los estados sin perturbar. Tomando en cuenta $\lambda = 1$ para la ecuación (64) y utilizando la corrección a primer orden se obtiene

$$\psi_n \approx \psi_n^0 + \sum_{m \neq n} \frac{\langle \psi_m^0 | \hat{H}' | \psi_n^0 \rangle}{E_n^0 - E_m^0} \psi_m^0 \quad (65)$$

2.6.3 Corrección de segundo orden a la energía y a la función de onda.

Tomando en cuenta los coeficientes de los términos que corresponden a $\lambda = 2$ de la ecuación (54) se obtiene que

$$\hat{H}^0 \psi_n^2 - E_n^0 \psi_n^2 = E_n^2 \psi_n^0 + E_n^1 \psi_n^1 - \hat{H}' \psi_n^1 \quad (66)$$

Al multiplicar ésta ecuación por ψ_m^0 e integrar en todo el espacio se obtendrá

$$\langle \psi_m^0 | \hat{H}^0 | \psi_n^2 \rangle = E_m^0 \langle \psi_m^0 | \psi_n^2 \rangle \quad (67)$$

Utilizando la condición de ortonormalidad de las funciones sin perturbar y haciendo cero el lado izquierdo de la ecuación debido a la condición de que $m = n$ se obtiene lo siguiente

$$E_n^2 = \langle \psi_n^0 | \hat{H}' | \psi_n^1 \rangle \quad (68)$$

En la ecuación anterior se aprecia que para la corrección de segundo orden solo se conoce la corrección de primer orden de la función de onda.

Sustituyendo la ecuación (64) en la ecuación anterior (68) que corresponde a la corrección de la energía a segundo orden se obtiene

$$E_n^2 = \sum_{m \neq n} \frac{\langle \psi_m^0 | \hat{H}' | \psi_n^0 \rangle}{E_n^0 - E_m^0} \langle \psi_n^0 | \hat{H}' | \psi_m^0 \rangle \quad (69)$$

Los coeficientes a_m son constantes y el Hamiltoniano es un operador hermítico se obtiene la expresión final para la corrección a segundo orden de la energía.

$$E_n^2 = \sum_{m \neq n} \frac{|\langle \psi_m^0 | \hat{H}' | \psi_n^0 \rangle|^2}{E_n^0 - E_m^0} \quad (70)$$

Ésta expresión está descrita en términos de las energías y las funciones de onda sin perturbar. Con $\lambda = 1$ y la introducción de E_n^2 se puede obtener la energía aproximada para el estado perturbado.

$$E_n \approx E_n^0 + H'_{nn} + \sum_{m \neq n} \frac{|H'_{mn}|^2}{E_n^0 - E_m^0} \quad (71)$$

Las limitaciones que presenta la teoría de Hartree-Fock es que existe un límite llamado límite de Hartree-Fock el cual está definido por la linealidad de la función de onda y la energía con respecto al número de funciones de base, es decir, entre más grande sea el conjunto de funciones de base el valor de la energía va a disminuir, a pesar de esto en algún momento ésta disminución no es considerable y por lo tanto el límite de Hartree-Fock se alcanza.

Para una mejor aproximación a la energía de correlación se han desarrollado diferentes métodos post Hartree-Fock como Interacción de configuraciones (CI), Teoría de perturbaciones (PT), etc. Para efectos de esta tesis se hará hincapié en los métodos de interacción de configuraciones, métodos multiconfiguracionales (MCSCF y CASSCF), y la Teoría de perturbaciones de Møller-Plesset.

2.7 Determinantes de Slater.

De acuerdo con el Principio de antisimetría de Pauli, las funciones de onda que describen a un sistema polielectrónico deben ser antisimétricas ante el intercambio de las coordenadas espaciales y de espín de cualesquier par de electrones. Esto garantiza que el cuadrado de estas funciones, el cual se asocia con funciones de densidad de probabilidad, no dependa de las etiquetas o coordenadas de los electrones. Las soluciones que se obtienen como productos simples de espín-orbitales no cumplen con este requerimiento.

John Slater determinó que una función de onda antisimétrica se puede escribir a través de un determinante. Para un sistema de N electrones este determinante se escribe de la siguiente manera

$$\Psi(1,2, \dots, N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{bmatrix} \chi_1(1) & \chi_2(1) & \dots & \chi_N(1) \\ \chi_1(2) & \chi_2(2) & \dots & \chi_N(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(N) & \chi_2(N) & \dots & \chi_N(N) \end{bmatrix} \quad (72)$$

donde $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ corresponde a una constante de normalización, la cual se obtiene de la condición de ortonormalidad de los espín orbitales.

Por las propiedades de los determinantes, al realizar la permutación de dos filas el signo del determinante cambia, es decir, al intercambiar un par de electrones el signo cambia; esto hace referencia al principio de antisimetría. Asimismo, si dos columnas son iguales el determinante vale cero; esto implicaría que dos electrones se encuentran en el mismo espín orbital, lo cual no es posible por el principio de exclusión de Pauli.

Al expresar la función de onda como combinación lineal de productos de espín orbitales en la cual se incluyen todas la maneras posibles de acomodar N electrones en N espín orbitales, se resalta el carácter indistinguible de los electrones.

Como se discute más adelante, al escribir las funciones de onda como un determinante de Slater se introduce la correlación de intercambio, es decir, el movimiento de dos electrones de espín paralelo está correlacionado.

2.8 Método de campo autoconsistente de Hartree-Fock.

Como se menciona en la sección 2.5 a través de teorema variacional se describe a los electrones por medio de orbitales individuales, y dependen de las coordenadas de posición y de espín. Y expresar las configuraciones electrónicas para los diferentes estados del sistema como productos de funciones monoeléctricas.

El método de campo autoconsistente (SCF) o Hartree-Fock permite encontrar los espín-orbitales que minimizan la integral variacional para un estado del sistema polieletrónico expresado como un determinante de Slater.

Para un sistema de N electrones, la forma más simple de representar el estado basal es mediante un determinante de Slater.

$$|\Psi_0\rangle = |\chi_1 \chi_2 \dots \chi_N\rangle \quad (73)$$

donde χ representa espín orbitales.

La aproximación a la función de onda se obtiene a partir del conjunto de espín orbitales, los cuales minimizan la energía E_0 de acuerdo con el teorema variacional.

La ecuación que permite encontrar el conjunto óptimo de espín-orbitales, es decir, aquellos que minimizan la integral variacional, se conoce como ecuación integro-diferencial de Hartree-Fock.

$$\begin{aligned} h(\mathbf{x}_1)\chi_a(\mathbf{x}_1) + \sum_{b \neq a} \left[\int dx_2 |\chi_b(2)|^2 r_{12}^{-1} \right] \chi_a(\mathbf{x}_1) \\ - \sum_{a \neq b} \left[\int dx_2 \chi_b^*(2) \chi_a(2) r_{12}^{-1} \right] \chi_b(\mathbf{x}_1) = \varepsilon_a \chi_a(\mathbf{x}_1) \end{aligned} \quad (74)$$

En esta ecuación ε_a representa la energía del espín orbital χ_a y $h(\mathbf{1})$ es un operador monoeléctrico que contiene los términos asociados a la energía cinética y energía potencial proveniente de la interacción núcleo-electrón.

$$h(\mathbf{x}_1) = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{1A}} \quad (75)$$

La expresión (74) se puede reescribir como:

$$\left[h(\mathbf{x}_1) + \sum_{b \neq a} \mathcal{J}_b(\mathbf{x}_1) - \sum_{b \neq a} \mathcal{K}_b(\mathbf{x}_1) \right] \chi_a(\mathbf{x}_1) = \varepsilon_a \chi_a(\mathbf{x}_1) \quad (76)$$

En esta ecuación aparecen términos que hacen referencia al operador de intercambio \mathcal{K}_b y al operador de Coulomb \mathcal{J}_b los cuales se definen como:

$$\mathcal{K}_b(\mathbf{x}_1)\chi_a(\mathbf{x}_1) = \left[\int d\mathbf{x}_2 \chi_b^*(\mathbf{x}_2) r_{12}^{-1} \chi_a(\mathbf{x}_2) \right] \chi_b(\mathbf{x}_1) \quad (77)$$

$$\mathcal{J}_b(\mathbf{x}_1)\chi_a(\mathbf{x}_1) = \left[\int d\mathbf{x}_2 \chi_b^*(\mathbf{x}_2) r_{12}^{-1} \chi_b(\mathbf{x}_2) \right] \chi_a(\mathbf{x}_1) \quad (78)$$

El operador de la ecuación (77) hace referencia a la modificación en la energía con respecto a la correlación electrónica de intercambio y proviene de la condición de que la función de onda sea antisimétrica. El operador de Coulomb (ecuación 78) está relacionado con la energía potencial promedio en \mathbf{x}_1 debido a un electrón que se encuentra descrito por el espín orbital χ_b .

De esta manera, la ecuación (74) queda escrita en términos del operador de Fock de la siguiente manera.

$$f(\mathbf{x}_1) = h(\mathbf{x}_1) + \sum_b \mathcal{J}_b(\mathbf{x}_1) - \mathcal{K}_b(\mathbf{x}_1) \quad (79)$$

En términos del operador de Fock, la ecuación de Hartree-Fock se escribe como

$$f|\chi_a\rangle = \varepsilon_a|\chi_a\rangle \quad (80)$$

La ecuación (79) se resuelve iterativamente, debido a que el operador de Fock depende de los espín-orbitales que se desea determinar. A esto se le llama método del campo autoconsistente (SCF por sus siglas en inglés).

Integrando la parte de espín de la ecuación de Hartree-Fock (80) para un sistema de capa cerrada obtenemos

$$f(\mathbf{r}_1)\chi_a(\mathbf{r}_1) = \varepsilon_a\chi_a(\mathbf{r}_1), \quad (81)$$

χ_a es un orbital que depende únicamente de las coordenadas espaciales.

Donde

$$f(\mathbf{r}_1) = h(\mathbf{x}_1) + \sum_a [2J_a(\mathbf{r}_1) - \mathcal{K}_a(\mathbf{r}_1)] \quad (82)$$

la suma del lado derecho de la ecuación (82) representa la suma de las energías de Coulomb e intercambio las cuales involucran todos los electrones y sus coordenadas espaciales.

Por lo tanto la ecuación de Hartree-Fock para un sistema de capa cerrada depende solamente de las coordenadas espaciales y el término de Coulomb se multiplica por un factor de 2 debido a que un electrón en χ_a experimenta repulsión por cada uno de los dos electrones en χ_b .

2.9 Ecuaciones de Roothaan.

Aunque para algunos sistemas relativamente pequeños es posible resolver las ecuaciones de Hartree-Fock numéricamente, en la mayor parte de los casos los orbitales moleculares se expresan como combinaciones lineales un conjunto de funciones de base.

$$\psi_i = \sum_{\mu=1}^K C_{\mu i} \phi_{\mu} \quad i = 1, 2, \dots, K \quad (83)$$

La representación exacta de los orbitales implica un número infinito de funciones de base. En la práctica, sólo es posible utilizar un conjunto finito de funciones. Por lo que la elección de las

mismas resulta de gran importancia en el cálculo de la energía y, en general, en la descripción química cuántica de un sistema molecular. Usualmente, la parte espacial de los espín-orbitales se describe mediante orbitales de Slater o, más frecuentemente, utilizando funciones tipo gaussianas (GTO). Para hacer uso de la expresión (83) debemos de escribir la ecuación (81) en términos de orbitales espaciales. Esto se hace multiplicando (81) por una función de espín $\alpha^*(\omega)$, integrando respecto a la variable ω

$$\int \alpha^*(\omega_1) f(\mathbf{x}_1) \psi_j(\mathbf{r}_1) \alpha(\omega_1) d\omega_1 = \int \alpha^*(\omega_1) \varepsilon_j \psi_j(\mathbf{r}_1) \alpha(\omega_1) d\omega_1, \quad (84)$$

Considerando el caso de espín α se sustituye $\chi_j(\mathbf{x}_1)$ por $\psi_j(\mathbf{r}_1)\alpha(\omega_1)$.

El operador de Fock depende únicamente de las coordenadas espaciales

$$f(\mathbf{r}_1) = \int \alpha^*(\omega_1) f(\mathbf{x}_1) \alpha(\omega_1) d\omega_1, \quad (85)$$

Finalmente podemos escribir la ecuación de Hartree-Fock espacial

$$f(\mathbf{r}_1) \psi_j(\mathbf{r}_1) = \varepsilon_j \psi_j(\mathbf{r}_1) \quad (86)$$

Al expresar los orbitales como combinaciones lineales de funciones de base en las ecuaciones de Hartree-Fock se obtienen las ecuaciones de Roothaan, las cuales pueden ser resueltas mediante algoritmos computacionales, donde el problema se reduce a encontrar los coeficientes de expansión de los orbitales atómicos y moleculares.

Por lo tanto, al sustituir la ecuación (83) en la ecuación (86) se obtiene.

$$f(\mathbf{r}_1) \sum_{\mu=1}^k C_{\mu i} \phi_{\mu}(\mathbf{r}_1) = \varepsilon_i \sum_{\mu=1}^k C_{\mu i} \phi_{\mu}(\mathbf{r}_1) \quad (87)$$

Multiplicando por $\phi_{\mu}^*(\mathbf{r}_1)$ e integrando sobre $d\mathbf{r}_1$, obtenemos.

$$\sum_{\nu} C_{\nu i} \int d\mathbf{r}_1 \phi_{\mu}^*(\mathbf{r}_1) f(\mathbf{r}_1) \phi_{\nu}(\mathbf{r}_1) = \varepsilon_i \sum_{\nu} C_{\nu i} \int d\mathbf{r}_1 \phi_{\mu}^*(\mathbf{r}_1) \phi_{\nu}(\mathbf{r}_1) \quad (88)$$

De la ecuación (88) podemos definir dos matrices, la primera corresponde a la integral que aparece al lado derecho de la ecuación; esta matriz se le denomina matriz de traslape S.

$$S_{\mu\nu} = \int d\mathbf{r}_1 \phi_{\mu}^*(\mathbf{r}_1) \phi_{\nu}(\mathbf{r}_1), \quad (89)$$

Por otra parte, el lado izquierdo de la ecuación define la matriz de Fock (F).

$$F_{\mu\nu} = \int d\mathbf{r}_1 \phi_{\mu}^*(\mathbf{r}_1) f(\mathbf{r}_1) \phi_{\nu}(\mathbf{r}_1). \quad (90)$$

Entonces

$$\sum_{\nu} F_{\mu\nu} C_{\nu i} = \varepsilon_i \sum_{\nu} S_{\mu\nu} C_{\nu i}, \quad (91)$$

La expresión (91) escrita en forma matricial es

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\boldsymbol{\varepsilon} \quad (92)$$

donde \mathbf{C} es una matriz cuadrada MxM que contiene los coeficientes de la expansión de los orbitales moleculares

$$\mathbf{C} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & \dots & C_{1k} \\ C_{21} & C_{22} & \dots & C_{2k} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ C_{k1} & C_{k2} & \dots & C_{kk} \end{pmatrix} \quad (93)$$

y la matriz $\boldsymbol{\varepsilon}$ es una matriz diagonal que contiene las energías orbitales.

$$\boldsymbol{\varepsilon} = \begin{pmatrix} \varepsilon_1 & 0 & 0 \\ 0 & \ddots & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_k \end{pmatrix} \quad (94)$$

Cabe resaltar que la ecuación (92) no es una ecuación de valores propios convencional, y la solución se encuentra a través de un método iterativo. Esto se debe a que existe una dependencia entre la matriz de Fock (\mathbf{F}) y los orbitales que se determinan (ψ_i), ya que éstos a su vez dependen de los coeficientes ($C_{\mu i}$) que se desea determinar.

Cuando para dos iteraciones sucesivas la matriz \mathbf{CE} cumple con la igualdad de la matriz de Fock (\mathbf{F}) de la ecuación (91) dentro de un límite numérico establecido para la energía ($10^{-6} - 10^{-8}$) se dice que el cálculo ha convergido; a este proceso se le llama método de campo autoconsistente (SCF por sus siglas en inglés).

Como ya se mencionó anteriormente, la energía depende de la dimensión de la base utilizada. El límite al que tiende el valor de la energía calculada conforme se incrementa el tamaño de la base se conoce como límite Hartree-Fock. La energía en este límite siempre se encuentra por encima de la energía exacta, debido a que esta aproximación no considera la correlación electrónica.

La energía de correlación se define como

$$E_{\text{correlación}} = E_{\text{exacta}} - E_{\text{límite HF}} \quad (95)$$

A pesar de que el valor de la energía de correlación representa una pequeña fracción de la energía electrónica total, su inclusión resulta fundamental en la descripción de muchos sistemas de interés químico. Esto se debe a que puede ser del orden de la energía asociada a los cambios en las propiedades físicas o químicas del sistema.

Aun cuando para los electrones que tienen el mismo espín la aproximación Hartree-Fock incluye la correlación por intercambio, la energía en el límite de esta aproximación se considera como la referencia para definir la energía de correlación.

La función de onda exacta para un sistema de N electrones se puede expresar como una combinación lineal de un conjunto infinito de determinantes de Slater.

$$|\Phi\rangle = \sum_{i=1}^N c_i |\Psi_i\rangle \quad (96)$$

o de manera equivalente, en términos de un determinante de referencia ψ_0 y sus excitaciones.

$$|\Phi\rangle = c_0 |\psi_0\rangle + \sum_{ar} c_a^r |\Psi_a^r\rangle + \sum_{\substack{a<b \\ r<s}} c_{ab}^{rs} |\Psi_{ab}^{rs}\rangle + \sum_{\substack{a<b<c \\ r<s<t}} c_{abc}^{rst} |\Psi_{abc}^{rst}\rangle + \dots \quad (97)$$

De esta expresión se puede inferir que la energía de correlación está vinculada con los determinantes que no están incluidos en la aproximación Hartree-Fock, la cual tiene una naturaleza monodeterminantal. Se han desarrollado diferentes métodos, conocidos como post-Hartree-Fock, para incluir de manera aproximada la correlación electrónica, las funciones de onda que describen al sistema, la energía y otras propiedades. La correlación electrónica suele dividirse en una contribución estática y otra dinámica. La correlación estática está relacionada con la descripción de un sistema a través de una función de onda multiconfiguracional para estados degenerados, con energías cercanas entre ellos, reacciones de disociación, etc. El método Hartree-Fock es un método monodeterminantal; es decir, que solo utiliza una configuración de estado, por lo tanto resulta inconveniente para describir la correlación estática. Por otra parte, la correlación dinámica está relacionada con la mejor descripción de la repulsión entre los electrones a través de la consideración del mayor número posible de determinantes en la expansión (97).

2.10 Interacción de configuraciones (CI).

Para una mejor estimación de la energía de correlación se ha utilizado el método de interacción de configuraciones.

Éste método es útil para fenómenos moleculares como disociaciones, estados excitados, sistemas de capa abierta y capa cerrada.

En el método de interacción de configuraciones la función de onda se expresa como una combinación lineal de un número finito de determinantes de Slater, a partir de un conjunto completo de espín orbitales.

La función de onda para este método se escribe de la siguiente manera

$$|\Phi\rangle = \sum_{i=1}^N c_i |\Psi_i\rangle \quad (98)$$

De esta ecuación observamos que c_i son los coeficientes y Ψ_i son las funciones de expansión, para minimizar la energía se optimizan los coeficientes de expansión haciendo uso del teorema variacional.

La minimización de la energía conduce al sistema de ecuaciones seculares siguiente

$$\det(\mathbf{H} - E\mathbf{S}) = 0 \quad (99)$$

donde

$$H_{ij} = \langle \Psi_i | \hat{H} | \Psi_j \rangle \quad (100)$$

$$S_{ij} = \langle \Psi_i | \Psi_j \rangle \quad (101)$$

Debido a que los determinantes se construyen a partir de espín orbitales ortonormales, entonces $S_{ij} = \delta_{ij}$ y el sistema de ecuaciones a resolver es

$$\mathbf{H}\mathbf{c} = E\mathbf{c} \quad (102)$$

La resolución de este sistema de ecuaciones conduce a la diagonalización de la matriz \mathbf{H} . La energía CI del estado fundamental será el valor propio E más bajo de la matriz CI.

En el método de HF obtenemos un conjunto de $2K$ espín orbitales, con esto se optimiza la función de onda con los espín orbitales de más baja energía. Sin embargo a partir de ese conjunto de $2K$ espín orbitales y N electrones podemos construir más de un determinante de Slater, de acuerdo con el siguiente coeficiente binomial.

$$\binom{2K}{N} = \frac{2K!}{N!(2K - N)!} \quad (103)$$

Donde solo un determinante describirá al estado fundamental del sistema, el resto de los determinantes corresponde a los estados excitados del sistema, estos estados ayudan a una mejor descripción del estado fundamental.

Los estados excitados se dividen de la siguiente manera:

Determinante simplemente excitado.

$$|\psi_a^r\rangle = |\chi_1 \dots \chi_r \dots \chi_N\rangle \quad (104)$$

Donde un electrón del estado fundamental en un espín orbital ocupado (χ_a) es promovido a un espín orbital virtual (vacío, χ_r).

Determinante doblemente excitado.

$$|\psi_{ab}^{rs}\rangle = |\chi_1\chi_2 \dots \chi_r\chi_s \dots \chi_N\rangle \quad (105)$$

Donde los electrones que se encuentran en espines orbitales ocupados (χ_a y χ_b) se excitan a espines orbitales diferentes (χ_r y χ_s).

Todos los $\binom{2K}{N}$ determinantes que se obtengan se clasifican en determinantes de estado fundamental, simplemente excitado, doblemente excitado, triplemente excitado, cuádruplemente excitado, etc. Estos estados se denominan configuraciones electrónicas y están representadas por un determinante de Slater o Función de configuración de estado, (CSF por sus siglas en inglés).

Con éstas configuraciones electrónicas podemos describir un sistema de N electrones en el estado fundamental y estados excitados, por lo tanto la función de onda Hartree-Fock se escribe de la siguiente manera

$$|\Phi\rangle = c_0|\psi_0\rangle + \sum_{ar} c_a^r |\Psi_a^r\rangle + \sum_{\substack{a<b \\ r<s}} c_{ab}^{rs} |\Psi_{ab}^{rs}\rangle + \sum_{\substack{a<b<c \\ r<s<t}} c_{abc}^{rst} |\Psi_{abc}^{rst}\rangle \quad (106)$$

donde el primer término de la ecuación (106) está asociado a la configuración de referencia, el segundo término describe excitaciones simples, el tercero y cuarto son de excitaciones dobles y triples respectivamente.

Éste conjunto de determinantes no es un conjunto completo debido a que se utilizó un conjunto finito de espín orbitales para construirlos. Sin embargo al diagonalizar la matriz \mathbf{H} de la ecuación (102) podemos obtener una solución exacta dentro del subespacio generado por el conjunto que proviene de la expansión Ψ_j .

Full CI o CI completo es el nombre que se le da al procedimiento que toma en cuenta todas las excitaciones posibles del sistema; sin embargo este procedimiento no es muy útil en la

práctica debido a que entre más complejo y grande sea el sistema el cálculo se vuelve excesivamente complejo debido al número de determinantes que se incluyen. Para fines prácticos se trunca la expansión full CI y sólo se utiliza una pequeña fracción de determinantes, la mayoría de los casos solo se utilizan los determinantes de las excitaciones simples y dobles (CISD).

De este modo la ecuación (105) queda escrita de la siguiente manera

$$|\Phi_{CISD}\rangle = c_0|\psi_0\rangle + \sum_{ar} c_a^r |\Psi_a^r\rangle + \sum_{\substack{a<b \\ r<s}} c_{ab}^{rs} |\Psi_{ab}^{rs}\rangle \quad (107)$$

En consecuencia de truncar la expresión obtenemos un método que no es consistente en tamaño; comparado en el método full CI; esto quiere decir que el valor de la energía para un sistema completo, compuesto de N elementos iguales, será diferente a la suma de las energías de cada sistema por separado.

2.11 Métodos configuracionales (MCSCF, CASSCF)

A pesar de que el método CISD obtiene la mayor parte de la energía de correlación en sistemas donde la función de referencia HF es útil, para sistemas con configuraciones electrónicas excitadas cercanas en su valor de la energía a la configuración fundamental la función HF no es buena para realizar el cálculo CI. Por ello se han desarrollado otros métodos como el método Multiconfiguracional de campo autoconsistente MCSCF por sus siglas en inglés, en el cual se hace una optimización de los coeficientes de la expansión y de los orbitales moleculares. Otro método utilizado con frecuencia es el método de Espacio Activo completo de campo autoconsistente CASSCF por sus siglas en inglés, en éste método se seleccionan ciertos orbitales y electrones activos, siendo estos los electrones de valencia por la importancia en sistemas químicos, y con esto construir la función multiconfiguracional con todas las configuraciones que se generen a partir de esta selección.

2.11.1 Método MCSCF.

Éste método parte de la idea en la cual el conjunto de orbitales moleculares para un cálculo CI no son los óptimos, y se pueda considerar una función de onda multideterminantal que contenga una pequeña fracción de configuraciones de estado.

Su característica más importante es que, además de minimizar la energía respecto a los coeficientes de expansión (c_i) de la combinación lineal de determinantes, se optimizan simultáneamente también los coeficientes ($c_{\mu j}$) que definen los orbitales moleculares respecto a una base determinada.

$$\Psi_{MCSCF} = \sum_i c_i \Psi_i \quad (108)$$

$$\chi_j = \sum_{\mu} c_{\mu j} \phi_{\mu} \quad (109)$$

donde Ψ_i representa un determinante de Slater $|\chi_1 \chi_2 \chi_3 \dots|$ y los orbitales χ_j se expresan en términos de un conjunto de funciones de base ϕ_{μ} .

Como cada determinante de Slater en la expansión multiconfiguracional está asociado a una configuración electrónica, los métodos multiconfiguracionales poseen de manera inherente flexibilidad para describir diferentes regiones de una superficie de energía potencial. Por la misma razón, son especialmente útiles en el caso de cercanía o degeneración de estados electrónicos. Así, su empleo permite incluir la correlación estática en la descripción de un sistema.

En la práctica, suelen emplearse funciones de configuración de estado (CSF, por sus siglas en inglés) para expresar las expansiones multiconfiguracionales de los diferentes estados electrónicos. Estas funciones son combinaciones lineales de determinantes de Slater que son funciones propias de los operadores de momento angular S^2 y S_z . El uso de este tipo de funciones evita la contaminación de espín que aparece comúnmente en estados multiconfiguracionales descritos con determinantes de Slater.

2.11.2 Método CASSCF.

El método CASSCF se basa en una división del espacio de configuraciones de la función de onda, de tal manera que los determinantes elegidos contengan todas las posibles excitaciones dentro del subespacio seleccionado partiendo del número total de orbitales.

El espacio orbital se divide en:

- Orbitales inactivos: Son aquellos orbitales que se encuentran doblemente ocupados en todas las configuraciones.
- Orbitales activos: Estos orbitales no tienen restricción en su ocupación, excepto las que hacen referencia al espín y a la simetría espacial. La elección de estos orbitales se basa en el conocimiento del sistema y el proceso que se lleva a cabo, en los sistemas químicos por lo regular se eligen aquellos orbitales de valencia debido a que estos son los que determinan la reactividad.
- Orbitales virtuales: Son los orbitales que se encuentran desocupados en todas las configuraciones.

La función de onda contendrá todas las funciones de configuración en donde los orbitales inactivos se mantendrán sin cambio alguno mediante su ocupación total, el resto de los electrones se va a distribuir en los orbitales activos de cualquier manera posible con la limitante de que sean consistentes en simetría, de espín y espacial y con esto poder expresar la función de onda como combinación lineal de todas las CFS's.

$$\Phi_{CASSCF} = \sum_i c_i |\Psi_i\rangle \quad (110)$$

Ésta expansión corresponde a un cálculo del tipo full CI, con la pequeña diferencia que se realiza sobre el espacio activo completo únicamente.

A partir de esto se lleva a cabo un cálculo MCSCF para optimizar los orbitales y los coeficientes de estos, al mismo tiempo que también se optimizan los coeficientes de la expansión.

La principal desventaja de los cálculos multiconfiguracionales radica en una selección adecuada del espacio activo, la cual depende de la molécula de estudio y el fenómeno que se está estudiando. Del mismo modo los métodos MCSCF incluyen solo una parte de la correlación dinámica.

2.12 Teoría de perturbaciones de Møller-Plesset.

Ésta teoría toma como punto de partida los resultados obtenidos del método HF o cálculos multiconfiguracionales, esta aproximación toma en cuenta la correlación dinámica, lo cual

resulta útil para los procesos donde no existen cambios sustanciales en la simetría de espín y en la correlación estática.

El método Møller-Plesset constituye un caso particular de la teoría de perturbaciones de Rayleigh- Schrödinger presentada con anterioridad.

El Hamiltoniano está expresado de la siguiente manera.

$$\hat{H} = \hat{H}^0 + \hat{H}' \quad (111)$$

Donde \hat{H}^0 es el Hamiltoniano de orden cero para el cual se conocen sus funciones y valores propios y \hat{H}' es el operador de perturbación.

En este caso el Hamiltoniano de orden cero será expresado como la suma de los operadores de fock (monoelectrónicos).

$$\hat{H}^0 = \sum_{j=1}^N \hat{f}(j) \quad (112)$$

Las funciones de orden cero serán los determinantes de Slater obtenidos de la aproximación de HF.

Como se menciona en el método de perturbaciones la corrección de segundo orden para la energía es:

$$E_0^2 = \sum_{m \neq 0} \frac{|\langle \psi_m^0 | \hat{H}' | \psi_0^0 \rangle|^2}{E_0^0 - E_m^0} \quad (113)$$

Los cálculos de MP2 son consistentes en tamaño comparados con los de CI. Esta expresión implica elementos de matriz del operador de perturbación entre el determinante de HF y los determinantes excitados, una observación importante es que el operador de perturbación es bielectrónico todos los elementos de matriz que implican excitaciones superiores a dos serán cero. Los elementos de matriz que corresponden a mono excitaciones de igual forma serán cero por el teorema de Brillouin, para la corrección a segundo orden solo contribuyen los determinantes diexcitados.

2.13 Métodos multireferenciales basados en la teoría de perturbaciones.

Estos métodos se caracterizan por llevar a cabo una corrección perturbativa a segundo orden a la energía obtenida de una función de tipo multiconfiguracional. Dado que la energía multiconfiguracional incluye la correlación estática, mediante la corrección perturbativa se pretende recuperar el máximo posible de la correlación dinámica. En este tipo de tratamientos perturbativos, las correcciones a la energía son escritas en términos de las funciones multiconfiguracionales, que en principio son de mejor calidad que las obtenidas de un cálculo Hartree-Fock. Esto es particularmente importante en sistemas en los que se espera que la correlación electrónica juegue un papel importante, como lo son aquellos constituidos por átomos de transición. Por la misma razón que en el caso de los métodos multiconfiguracionales, actualmente la aplicación de este tipo de métodos está restringida a sistemas de dimensiones pequeñas.

Capítulo 3

METODOLOGÍA

Para las dos interacciones investigadas, se calcularon a nivel MCSCF-MRMP2 perfiles energéticos que unen a los respectivos reactivos en su estado basal con los productos observados por espectroscopia de infrarrojo en condiciones de aislamiento matricial ($M-\eta^2$ -CCH₂, H-M-CCH, M-CCH₂), mediante dos reacciones sucesivas de los fragmentos radicales $\cdot MH + \cdot CCH$.

Los estados estacionarios fueron caracterizados a nivel CASSCF como mínimos energéticos o estados de transición mediante análisis de frecuencias.

Los átomos de carbono e hidrógeno fueron descritos utilizando las bases DEF2-TZVP desarrolladas por Weigend y Ahlrichs.[16][17][18] Para zirconio y rutenio se utilizaron las bases optimizadas por los mismos autores en conjunción con los pseudopotenciales que representan 28 electrones de las capas internas propuestos por Dolg y colaboradores.[19][20][21]

Todos los cálculos se realizaron utilizando el programa GAMESS (General Atomic and Molecular Electronic Structure System).[22]

RESULTADOS Y ANÁLISIS

Los resultados obtenidos para la reacción $Zr + C_2H_2$ se enlista a continuación en la tabla 1, las cuales presentan las energías asociadas a los puntos estacionarios y estados de transición con respecto a la energía de los reactivos para las distintas multiplicidades que presentan. Las estructuras relacionadas con cada punto estacionario se presentan en la figura 10.

a) Reacción $Zr + C_2H_2$.

| Estado | ${}^3Zr + C_2H_2$ | $Zr-\eta^2-C_2H_2$ (1a) | $Zr-C_2H_2$ (2a) | $TS_{1a/3a}$ | $H-Zr-CCH$ (3a) | $H-Zr\bullet + \bullet CCH$ |
|----------|-------------------|----------------------------|---------------------|--------------|--------------------|-----------------------------|
| 3Zr | 0 | -24.0 | No definido | 14.1 | -35.9 | -7.2 |
| 1Zr | 12.6 | No definido | -38.6 | -4.2 | -44.6 | -9.2 |

Tabla 1. Energías CASSCF-MRMP2 (kcal/mol) calculadas para los estados estacionarios y para los estados de transición para la interacción $Zr + C_2H_2$ (los valores son relativos al estado basal de los reactivos y se etiquetan de la siguiente manera 1a: Metalociclo $\eta^2-Zr-C_2H_2$, 2a: $Zr-C_2H_2$, y 3a: Inserción $H-Zr-CCH$).

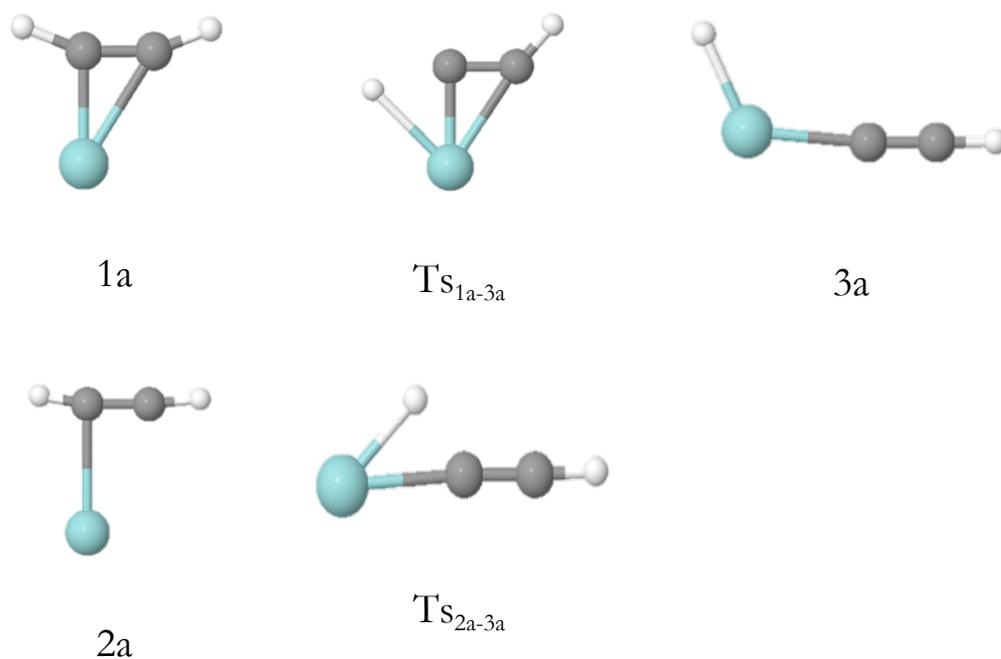


Figura 10. Estructuras asociadas a los estados estacionarios y estados de transición para la interacción $Zr + C_2H_2$ (1a: Metalociclo η^2 -Zr- C_2H_2 , 2a: Zr- C_2H_2 , y 3a: Inserción H-Zr-CCH. Azul: zirconio, Gris: carbono y Blanco: hidrógeno)

En la Figura 11 se muestran los perfiles energéticos obtenidos para los canales que emergen del estado basal triplete y el primer estado singulete de los reactivos $Zr + C_2H_2$ que conducen a los productos observados en condiciones de aislamiento matricial.[2] Los parámetros geométricos obtenidos para los estados estacionarios se presentan en la Tabla 2.

| Estructura | Estado | Ángulo H-Zr-C | Distancias de enlace | | |
|----------------------------------------------------|-----------------|---------------|----------------------|------|------|
| | | | H-Zr | Zr-C | C-C |
| η^2 -Zr-C ₂ H ₂ (1a) | ³ Zr | 110.8 | - | 2.0 | 1.30 |
| Zr-C ₂ H ₂ (2a) | ¹ Zr | 99.9 | - | 2.56 | 1.27 |
| H-Zr-CCH (3a) | ³ Zr | 120 | 1.86 | 2.20 | 1.22 |
| H-Zr-CCH (3a) | ¹ Zr | 130 | 1.85 | 2.15 | 1.23 |

Tabla 2. Parámetros geométricos para los estados estacionarios correspondientes a la interacción Zr + C₂H₂ (los ángulos se presentan en grados ° y las distancias en angstroms Å).

Para el canal triplete se detectó un mínimo energético que se encuentra 24 kcal/mol por debajo de la energía de los reactivos (Figura 11). Este estado estacionario puede vincularse al compuesto metalociclo η^2 -Zr-C₂H₂ (1a). La estabilidad del mismo parece estar relacionada a la interacción del átomo metálico con la nube π de la molécula orgánica, como lo refleja la elongación de la distancia C-C respecto a la molécula de acetileno aislada (1.20 Å).

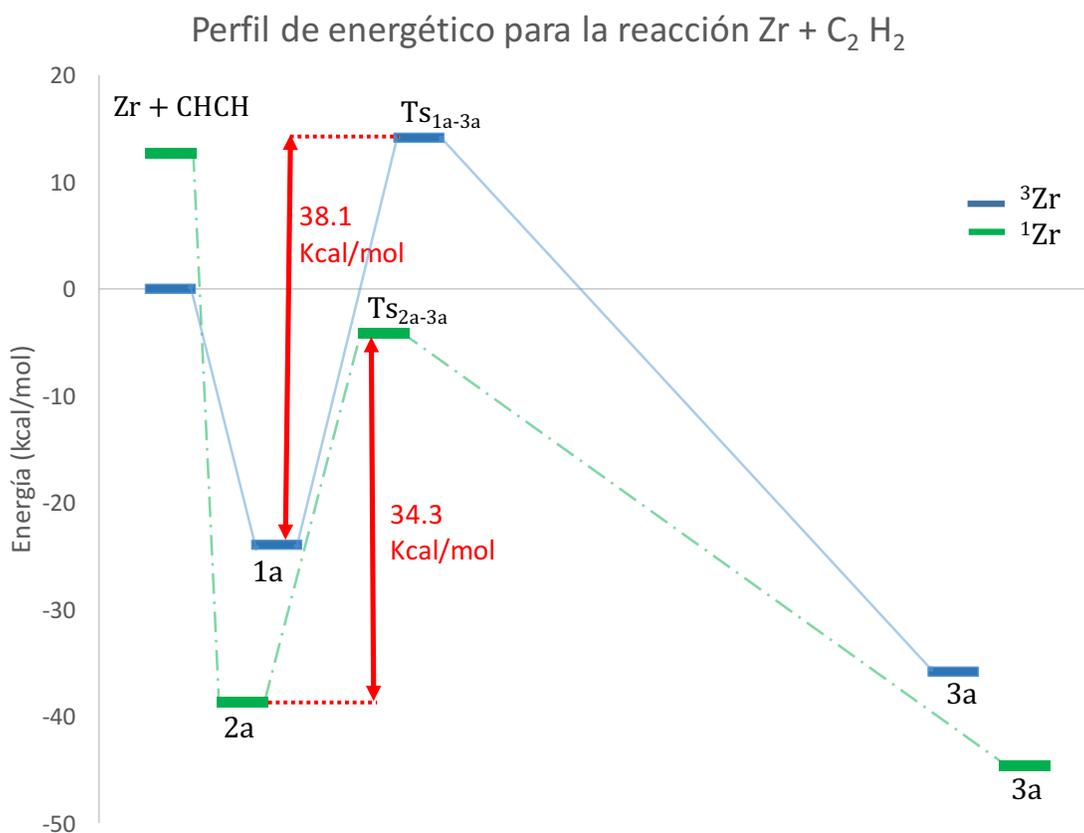


Figura 11. Perfiles energéticos para la interacción $Zr + C_2H_2$. Trayectorias que conducen al producto de inserción H-Zr-CCH (3a).

De acuerdo con el perfil mostrado en la Figura 11, la reacción a través del estado triplete debe vencer una barrera de 38.1 kcal/mol antes de alcanzar el producto de la adición oxidante H-Zr-CCH (3a), el cual se localiza 35.8 kcal/mol por debajo del estado basal de referencia. A pesar de la estabilidad del producto de inserción, la altura de la barrera energética entre las dos estructuras sugiere que la reacción en fase gas debiera terminar con la formación del metalociclo $\eta^2-Zr-C_2H_2$ (1a). El canal singulete sigue un comportamiento semejante, aunque en este caso el intermediario formado en la parte inicial de la reacción no forma un compuesto cíclico; en su lugar, el zirconio forma un enlace con uno de los átomos de carbono $Zr-C_2H_2$ (2a). Esta estructura es más estable que la correspondiente al metalociclo $\eta^2-Zr-C_2H_2$ (1a) del estado triplete. La barrera energética entre la especie $Zr-C_2H_2$ (2a) y el producto de inserción para el estado singulete es de 34.3 kcal/mol, por lo que tampoco se esperaría que la reacción progresara a través de este canal y alcanzara el producto de inserción (Figura 11).

Las conclusiones esbozadas anteriormente pudieran mantenerse para la reacción en asilamiento matricial, sobre todo al considerar las condiciones criogénicas a las cuales se llevan a cabo estos estudios. Sin embargo, los espectros de infrarrojo obtenidos por el grupo de Cho y Andrews [2] muestran la existencia de la especie insertada H-Zr-CCH (3a) dentro de la distribución de productos obtenidos para esta interacción.

De acuerdo con lo mencionado en las secciones anteriores, en el presente trabajo se propone un esquema de dos reacciones sucesivas que permite explicar la formación de la especie insertada H-Zr-CCH (3a) en condiciones de aislamiento matricial. La asíntota de los fragmentos radicales se localiza 7.2 kcal/mol por debajo de los reactivos por lo tanto la formación de los radicales es energéticamente posible debido a que la diferencia en energía entre el mínimo correspondiente del metalociclo triplete η^2 -Zr-C₂H (1a) y los fragmentos radicales es de 16.8 kcal/mol. La formación de la especie insertada H-Zr-CCH (3a) es más favorable vía este esquema que a través de un mecanismo de adición oxidante (Figura 12).

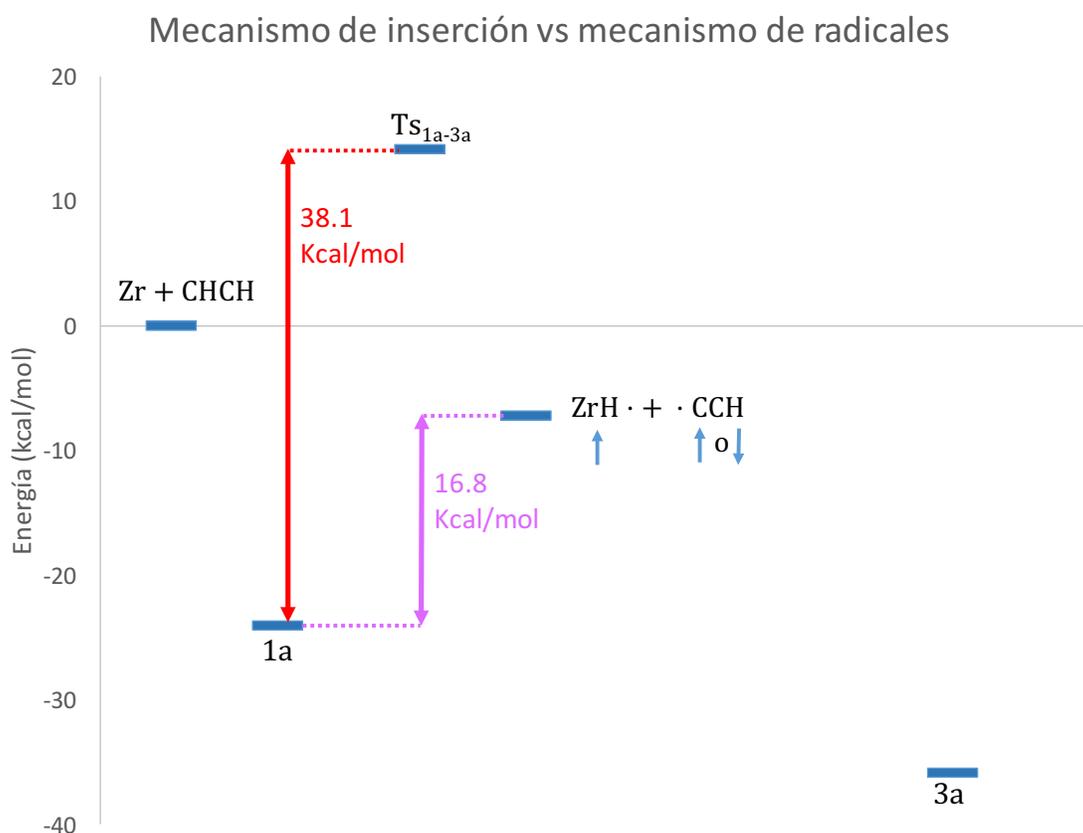


Figura 12. Comparación entre las barreras energéticas del mecanismo de adición oxidante (rojo) y el mecanismo de radicales libres (morado) para la interacción Zr + C₂H₂.

A continuación se muestra esquemáticamente el proceso propuesto.

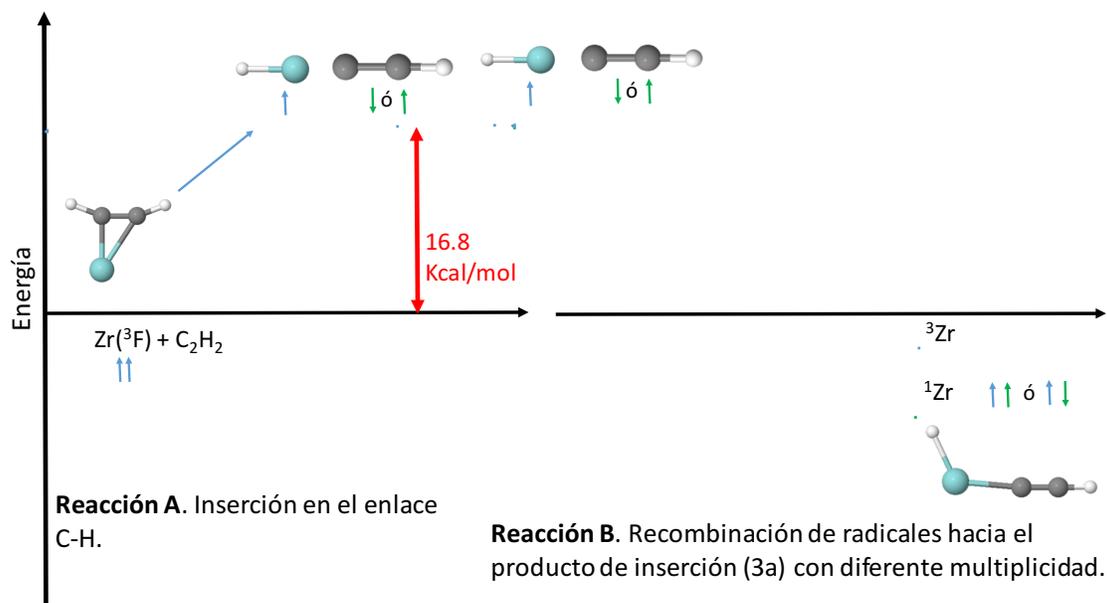


Figura 13. Mecanismo propuesto para la formación del producto de inserción H-Zr-CCH (3a) a partir del compuesto metalociclo η^2 -Zr-C₂H (1a). En la reacción A el parámetro modificado es el ángulo H-Zr-C y en la reacción B el parámetro modificado es la distancia Zr-C.

De acuerdo con la figura 13 la primera reacción sucede con los reactivos en su estado basal triplete los cuales forman el metalociclo η^2 -Zr-C₂H (1a). A partir de esta especie se forman los radicales ZrH· + ·CCH. Estos fragmentos permanecen atrapados en la matriz, por lo que pueden recombinarse en una segunda reacción para producir el compuesto insertado H-Zr-CCH (3a). La formación de las especies radicales a partir del mínimo energético del producto Zr-C₂H₂ (2a) singlete no es favorable debido a que la diferencia energética en este caso es de 31.3 kcal/mol (Figura 11). No obstante, dado que las asíntotas triplete y singlete de los fragmentos radicales HZr (↑) + CCH (↑ ó ↓), son diferentes sólo en el espín del fragmento no metálico y son degeneradas, la recombinación de los mismos puede ocurrir a través de los dos canales siendo el canal singlete el que conduce al producto insertado más estable (Figura 11).

Los resultados obtenidos para la reacción $\text{Ru} + \text{C}_2\text{H}_2$ se enlista a continuación en la tabla 3, las cuales presentan las energías asociadas a los puntos estacionarios y estados de transición con respecto a la energía de los reactivos para las distintas multiplicidades que presentan. Las estructuras relacionadas con cada punto estacionario se presentan en la figura 14.

b) Reacción $\text{Ru} + \text{C}_2\text{H}_2$

| Estado | ${}^5\text{Ru} + \text{C}_2\text{H}_2$ | $\text{Ru}-\eta^2-\text{C}_2\text{H}_2$ (1b) | $\text{TS}_{1b/2b}$ | H-Ru-CCH (2b) | $\text{TS}_{2b/3b}$ | Ru-CCH_2 (3b) | $\text{RuH}\cdot + \text{CCH}\cdot$ |
|-----------------|----------------------------------------|-------------------------------------------------|---------------------|---------------------------|---------------------|---------------------------|-------------------------------------|
| ${}^5\text{Ru}$ | 0 | -39.9 | -1.9 | -34.8 | No definido | -23.2 | -26.8 |
| ${}^3\text{Ru}$ | 19.3 | -62.6 | No definido | -34.0 | -18.3 | -51.3 | No definido |

Tabla 3. Energías CASSCF-MRMP2 (kcal/mol) calculadas para los estados estacionarios y para los estados de transición para la interacción $\text{Ru} + \text{C}_2\text{H}_2$ (los valores son relativos al estado basal de los reactivos y se etiquetan de la siguiente manera 1b: Metalociclo $\eta^2\text{-Ru-C}_2\text{H}_2$, 2b: Inserción H-Ru-CCH , y 3b: Vinilideno Ru-CCH_2).

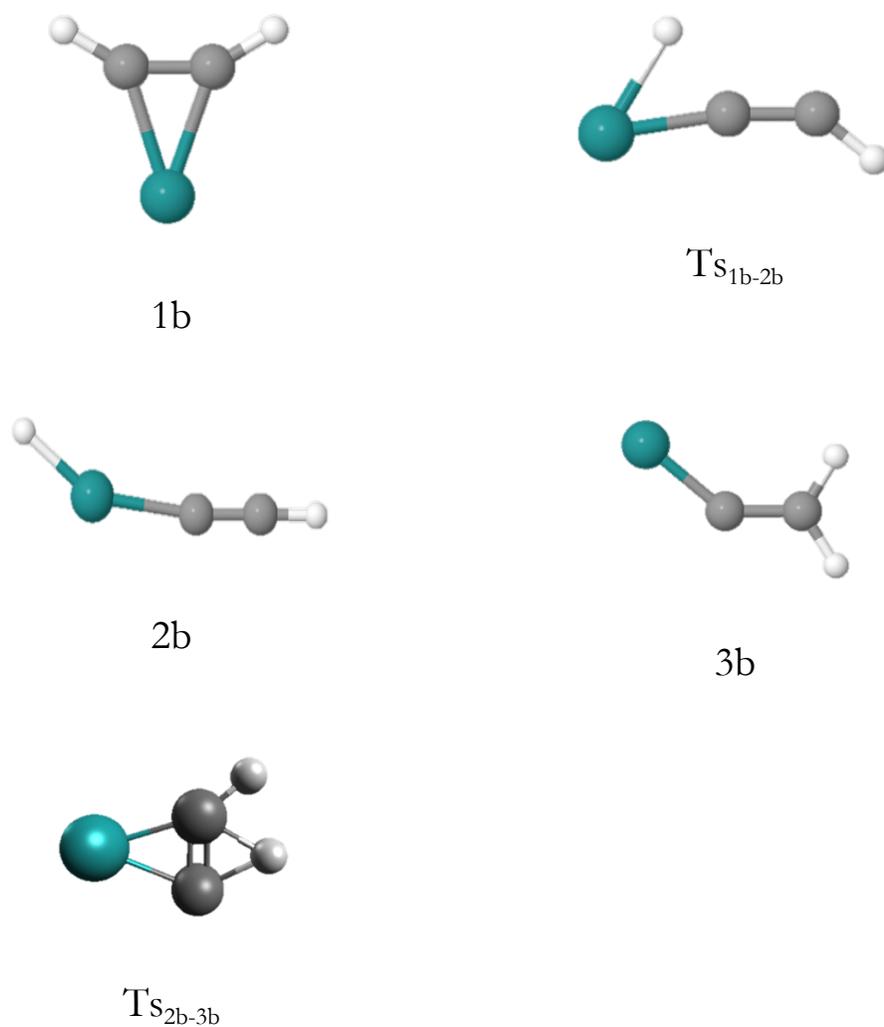


Figura 14. Estructuras asociadas a los estados estacionarios y estados de transición para la interacción Ru + C₂H₂ (1b: Metalociclo η^2 -Ru-C₂H₂, 2b: Inserción H-Ru-CCH Zr-C₂H₂, y 3b: Vinilideno Ru-CCH₂. Verde: rutenio, Gris: carbono y Blanco: hidrógeno)

En la Figura 15 se muestran los perfiles energéticos obtenidos para la interacción Ru + C₂H₂ que provienen del estado basal y primer estado excitado de los reactivos los cuales conducen a los productos observados en condiciones de aislamiento matricial.[1] Los parámetros geométricos se presentan en la tabla 4.

| Estructura | Estado | Ángulo H-Ru-C | Distancias de enlace | | |
|----------------------------------------------------|-----------------|---------------|----------------------|------|------|
| | | | H-Ru | Ru-C | C-C |
| η^2 -Ru-C ₂ H ₂ (1b) | ⁵ Ru | 137.9 | - | 2.02 | 1.28 |
| η^2 -Ru-C ₂ H ₂ (1b) | ³ Ru | 145.5 | - | 1.96 | 1.30 |
| H-Ru-CCH (2b) | ⁵ Ru | 150 | 1.65 | 2.01 | 1.22 |
| H-Ru-CCH (2b) | ³ Ru | 94.4 | 1.59 | 1.88 | 1.23 |
| Ru-CCH ₂ (3b) | ⁵ Ru | - | - | 1.77 | 1.31 |
| Ru-CCH ₂ (3b) | ³ Ru | - | - | 1.77 | 1.31 |

Tabla 4. Parámetros geométricos para los estados estacionarios correspondientes a la interacción Ru + C₂H₂ (los ángulos se presentan en grados ° y las distancias en angstroms Å).

Al igual que para la reacción anterior, la reacción de rutenio con acetileno a partir del estado basal quintuplete de los reactivos Ru(⁵F) + C₂H₂ lleva a la formación de un compuesto metalociclo estable η^2 -Ru-C₂H₂ (⁵1b) el cual se localiza 39.9 kcal/mol por debajo de los reactivos. La barrera energética para la trayectoria asociada a la adición oxidante del enlace C-H del acetileno al centro metálico es de 38.0 kcal/mol (Figura 15).

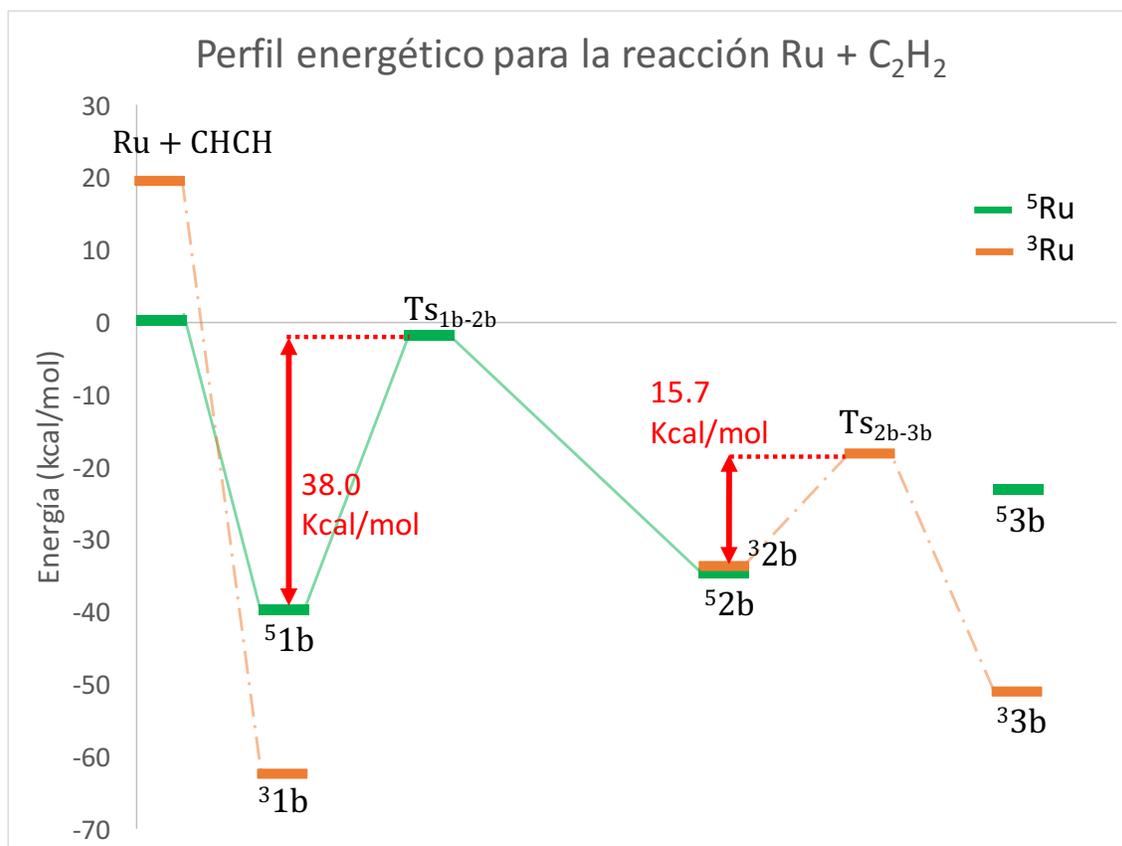


Figura 15. Perfiles energéticos para la interacción Ru + C₂H₂. Trayectorias que conducen al producto de inserción H-Ru-CCH (2a) y el producto vinilideno RuCCH₂ (3b).

Esta misma interacción a través del canal triplete conduce a un compuesto metalociclo mucho más estable η^2 -Ru-C₂H₂ (³1b). El mínimo energético asociado con esta estructura se localiza a 62.6 kcal/mol por debajo del estado basal de referencia (Figura 15). La barrera energética calculada por Wang y colaboradores para la inserción del centro metálico en el enlace C-H de la molécula orgánica es de 41.2 kcal/mol (Figura 8)[1]. Así, con base en estos resultados se esperaría que la reacción termine con la formación del compuesto metalocíclico. Sin embargo, para esta reacción se detectan, además de este compuesto, el correspondiente a la inserción del centro metálico, H-Ru-CCH (2b), y el compuesto vinilideno RuCCH₂ (3b).

Como se mencionó en la sección de antecedentes, Wang y colaboradores propusieron un perfil energético para esta reacción que conduce del compuesto ciclado η^2 -Ru-C₂H₂ (1b) a los productos de inserción H-Ru-CCH (2b) y vinilideno RuCCH₂ (3b) a través de un canal triplete (ver Figura 8)[1]. Esta descripción presenta el inconveniente de que no contempla el hecho de que la reacción parte del estado basal quintuplete de los reactivos, que se espera sea el estado reactivo en condiciones criogénicas. Asimismo, las barreras energéticas calculadas para las diferentes etapas son considerables (41.2 kcal/mol para el producto de inserción H-Ru-CCH (2b) y 47.8 kcal/mol para el producto vinilideno RuCCH₂(3b)), por lo que sería poco probable que la reacción a través del canal triplete propuesto por estos autores alcanzara el producto de inserción H-Ru-CCH (2b) y el compuesto vinilideno RuCCH₂ (3b). Cabe mencionar que, de acuerdo con los espectros de infrarrojo obtenidos en condiciones de aislamiento matricial, los tres compuestos (metalociclo η^2 -Ru-C₂H₂ (1b), inserción H-Ru-CCH (2b), y vinilideno RuCCH₂ (3b)). aparecen desde la etapa inicial de condensación, antes de las etapas de tratamiento térmico (annealing) y fotólisis, en las cuales se suministra energía al sistema por incremento de la temperatura de la matriz o por radiación, respectivamente.[1] Esto sugiere que debe existir una vía energéticamente accesible, que conduce del estado basal quintuplete de los reactivos a los tres productos observados experimentalmente.

Del mismo modo que la reacción anterior se propone una vía alterna a través de una reacción radicales libres debido a que la asíntota quintuplete de los fragmentos Ru-H· + ·CCH se localiza a 13.1 kcal/mol por encima del mínimo correspondiente al metalociclo quintuplete η^2 -Ru-C₂H₂ ($\overset{\circ}{1}b$). La formación de la especie insertada H-Ru-CCH ($\overset{\circ}{2}b$) de acuerdo con el esquema propuesto es más favorable que siguiendo la trayectoria correspondiente a la adición oxidante del enlace CH en el centro metálico (Figura 16). Como se muestra en la Figura 15, la energía de las estructuras de inserción H-Ru-CCH (2b) correspondientes a los estados de espín quintuplete y triplete es semejante.

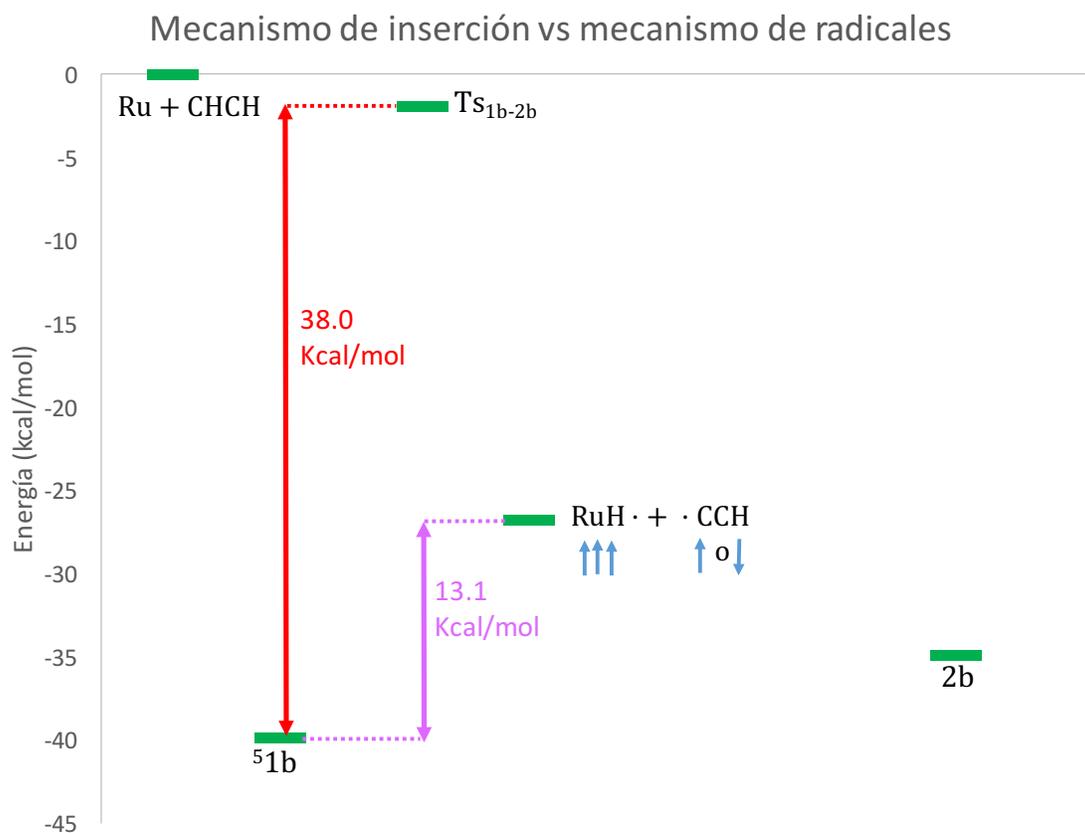


Figura 16. Comparación entre las barreras energéticas del mecanismo de adición oxidante (rojo) y el mecanismo de radicales libres (morado) para la interacción $\text{Ru} + \text{C}_2\text{H}_2$.

En la Figura 17 se presenta un esquema que contempla dos reacciones secuenciales de radicales libres. En la primera de ellas, los reactivos en su estado basal forman el compuesto ciclado $\eta^2\text{-Ru-C}_2\text{H}_2$ (1b), a partir del cual se forman los fragmentos radicales $\text{Ru-H}\cdot + \cdot\text{CCH}$. Se propone que estos radicales pueden recombinarse en una segunda reacción para formar el compuesto insertado H-Ru-CCH (2b).

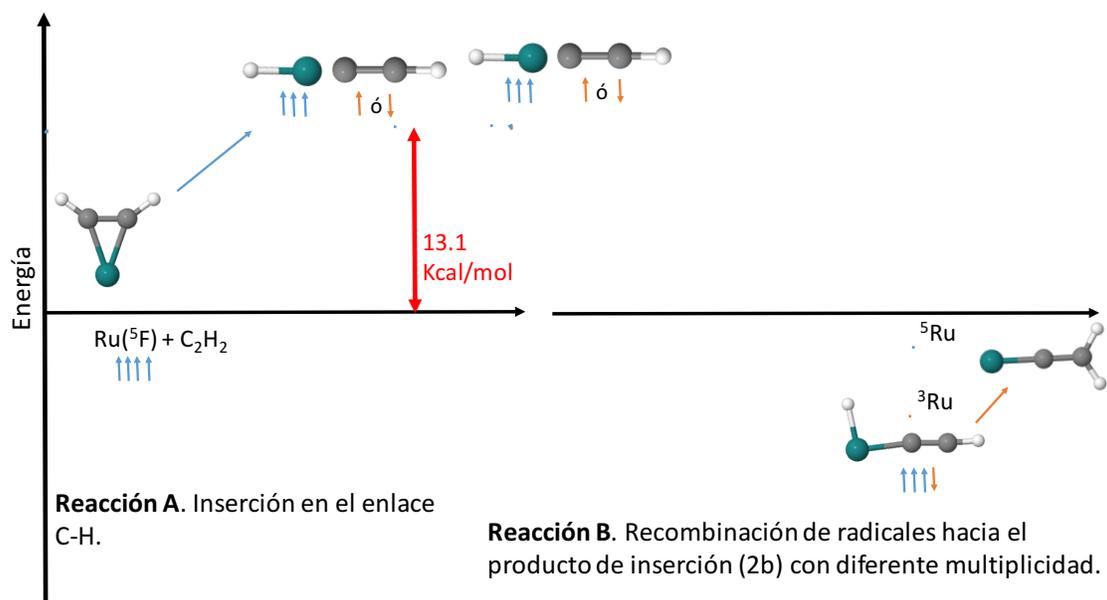


Figura 17. Proceso propuesto para la formación del producto de inserción H-Ru-CCH (2b) a partir del compuesto metalociclo η^2 -Ru-C₂H (1b). En la reacción A el parámetro modificado es el ángulo H-Ru-C y en la reacción B el parámetro modificado es la distancia Ru-C.

De manera similar a la reacción anterior, debido a la degeneración de las asíntotas quintuplete y triplete que sólo difieren en el espín del fragmento no metálico, Ru-H($\uparrow\uparrow\uparrow$) + CCH(\uparrow) y Ru-H($\uparrow\uparrow\uparrow$) + CCH(\downarrow), la reacción de recombinación puede ocurrir a través de canales pertenecientes a ambas multiplicidades de espín.

Así, el esquema de dos reacciones sucesivas de las especies Ru-H· + ·CCH permite explicar la formación de los tres productos observados experimentalmente (metalociclo η^2 -Ru-C₂H₂ (1b), inserción H-Ru-CCH (2b), y vinilideno RuCCH₂ (3b)). en condiciones de asilamiento matricial, a partir del estado basal quintuplete de los reactivos, como sería de esperar en estas condiciones (la alta estabilidad predicha para el metalociclo triplete, -62.6 kcal/mol, hace poco probable su participación en el proceso de formación de especies radicales).

En la etapa final de la reacción, la migración del átomo de hidrógeno unido al rutenio hacia el segundo átomo de carbono (el que no forma parte del enlace CH activado por el metal) conduce al complejo vinilideno RuCCH₂ (3b).

El canal triplete conduce a la estructura más estable de este compuesto después de vencer una barrera energética de sólo 15.7 kcal/mol (Figura 18). Aunque el compuesto vinilideno quintuplete también es estable, no se detectó el estado de transición que separa al producto insertado del vinilideno.

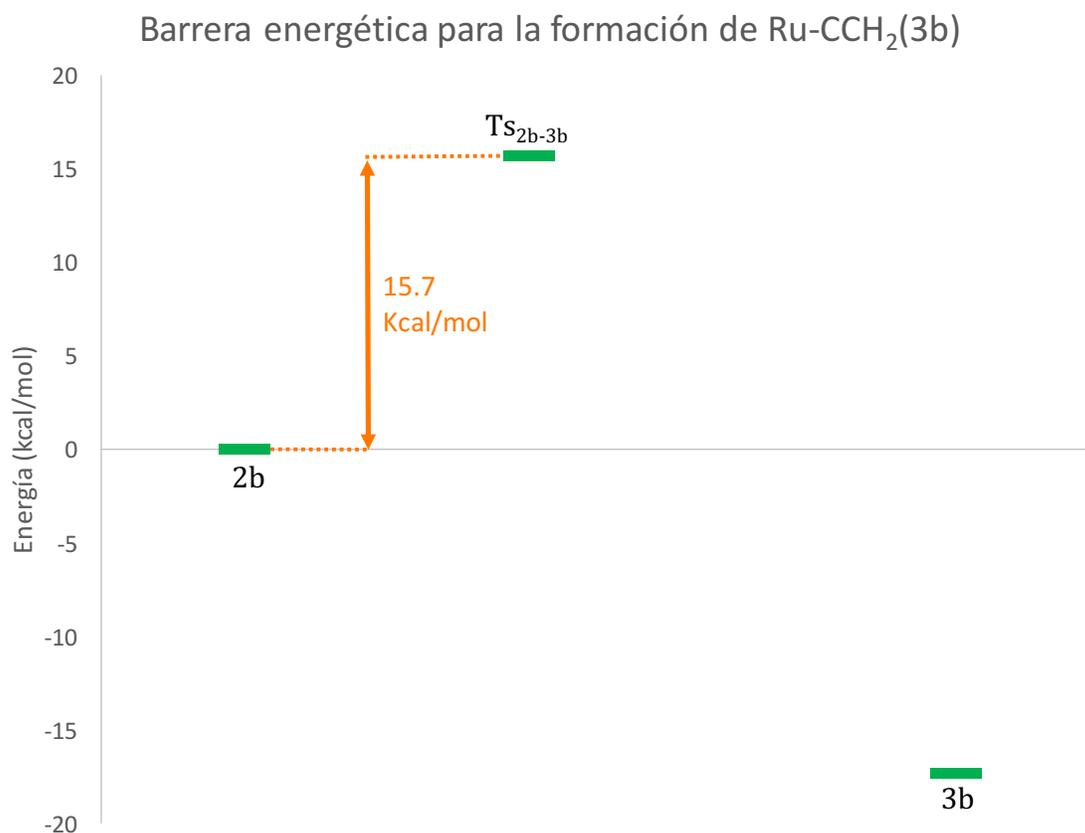


Figura 18. Barrera energética para la formación del vinilideno RuCCH₂ (3b) en la etapa final de la reacción a partir del producto de inserción H-Ru-CCH (2b) con multiplicidad triplete.

Mediante este esquema se considera, aunque sea sólo implícitamente, el papel que juega el medio de confinamiento, en este caso la matriz, al considerar que puede ocurrir una segunda reacción que conduce a la recombinación de las especies radicales. El confinamiento debe favorecer que se lleve a cabo esta reacción y, por tanto, la aparición del producto de inserción H-Ru-CCH (2b) y del vinilideno RuCCH₂ (3b).

Capítulo 5

CONCLUSIONES

De acuerdo con el objetivo planteado al inicio del presente trabajo se exponen las siguientes conclusiones.

- El estudio realizado para las interacciones $M + C_2H_2$ ($M=Zr, Ru$) sugiere que las mismas pueden obedecer un esquema de dos reacciones sucesivas de radicales libres. La primera reacción conduce a la formación de los radicales $M-H\cdot + \cdot CCH$ ($M= Zr$ y Ru) y la segunda a la recombinación de los mismos para formar los productos observados experimentalmente. Este esquema permite explicar la diferencia entre la multiplicidad de espín de los reactivos respecto a la asignada a los productos detectados bajo estas condiciones.
- Los perfiles de reacción obtenidos para estas investigaciones son consistentes con las determinaciones experimentales. De acuerdo con los mismos, se forma inicialmente en ambos casos un intermediario metalociclo $\eta^2-M-C_2H_2$ ($M= Zr, Ru$), a partir del cual se alcanzan las especies radicales $M-H\cdot + \cdot CCH$ ($M= Zr, Ru$). En una segunda reacción, la recombinación de los fragmentos radicales conduce al producto de inserción $H-M-C_2H$ ($M= Zr, Ru$). Mientras que la reacción de zirconio termina en esta etapa, la reacción con rutenio prosigue por migración beta del átomo de hidrógeno unido al metal hasta la formación del compuesto vinilideno $Ru-C_2H_2$ (3b).

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Q. Wang, X. Wang, and L. Andrews, "The HRuCCH, RuCCH₂, and Ru- η^2 -C₂H₂ Molecules: Infrared Spectra and Density Functional Calculations," *J. Phys. Chem. A*, vol. 115, no. 44, pp. 12194–12200, 2011.
- [2] H. G. Cho, G. P. Kushto, L. Andrews, and C. W. Bauschlicher Jr., "Infrared spectra of HCC-MH and M- η^2 -(C₂H₂) from reactions of laser-ablated group- 4 transition-metal atoms with acetylene," *J Phys Chem A*, vol. 112, no. 28, pp. 6295–6304, 2008.
- [3] C. Bruneau and P. H. Dixneuf, "Metal Vinylidenes in Catalysis," *Acc. Chem. Res.*, vol. 32, no. 4, pp. 311–323, 1999.
- [4] B. M. Trost and A. McClory, "Metal Vinylidenes as Catalytic Species in Organic Reactions," *Chem. - An Asian J.*, vol. 3, no. 2, pp. 164–194, 2008.
- [5] J. G. Hernandez, A. R. Silva, P. Thangarasu, R. H. Najera, A. D. Moreno, M. T. O. Ledesma, J. Cruz-Borbolla, N. Singh., "Theoretical and experimental studies of phenol oxidation by ruthenium complex with N,N,N-tris(benzimidazol-2-yl-methyl)amine," *J. Mol. Model.*, vol. 21, no. 9, p. 224, 2015.
- [6] E. Bustelo, J. J. Carbó, A. Lledós, K. Mereiter, M. C. Puerta, and P. Valerga, "First x-ray characterization and theoretical study of π -alkyne, alkynyl-hydride, and vinylidene isomers for the same transition metal fragment [Cp*Ru(PEt₃)₂]⁺," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 125, no. 11, pp. 3311–3321, 2003.
- [7] Y. Wakatsuki, N. Koga, H. Yamazaki, and K. Morokuma, "Acetylene π -Coordination, Slippage to σ -Coordination, and 1,2-Hydrogen Migration Taking Place on a Transition Metal. The case of a Ru(II) Complex as Studied by Experiment and ab Initio Molecular Orbital Simulations," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 116, no. 18, pp. 8105–8111, 1994.
- [8] M. C. Puerta and P. Valerga, "Ruthenium and osmium vinylidene complexes and some related compounds," *Coord. Chem. Rev.*, vol. 193–195, pp. 977–1025, 1999.
- [9] J. M. Lynam, C. E. Welby, and A. C. Whitwood, "Exploitation of a Chemically Non-innocent Acetate Ligand in the Synthesis and Reactivity of Ruthenium Vinylidene Complexes," *Organometallics*, vol. 28, no. 5, pp. 1320–1328, 2009.
- [10] R. Stegmann and G. Frenking, "Mechanism of the Acetylene-Vinylidene Rearrangement in the Coordination Sphere of a Transition Metal 1," *Organometallics*, vol. 17, no. 8, pp. 2089–2095, 1998.

- [11] Y. Wakatsuki, "Mechanistic aspects regarding the formation of metal vinylidenes from alkynes and related reactions," *J. Organomet. Chem.*, vol. 689, no. 24 SPEC. ISS., pp. 4092–4109, 2004.
- [12] I. R. Dunkin, *Matrix-Isolation Techniques A Practical Approach*, Oxford Uni. Oxford, 1998.
- [13] T. Bally, *Matrix Isolation*. Fribourg: John Wiley & Sons, Inc., 2004.
- [14] H. Thümmel, M. Perić, S. D. Peyerimhoff, and R. J. Buenker, "Ab initio calculation of the potential surfaces for low-lying valence electronic states of the C₂H radical," *Z. Phys. D Atoms, Mol. Clust.*, vol. 13, no. 4, pp. 307–316, 1989.
- [15] B.-Y. Tang, M.-D. Chen, K.-L. Han, and J. Z. H. Zhang, "Time-dependent quantum wave packet study of the C+CH reaction," *J. Chem. Phys.*, vol. 115, no. 2, pp. 731–738, 2001.
- [16] F. Weigend and R. Ahlrichs, "Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 7, no. 18, p. 3297, 2005.
- [17] D. Feller, "The role of databases in support of computational chemistry calculations," *J. Comput. Chem.*, vol. 17, no. 13, pp. 1571–1586, 1996.
- [18] K. L. Schuchardt, B. T. Didier, T. Elsethagen, L. Sun, V. Gurumoorti, J. Chase, J. Li, T. L. Windus., "Basis Set Exchange: A Community Database for Computational Sciences," *J. Chem. Inf. Model.*, vol. 47, no. 3, pp. 1045–1052, 2007.
- [19] M. Kaupp, P. v. R. Schleyer, H. Stoll, and H. Preuss, "Pseudopotential approaches to Ca, Sr, and Ba hydrides. Why are some alkaline earth MX₂ compounds bent?," *J. Chem. Phys.*, vol. 94, no. 2, p. 1360, 1991.
- [20] M. Dolg, H. Stoll, A. Savin, and H. Preuss, "Energy-adjusted pseudopotentials for the rare earth elements," *Theor. Chim. Acta*, vol. 75, no. 3, pp. 173–194, 1989.
- [21] D. Andrae, U. Haussermann, M. Dolg, H. Stoll, and H. Preuss, "Energy-adjusted ab initio pseudopotentials for the second and third row transition elements," *Theor. Chim. Acta*, vol. 77, no. 2, pp. 123–141, 1990.
- [22] M. W. Schmidt, K. K. Baldridge, J. A. Boatz, S. T. Elbert, M. S. Gordon, J. A. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K. A. Nguyen, S. Su, T. L. Windus, M. Dupuis, J. A. Montgomery., "General atomic and molecular electronic structure system," *J. Comput. Chem.*, vol. 14, no. 11, pp. 1347–1363, 1993.
- [23] A. E. Torres, G. Castro, R. Pablo-Pedro, and F. Colmenares, "A two-step reaction scheme leading to singlet carbene species that can be detected under matrix conditions

- for the reaction of Zr(3F) with either CH₃F or CH₃CN,” *J. Comput. Chem.*, vol. 35, no. 11, pp. 883–890, 2014.
- [24] A. E. Torres, O. Méndez, and F. Colmenares, “Two-step radical reactions that switch low multiplicity channels leading to the carbene and carbyne species detected for Ru(5F) + CH_{4-n}F_n (n = 2–4) interactions under matrix isolation conditions,” *RSC Adv.*, vol. 3, no. 29, p. 11607, 2013.
- [25] T. Sato and K. L. Ishikawa, “Time-dependent multiconfiguration self-consistent-field method based on the occupation-restricted multiple-active-space model for multielectron dynamics in intense laser fields,” *Phys. Rev. A*, vol. 91, no. 2, p. 23417, 2015.
- [26] A. Szabo and N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*. Mineola, New York: Dover Publications, INC., 1989.
- [27] I. N. Levine, *Química Cuántica*, 5^a. Madrid: Pearson Educación.
- [28] C. Cramer, *Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models*, 2^a. Minnesota: Wiley.
- [29] F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*, 2^a. Odense: Wiley.
- [30] R. McWeeny, *Methods of Molecular Quantum Mechanics*, 2^a. Pisa: Academic Press, 1992.
- [31] T. Helgaker, P. Jorgensen, and J. Olsen, *Molecular Electronic-Structure Theory*. Oslo: Wiley, 2002.

