



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO**

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN
CIENCIAS QUÍMICAS**

**DESCRIPCIÓN DE INTERACCIONES PROHIBIDAS POR ESPÍN
EN TÉRMINOS DE REACCIONES SUCESIVAS DE ESPECIES
RADICALES**

**TESIS
PARA OPTAR POR EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS**

**PRESENTA
Q. ALEJANDRO AVILÉS SÁNCHEZ**

**TUTOR
DR. FERNANDO COLMENARES LANDÍN**

**DEPARTAMENTO DE FÍSICA Y QUÍMICA TEÓRICA
FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM**



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.



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO**

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN
CIENCIAS QUÍMICAS**

TEMA DE TESIS
DESCRIPCIÓN DE INTERACCIONES PROHIBIDAS POR ESPÍN
EN TÉRMINOS DE REACCIONES SUCESIVAS DE ESPECIES
RADICALES

TESIS
PARA OPTAR POR EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA
Q. ALEJANDRO AVILÉS SÁNCHEZ



CDMX DICIEMBRE 2017

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

Presidente Dr. Luis Emilio Orgaz Baqué Facultad de Química, UNAM

Vocal Dr. Carlos Amador Bedolla Facultad de Química, UNAM

Vocal Dr. Juan Raúl Álvarez Idaboy Facultad de Química, UNAM

Vocal Dr. Tomás Rocha Rinza Instituto de Química, UNAM

Secretario Dr. Jorge Martín del Campo Ramírez Facultad de Química, UNAM

Este proyecto se llevó a cabo en el Departamento de Física y Química Teórica de la Facultad de Química, UNAM, bajo la supervisión del Dr. Fernando Colmenares Landín.

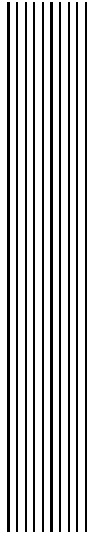
AGRADECIMIENTOS

Agradezco profundamente al Posgrado en Ciencias Químicas UNAM por impulsar mi desarrollo profesional al permitirme formar parte de este programa y brindarme una experiencia académica memorable.

También agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por su apoyo financiero durante estos dos años a través de la beca nacional con número de becario: 595662. Y a DGTIC-UNAM por facilitarme el uso de recursos de supercómputo.

Asimismo, deseo manifestar mi sincero agradecimiento a mi asesor, el *Dr. Fernando Colmenares Landín* por su excelente dirección al frente de este proyecto y por sus contribuciones llenas de entusiasmo y dedicación a pesar de la distancia. Desde que empecé a trabajar en su grupo de investigación, él ha sido una fuente permanente de inspiración y motivación no solamente en el ámbito académico sino también en el personal. En los momentos más álgidos al desarrollar este proyecto, él me dio apoyo moral y la libertad necesaria para seguir adelante. Sin duda, el Dr. Colmenares es un ejemplo de excelencia como investigador, mentor, instructor y modelo a seguir.

Me gustaría agradecer a los miembros de mi jurado por todas sus ideas y comentarios que han sido absolutamente invaluable para mejorar la calidad de este proyecto y enriquecer la discusión del mismo.



“Todo nuestro problema reside en cometer los errores con la mayor rapidez posible”.
John Archibald Wheeler

A la memoria y dulce recuerdo de mi madre Rosa Linda



Índice general

| | |
|--|-----------|
| 1. Introducción | 7 |
| 1.1. Acoplamiento Espín-Órbita y Cruces entre Sistemas en Moléculas | 8 |
| 1.1.1. Acoplamiento Espín-Órbita | 9 |
| 1.2. Reacciones Permitidas y Prohibidas por Espín | 10 |
| 1.3. Motivación | 12 |
| 1.4. Objetivo | 12 |
| 2. Antecedentes | 14 |
| 2.1. Reacción $\text{CH} + \text{N}_2 \rightarrow \text{HCN} + \text{N}$ | 14 |
| 2.1.1. La Combustión y las Preocupaciones Ambientales | 14 |
| 2.1.2. La Reacción $\text{CH} + \text{N}_2 \rightarrow \text{HCN} + \text{N}$ y su Papel Clave en Química de Combustión | 16 |
| 2.1.3. Evidencia Experimental sobre la Transformación $\text{CH} + \text{N}_2 \rightarrow \text{HCN} + \text{N}$ | 17 |
| 2.1.4. Estudios Teóricos Previos de la Reacción Prohibida por Espín $\text{CH} + \text{N}_2 \rightarrow \text{HCN} + \text{N}$ | 19 |
| 2.2. La Reacción de Predisociación del N_2O | 20 |
| 2.2.1. Aspectos Experimentales | 20 |
| 2.2.2. Estudios Teóricos Previos | 22 |
| 3. Descripción del Proyecto de Tesis | 24 |

| | | |
|-----------|--|-----------|
| 3.0.1. | Primera Parte: Estudio Teórico de la Reacción $\text{CH} + \text{N}_2 \rightarrow \text{HCN} + \text{N}$ | 24 |
| 3.0.2. | Segunda Parte: Estudio Teórico Ab Initio de la Reacción $\text{N}_2 + \text{O} (^3\text{P}) \rightarrow \text{N}_2\text{O}$ | 25 |
| 4. | Marco Teórico | 27 |
| 4.1. | El Concepto de Superficie de Energía Potencial | 27 |
| 4.2. | Teoría Multiconfiguracional SCF | 31 |
| 4.3. | Método Clásico MC-SCF | 32 |
| 4.4. | Método Unitario MC-SCF | 34 |
| 4.4.1. | Transformaciones Orbitales y Operadores Exponenciales | 36 |
| 4.4.2. | Determinantes de Slater y Funciones de Estado Adaptadas por Espín | 38 |
| 4.4.3. | El Gradiente de la Energía y la Matriz Hessiana MC-SCF | 39 |
| 4.5. | Selección del Espacio de Configuraciones, el Método CASSCF | 41 |
| 4.6. | Teoría de Perturbaciones Multireferencial MC-QDPT a Segundo Orden | 46 |
| 5. | Métodos y Detalles Computacionales | 48 |
| 5.1. | Aspectos Generales | 48 |
| 5.2. | Exploración de las Superficies de Energía Potencial de las Interacciones Investigadas | 49 |
| 5.2.1. | Reacción $\text{CH} + \text{N}_2 \rightarrow \text{HCN} + \text{N}$ | 49 |
| 5.2.2. | Reacción 1A: Formación de Radicales Libres $\text{NCN} (^3\Sigma_g^-) + \text{H} (^2\text{S}_{1/2})$ | 49 |
| 5.2.3. | Reacción 1B: Recombinación de Radicales Libres $\text{NCN} (^3\Sigma_g^-) + \text{H} (^2\text{S}_{1/2})$ | 50 |
| 5.3. | Segunda Parte: Reacción $\text{N}_2 + \text{O} (^3\text{P}) \rightarrow \text{N}_2\text{O}$ | 50 |
| 5.3.1. | Reacción 2C: $\text{NO} [\uparrow (^2\Pi)] + \text{NO} [\uparrow (^2\Pi)] \rightarrow \text{ON} - \text{NO} (\uparrow\uparrow)$ | 50 |
| 5.3.2. | Reacción 2D: $\text{ON} - \text{NO} (\uparrow\uparrow) \rightarrow \text{N}_2\text{O} (^1\Sigma^+) + \text{O} [\uparrow\uparrow (^3\text{P})]$ | 51 |
| 6. | Resultados y Discusión | 52 |
| 6.1. | Primera Parte: Estudio Teórico de la Reacción $\text{CH} + \text{N}_2 \rightarrow \text{HCN} + \text{N}$ | 52 |
| 6.1.1. | Reacción 1A: Formación de Radicales Libres $\text{NCN} (^3\Sigma_g^-) + \text{H} (^2\text{S}_{1/2})$ | 52 |
| 6.1.2. | Reacción 1B: Recombinación de Radicales Libres $\text{NCN} (^3\Sigma_g^-) + \text{H} (^2\text{S}_{1/2})$ | 57 |

| | | |
|-----------|--|-----------|
| 6.1.3. | ¿Es realmente nuestro esquema un modelo permitido por espín? . . . | 61 |
| 6.1.4. | El esquema secuencial de dos reacciones radicalarias frente al esquema de reacción prohibido por espín en el modelado de CH + N ₂ | 62 |
| 6.2. | Segunda Parte: Estudio Teórico de la Reacción N ₂ + O (³ P) → N ₂ O | 64 |
| 6.2.1. | Reacción 2C: NO [↑ (² Π)] + NO [↑ (² Π)] → ON – NO (↑↑) | 68 |
| 6.2.2. | Reacción 2D: ON – NO (↑↑) + M → N ₂ O (¹ Σ ⁺) + O [↑↑ (³ P)] + M | 71 |
| 7. | Conclusiones | 74 |
| 7.1. | Perspectivas | 74 |
| A. | Correlación Electrónica | 75 |
| A.1. | Energía de Correlación | 76 |
| A.2. | Correlación Dinámica y Estática | 76 |
| B. | Segunda Cuantización | 78 |
| B.1. | El Espacio de Fock | 78 |
| B.2. | La Creación y Aniquilación de Electrones | 79 |
| B.3. | Operadores en Segunda Cuantización | 81 |
| B.3.1. | Operadores Monoelectrónicos | 81 |
| B.3.2. | Operadores Bielectrónicos | 82 |



Resumen

Se realizó un estudio teórico a nivel MC-QDPT/Def2TZVP utilizando un modelo en fase gas para las siguientes dos reacciones de interés en química de combustión:

- $\text{CH} (^2\Pi) + \text{N}_2 \rightarrow \text{HCN} + \text{N} (^4\text{S}),$
- $\text{N}_2 + \text{O} (^3\text{P}) \rightarrow \text{N}_2\text{O},$

en el que se aplicó un esquema de reacciones secuenciales de radicales libres para racionalizar el cambio en el estado de espín que exhiben los productos detectados experimentalmente, sin invocar (como se hace en trabajos precedentes) cruces entre las superficies de energía potencial correspondientes a estados electrónicos de distinta multiplicidad.

De acuerdo con los resultados que se desprenden de la primera parte de este estudio, la interacción $\text{CH} + \text{N}_2$ en condiciones de combustión, puede describirse mediante un esquema de dos reacciones sucesivas: la formación de las especies radicalarias $\text{NCN} (^3\Sigma_g^-) + \text{H} (^2\text{S}_{1/2})$ en una primera etapa, y su posterior recombinación en un proceso subsecuente. El punto clave del enfoque propuesto es que, para las especies radicales $\text{NCN} (^3\Sigma_g^-) + \text{H} (^2\text{S}_{1/2})$, las asíntotas doblete y cuadruplete están degeneradas y difieren únicamente en el espín del radical $\text{H} (^2\text{S}_{1/2})$. Esta degeneración permite que los radicales generados en la primera etapa se recombinen a lo largo de una trayectoria cuadruplete, que está estrechamente vinculada con los productos $\text{HCN} + \text{N} (^4\text{S})$.

A partir de los resultados obtenidos en la segunda parte de nuestra investigación, se infiere que la ruta cinética de la reacción $\text{N}_2 + \text{O} \rightarrow \text{N}_2\text{O}$ en condiciones de combustión no es compatible con un evento bimolecular de formación de enlace a través de un paso elemental sencillo. Contrariamente a lo que podría esperarse, nuestros cálculos muestran que dicho proceso y el cambio de espín inherente al mismo, pueden explicarse en términos de una reacción en cadena de cuatro etapas con intervención de radicales libres.



1 INTRODUCCIÓN

La aplicabilidad de las leyes de la física a los fenómenos químicos es, a fecha de hoy, universalmente reconocida. Su notorio éxito ha puesto de manifiesto que todas las interrogantes de la química son en última instancia reducibles a problemas de naturaleza matemática*. Dadas las masas del protón y el electrón, junto con su carga [y varias constantes fundamentales tales como la velocidad de la luz (c) y la constante de Plank (h)], las ideas y ecuaciones de la mecánica cuántica suministran, al menos en principio, toda la información que se puede conocer acerca de un sistema constituido por una colección de estas partículas. En particular, un tratamiento mecanocuántico razonable nos permite calcular la energía de cualquier disposición específica de átomos, hallando la función de onda que describe la distribución de las partículas que componen el sistema. En química, usualmente se supone que el movimiento de los electrones es muy rápido comparado con el de los núcleos mucho más pesados, por lo que las funciones de onda se calculan describiendo la distribución de electrones para una configuración fija de los núcleos. El concepto de cuantización significa que, a diferencia de lo que sucede en mecánica clásica, no todas las energías están permitidas para el sistema, de modo que éste sólo puede existir en uno de varios estados, cada uno con una función de onda asociada y energía diferentes. Para la inmensa mayoría de sistemas moleculares, el estado de energía más baja (estado basal o fundamental) es considerablemente de menor en energía que todos los demás estados, y ésto continúa siendo cierto durante cualquier transformación química que experimenta. Este hecho fundamental dió origen al paradigma de la conservación de espín, esto es, que una reacción química se lleva a cabo sobre una superficie de energía potencial (PES, por sus siglas en inglés, sección 4.1) con multiplicidad de espín uniforme. Aquellos procesos químicos que exhiben dicha conservación de espín se han clasificado en términos de una *reactividad de un sólo estado* (*SSR*, por sus siglas en inglés) [1] como

*Si bien es de esperar que el estudio teórico de los fenómenos químicos no conduzca a nuevos conocimientos físicos fundamentales, es perseguido con entusiasmo e interés por muchos investigadores en todo el mundo. La razón de esto es que, a pesar de que las ecuaciones de la física contienen sin duda una descripción inequívoca de la fenomenología en cuestión, no la explica a un nivel de detalle que uno podría desear. La tarea del químico teórico en este sentido es confrontar a las dos entidades que pueden razonablemente considerarse como *realidades*: el cuerpo de conocimientos experimentales y las leyes de la física, y construir un nexo de unión entre ellas con una estructura conceptual sencilla (y de ser posible, elegante) que incluya las características importantes en el movimiento de las moléculas e ignore aquellas que no lo son.

reacciones **permitidas por espín** o electrónicamente *adiabáticas*.

En años recientes, se ha propuesto que el paradigma de la SSR tiene un congénere relevante (principalmente en química organometálica), a saber, la *reactividad de dos estados* (*TSR*, por sus siglas en inglés) [2]. Aquí, dos o más superficies de energía potencial de distinta multiplicidad de espín conectan reactivos y productos. Dicho de otra manera, este tipo de reacciones *no adiabáticas* implican cruces entre estados de diferente multiplicidad de espín a lo largo del camino de reacción que vincula a reactivos con productos (ver Figura 1.1). Si bien los ejemplos clásicos de TSR están por lo general confinados a reacciones en las que participan átomos pesados [4] (átomos de metales de transición de la segunda y tercera series por ejemplo), varios informes actuales [1, 5] sugieren que la TSR no se limita a sistemas moleculares grandes, sino que la participación de más de una superficie de energía potencial en las trayectorias de reacción es una característica clave y fundamental de muchas transformaciones químicas.

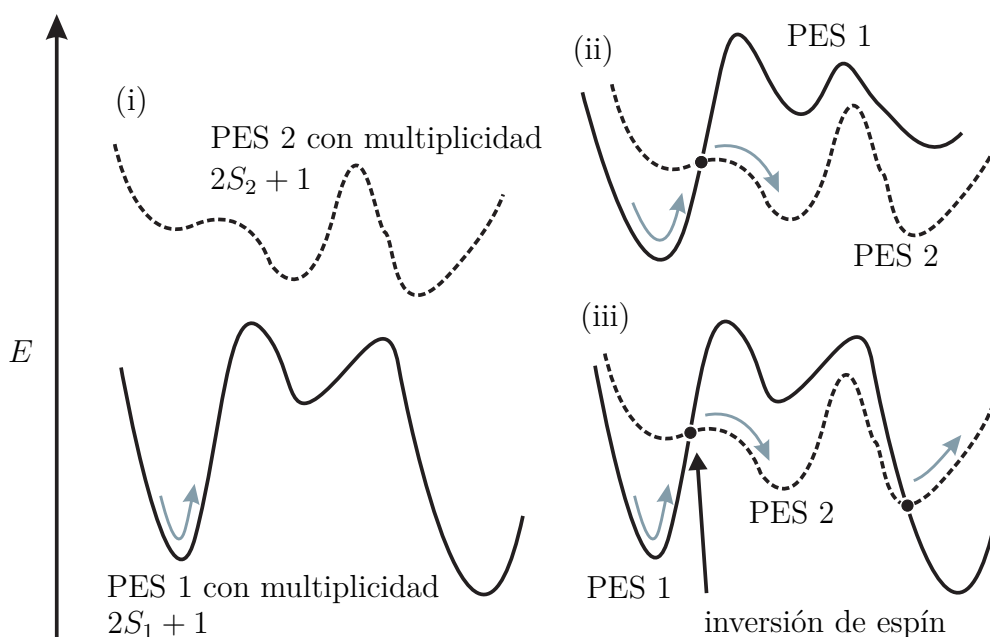


Figura 1.1: Superficies de energía potencial esquemáticas para (i) una reacción adiabática que se produce sobre una única superficie de energía potencial correspondiente a estados electrónicos puros de espín, (ii) una reacción no adiabática que implica un cambio en el estado electrónico, y (iii) una reacción que involucra dos cambios en el estado electrónico [3].

1.1 Acoplamiento Espín-Órbita y Cruces entre Sistemas en Moléculas

El *cruce entre sistemas* (ISC, por sus siglas en inglés), es decir, la transición no radiativa entre dos estados electrónicos de distinta multiplicidad ocurre en presencia de **acoplamiento espín órbita** (SOC, por sus siglas en inglés) y está formalmente prohibido en ausencia de él [6]. En reacciones químicas, además, los efectos de un SOC significativo pueden ser múltiples [7]:

- La energía y geometría del estado electrónico fundamental de cada especie pueden

verse directamente afectadas.

- Los estados excitados pueden interactuar con el estado fundamental.
- El efecto del SOC afecta a la entalpía y a otras propiedades termodinámicas de reacción a través de la función de partición electrónica.

1.1.1 Acoplamiento Espín-Órbita

Esta sección ofrece una descripción cualitativa sobre el origen de la interacción espín-órbita. En un sentido amplio, el SOC es la interacción entre el espín de una partícula y su momento angular orbital [8]. El SOC es un efecto relativista[†] [9]. Una interpretación física simple del SOC [106] puede obtenerse imaginando que nosotros mismos estamos montados en un electrón de un átomo. Desde nuestro punto de vista, el núcleo se mueve en torno al electrón (del mismo modo que el Sol parece moverse alrededor de la Tierra). Este movimiento relativo del núcleo genera un campo magnético que interactúa con el momento magnético de espín del electrón, dando el término de interacción espín órbita en el Hamiltoniano $\hat{\mathcal{H}}_{\text{SO}}$. La energía de interacción de un momento magnético \mathbf{m} con un campo magnético \mathbf{B} viene dada por $-\mathbf{m} \cdot \mathbf{B}$. El momento magnético de espín del electrón es proporcional a su espín \mathbf{S} , y el campo magnético que surge del movimiento nuclear aparente es proporcional al momento angular orbital del electrón \mathbf{L} . Por lo tanto, la interacción espín-órbita es proporcional a $\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$. El producto escalar de \mathbf{L} y \mathbf{S} depende de la orientación relativa de estos dos vectores. El momento angular electrónico total $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$ también depende de la orientación relativa de \mathbf{L} y \mathbf{S} , por lo que la energía de interacción espín-órbita depende de \mathbf{J} .

Para un sistema atómico dado, la magnitud del acoplamiento espín-órbita escala aproximadamente con la cuarta potencia de la carga nuclear Z debido a la dependencia Z/r^3 de su término principal monoeléctrico [10]. Los valores típicos van desde unas décimas de milielectronvoltios en elementos $2p$ hasta varios electronvoltios en elementos con capa de valencia $6p$ [11]. Por tanto, se espera que el SOC sea muy pequeño para átomos de elementos ligeros, y que éste continúe siendo cierto para moléculas que contienen dichos átomos. En tal caso, los niveles de energía y las funciones de onda del Hamiltoniano completo, incluido $\hat{\mathcal{H}}_{\text{SO}}$, se acercarán a los del Hamiltoniano aproximado sin $\hat{\mathcal{H}}_{\text{SO}}$ [12].

De acuerdo con el modelo de Landau-Zener [13], si dos estados electrónicos $|i\rangle$ y $|j\rangle$ de distinta multiplicidad se encuentran muy cercanos en energía, se necesita que el elemento de matriz de acoplamiento espín-órbita $H_{ij}^{\text{SO}} = \langle i | \hat{\mathcal{H}}_{\text{SO}} | j \rangle$ sea de magnitud considerable para inducir una transición eficiente entre los estados. Mientras que dicha transición ocurre raramente en reacciones en el estado basal electrónico de moléculas ligeras, corresponde a una situación estándar en procesos moleculares que involucran estados electrónicamente excitados.

El operador de acoplamiento espín-órbita más renombrado es el de Breit-Pauli. Éste fue originalmente derivado por Pauli [10] en 1927. Pauli inició su tratamiento a partir de

[†]El SOC surge naturalmente en la teoría relativista completa de una partícula para sistemas de espín $1/2$. En átomos de un electrón, el momento angular de espín s y el momento angular ℓ del electrón no se conservan por separado: éstos están acoplados y sólo el momento angular electrónico total resultante j es un número cuántico aceptable [9]. Aunque es de importancia fundamental, una teoría relativista de un electrón no es particularmente útil para aplicaciones químicas. Para poder describir sistemas moleculares, se requiere una extensión de muchos cuerpos de esta teoría.

la ecuación de Schrödinger de una molécula en un campo eléctrico y magnético externo. El operador de Breit-Pauli se obtiene asumiendo que el potencial escalar es puramente coulombiano y que el campo magnético surge del momento magnético intrínseco asociado con el espín electrónico. Bajo esta premisa se obtienen operadores que acoplan el momento angular orbital con el momento angular de espín electrónico. En unidades atómicas[‡], el operador de espín-órbita de Breit-Pauli se escribe

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{SO}}^{\text{BP}} = \frac{1}{2c^2} \sum_i \sum_I \frac{Z_I}{\hat{r}_{iI}^3} (\hat{\mathbf{r}}_{iI} \times \hat{\mathbf{p}}_i) \cdot \hat{\mathbf{s}}_i = -\frac{1}{2c^2} \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{1}{\hat{r}_{ij}^3} (\hat{\mathbf{r}}_{ij} \times \hat{\mathbf{p}}_i) \cdot (\hat{\mathbf{s}}_i + 2\hat{\mathbf{s}}_j). \quad (1.1)$$

Aquí, i y j etiquetan electrones, Z_I es la carga del núcleo I y c la velocidad de la luz. El operador monoeléctrico del primer miembro del lado derecho de la ecuación (1.1) describe la interacción del momento magnético de espín del electrón i con el momento magnético que surge de su órbita en el campo del núcleo I . El segundo miembro a la derecha de (1.1) es una contracción del término de dos electrones relacionado con el movimiento del electrón i en el campo del electrón j y los términos que describen el acoplamiento entre el momento magnético de espín del electrón i y el momento magnético orbital del electrón j y viceversa. A pesar de su popularidad en química cuántica, el operador SOC de Breit-Pauli suele conducir a un *colapso variacional*[§] en los cálculos moleculares [11].

1.2 Reacciones Permitidas y Prohibidas por Espín

En las reacciones químicas, los electrones de enlace se redistribuyen para que los enlaces químicos se rompan y se formen. Cuando algunos electrones de los reactivos quedan desapareados tras la transformación, puede suceder un cambio del espín electrónico total. Estos cambios en el espín se han denominado **prohibidos por espín**[¶] [3] ya que no están permitidos formalmente por la mecánica cuántica no relativista. No obstante, es más apropiado decir que están asociados con un cierto grado de *prohibición de espín*, que está determinado por la magnitud del término de acoplamiento espín-órbita del Hamiltoniano del sistema. De este modo, los cambios de espín tienden a estar más estrictamente prohibidos cuando los electrones afectados se localizan en átomos ligeros como el carbono, y menos cuando están en átomos mucho más pesados como metales de transición, lantánidos y actínidos.

El punto más bajo en energía donde dos superficies de energía potencial correspondientes a estados electrónicos de distinta multiplicidad se intersectan recibe el nombre de

[‡]Las *unidades atómicas* forman un sistema de unidades donde los valores numéricos de las siguientes seis constantes físicas se definen como la unidad: el radio de Bohr a_0 , la masa en reposo del electrón m_e , la carga elemental e , la constante normalizada de Plank \hbar , la energía de Hartree E_h y la constante de Coulomb $1/(4\pi\epsilon_0)$.

[§]Un colapso variacional se refiere a la aparición de valores espurios de energía mucho menores que la energía exacta del estado calculado haciendo uso de métodos relativistas.

[¶]En una reacción prohibida por espín la transformación de reactivos a productos requiere que el sistema cambie de la superficie de energía potencial correspondiente al estado de espín inicial a la respectiva al estado del producto. De hecho, en algunos casos, las reacciones precisan de más de un cambio, por ejemplo, si el mecanismo implica un intermediario con un estado de espín diferente al de los reactivos y productos. Esto significa que una reacción puede estar prohibida por espín incluso si los reactivos y productos tienen el mismo estado de espín (siempre que se produzca más de un cambio de espín).

punto de cruce de mínima energía (MECP, por sus siglas en inglés) [15] y da, en efecto, la ubicación sobre las PESs donde el cambio en el espín ocurre. La localización de MECPs puede proporcionar información crucial [16] en la elucidación del mecanismo de una reacción. Consideremos por ejemplo, un intermediario reactivo A que puede evolucionar siguiendo dos trayectorias de reacción en competencia. Una de ellas conduce al producto B a través de un estado de transición usual y la otra, lleva a una especie C de distinta multiplicidad de espín por medio de un MECP. En tal caso, las energías relativas del MECP y del estado de transición (TS) determinarán cuál de las dos vías estará favorecida: si el MECP es considerablemente inferior en energía que el TS [caso (i) en la Figura 1.2], entonces el camino prohibido por espín debería dominar, o viceversa si es significativamente mayor, caso (ii) de la Figura 1.2.

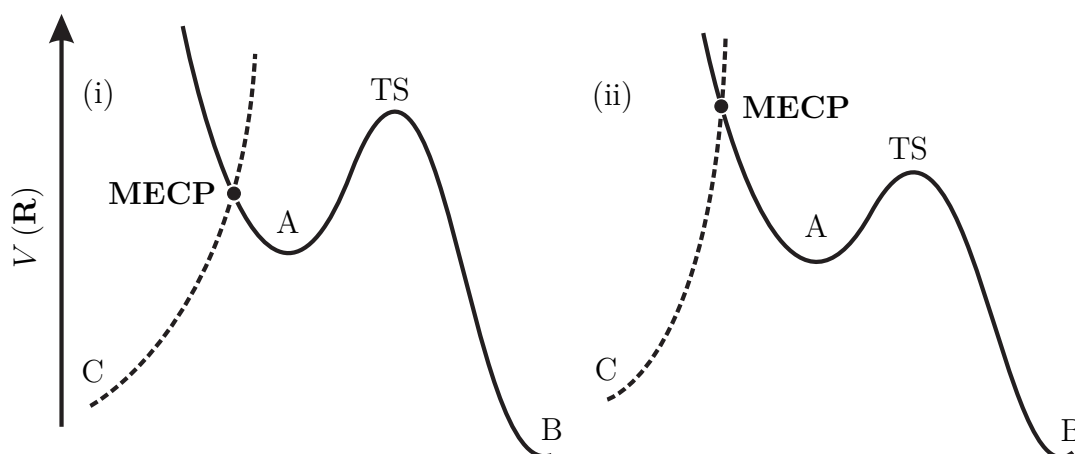


Figura 1.2: *Pasos de reacción prohibido por espín y permitido por espín en competencia. La reacción a través del MECP domina en el caso (i), mientras que la reacción adiabática sobre el estado de transición es favorecida en el caso (ii) [3]. El MECP es el punto sobre las dos superficies de energía potencial donde ambos estados de distinta multiplicidad comparten la misma geometría y energía.*

Para procesos bimoleculares, si únicamente uno de los reactivos tiene capa abierta, entonces la multiplicidad de espín total del sistema reaccionante será simplemente la del reactivo que contiene electrones desapareados. En cambio, para sistemas en los que ambas especies reactivas tienen electrones no apareados, varios estados de espín total (con los valores permitidos de número cuántico de espín $S = S_1 + S_2, S_1 + S_2 - 1, \dots, |S_1 - S_2|$) son posibles. De este modo, la interacción de dos fragmentos doblete podría ocurrir sobre superficies de energía potencial singulete o triplete. Esto significa que algunas transformaciones en las que el espín total cambia pueden no ser prohibidas por espín. Basados en esta observación, Torres et al. en su estudio teórico de las interacciones $\text{Ru} + \text{CH}_{4-n}\text{F}_n$ ($n = 1 - 4$) [17], $\text{Zr} + \text{CH}_3\text{F}$, $\text{Zr} + \text{CH}_3\text{CN}$ [18] y $\text{Zr} + \text{CH}_3\text{CH}_3$, han propuesto un modelo de dos reacciones secuenciales permitidas por espín que consiste en la formación de especies radicales a partir de los reactivos en una primera etapa, y su posterior recombinación en una segunda etapa como consecuencia de las condiciones de confinamiento. Dicho modelo, ha permitido explicar tanto la distribución de productos detectada a nivel experimental, como el cambio en la multiplicidad de espín que exhiben los mismos respecto a los reactivos en condiciones de aislamiento matricial. La ventaja que presenta este esquema sobre otros modelos utilizados previamente para el estudio de este tipo de interacciones, reside en que dentro de este enfoque no se requiere considerar MECPs, lo cual resulta particularmente importante en la descripción de interacciones en las que participan átomos relativamente

ligeros, para las que no se espera que este tipo de cruces entres sistemas electrónicos de diferente multiplicidad tengan un papel relevante.

1.3 Motivación

Las transformaciones químicas que implican un cambio en la multiplicidad de espín son comunes no sólo en el campo de la fotoquímica, sino también en la química térmica. Así por ejemplo, la reacción $\text{CH} (^2\Pi) + \text{N}_2 \rightarrow \text{HCN} + \text{N} (^4\text{S})$ es un caso especialmente interesante ya que se ha sugerido previamente que la formación de $\text{HCN} + \text{N} (^4\text{S})$ requiere que el sistema supere una serie de barreras energéticas adiabáticas, y que pase además a través de un MECP situado a tan sólo 7.1 kcal/mol por encima de los reactivos (sección 2.1.4). De acuerdo con dichos estudios, a las altas temperaturas experimentalmente relevantes para esta reacción, la baja probabilidad de ocurra un cambio de superficie justo en el MECP hace que el cambio en el estado de espín sea el paso determinante de la reacción (ésto a pesar de que la energía calculada del MECP es mucho menor que la del estado de transición adiabático). Dado que la constante de velocidad predicha sobre la base de este enfoque, es mucho menor que el coeficiente de velocidad experimental para la desaparición de los reactivos $\text{CH} + \text{N}_2$, sospechamos que puede existir un mecanismo alternativo, que conduzca a $\text{HCN} + \text{N} (^4\text{S})$ por medio de trayectorias adiabáticas y que domine sobre el canal prohibido por espín que proponen estos autores.

Otro caso particularmente atractivo desde el punto de vista teórico lo constituye la reacción $\text{N}_2 + \text{O} (^3\text{P}) \rightarrow \text{N}_2\text{O}$ en condiciones de combustión. Varios estudios han propuesto que este proceso involucra de igual manera cruces entre sistemas de distinto espín electrónico total (sección 2.2.2). De modo similar al primer caso (reacción $\text{CH} + \text{N}_2$), en tales trabajos se hace referencia a que el cambio observado en la multiplicidad está esencialmente determinado por dos factores. El primero de ellos, es la energía crítica requerida para que la reacción tenga lugar, que en modelos tipo *spin flip* usualmente corresponde a la energía relativa del MECP entre las superficies de energía potencial involucradas. El segundo factor es la probabilidad de que ocurra el cambio de una superficie a otra, que está definida en gran medida por el elemento de matriz de acoplamiento espín-órbita entre las dos funciones de onda electrónicas. No obstante, una vez más, las predicciones que se desprenden de este modelo son deficientes y en consecuencia, parece razonable pensar que los procesos que conllevan un cambio en el estado de espín compiten pobremente con las reacciones adiabáticas permitidas por espín a altas temperaturas.

1.4 Objetivo

El objetivo general del presente proyecto consiste en efectuar un estudio teórico de las reacciones químicas:

1. $\text{CH} (^2\Pi) + \text{N}_2 \rightarrow \text{HCN} + \text{N} (^4\text{S})$,
2. $\text{N}_2 + \text{O} (^3\text{P}) \rightarrow \text{N}_2\text{O}$,

que, como se ha dicho, algunas investigaciones sitúan como procesos emblemáticos prohi-

bidos por espín que involucran TSR. Nuestra investigación tiene por finalidad, analizar la viabilidad de emplear el esquema secuencial de dos reacciones adiabáticas de radicales libres de Torres et al. [17, 18] como propuesta mecanística alternativa que permita a la vez, dar cuenta de la distribución y multiplicidad de espín de los productos detectados experimentalmente, y prescindir del uso de cruces entre trayectorias de reacción de distinta multiplicidad de espín para la descripción de las interacciones.





2 ANTECEDENTES

2.1 Reacción $\text{CH} + \text{N}_2 \rightarrow \text{HCN} + \text{N}$

2.1.1 La Combustión y las Preocupaciones Ambientales

La combustión de hidrocarburos necesaria para que la industria y el transporte cumplan con los requerimientos y exigencias de la población actual, constituye la principal fuente de contaminación del planeta. De las emisiones totales de NO_x , CO, CO_2 , aerosoles, y otras especies químicas, casi todas son atribuibles a la quema de combustibles fósiles [19]. La reducción de compuestos nocivos formados durante la combustión de mezclas aire-combustible en dispositivos tecnológicos es uno de los principales desafíos que enfrenta la civilización moderna [20]. Al mismo tiempo, la demanda energética continúa creciendo y se prevé que se triplique en los próximos 20 años [21]. Se espera también, sin embargo, que el monumental avance en el poder de cómputo junto con los modelos teóricos de combustión ofrezcan eventualmente, una oportunidad para revolucionar el diseño y rendimiento de los sistemas de combustión [22], lo que reducirá significativamente las emisiones contaminantes y aumentará la eficiencia termodinámica de las tecnologías emergentes de combustión.

Todos los motores de combustión interna y los procesos de ignición que ocurren en las industrias generan emisiones nocivas. Estas últimas incluyen hidrocarburos no quemados, monóxido de carbono CO, óxidos de nitrógeno NO y NO_2 llamados colectivamente NO_x , dióxido de azufre SO_2 y partículas de carbono sólido (tizne u hollín). Una estrategia que suele seguirse para erradicar la aparición del hollín, es efectuar la combustión a una temperatura más alta lo que asegura una oxidación completa del mismo y de otros hidrocarburos. No obstante, temperaturas más altas resultan en una mayor producción de NO_x -s* [23]. Los óxidos de nitrógeno se forman a partir del nitrógeno atmosférico y tam-

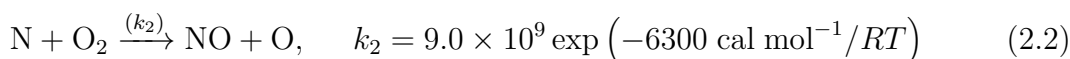
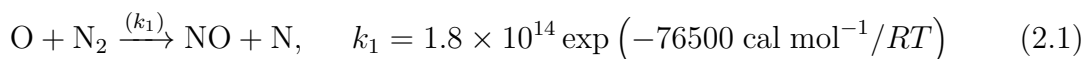
*La fuente principal de NO_x -s son las emisiones liberadas durante la combustión de la gasolina de vehículos. Más aún, una serie de sustancias tóxicas como el benceno, compuestos aromáticos policíclicos,

bién de los átomos de nitrógeno unidos a otros átomos en las moléculas del combustible. La estructura de la llama, la proporción de la mezcla de combustión y la temperatura, son los parámetros principales para determinar la cantidad de NO_x -s generada. A fecha de hoy, se admite que los óxidos de nitrógeno son los principales contribuyentes al smog fotoquímico en la tropósfera y aire urbano [24], y que participan en una reacción en cadena que elimina el ozono de la estratósfera [25] permitiendo que más radiación ultravioleta alcance la superficie terrestre. Por lo tanto, uno de los temas fundamentales dentro de la investigación científica sobre combustión es el desarrollo de implementaciones destinadas a la reducción de la producción de óxidos de nitrógeno. Investigaciones en esta dirección han sido realizadas durante un largo tiempo, encontrándose en una primera instancia, que el método básico para reducir la emisión de NO_x consiste en añadir hidrógeno molecular o vapor de agua a la mezcla combustible-oxidante y efectuar la combustión en múltiples etapas. Actualmente, enfoques más sofisticados que se desprenden de tales estudios incluyen: avances en inyectores de combustible, retardo de chispa y recirculación de los gases de escape, y el convertidor catalítico [26–28].

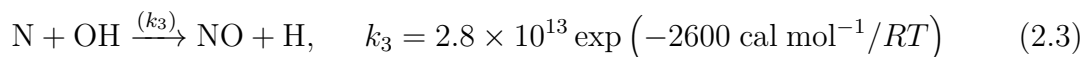
Formación y Reducción de NO_x

En prácticamente todos los motores de combustión interna, el componente dominante de los óxidos de nitrógeno emitidos es el óxido nítrico NO , razón por la cual, los mecanismos que lo generan han sido investigados por décadas. Se piensa que son cuatro los mecanismos responsables de la formación de NO en la ignición de combustibles en aire [29], a saber, mecanismo térmico (o mecanismo Zel'dovich), mecanismo Fenimore (o mecanismo de “ NO temprano”), mecanismo N_2O , y mecanismo NNH .

Zel'dovich et al. [30] mostraron que, en la combustión de hidrocarburos, parte del óxido nítrico se produce en un mecanismo de reacción en cadena no ramificado de dos reacciones que involucra átomos de nitrógeno y oxígeno libres:



y la reacción de interacción de un átomo de N con la especie OH formada en grandes cantidades en la zona de la flama de alta temperatura:



Este mecanismo[†] fue propuesto en 1946 y se denomina *mecanismo Zel'dovich* o *térmico*, y se tiene como la fuente principal de óxido nítrico en los sistemas de combustión. Se ha nombrado a este mecanismo “*térmico*” debido a que la reacción (2.1) tiene una energía de activación muy alta a causa del fuerte enlace en la molécula diatómica de nitrógeno.

butadieno y aldehídos (formaldehído, acetaldehído, acroleína) también están presentes en las emanaciones contaminantes de los automóviles.

[†]Aquí, el consumo del átomo de oxígeno en la reacción (2.1) se compensa por su regeneración en la reacción (2.2). El átomo de nitrógeno formado en la etapa (2.1) reacciona inmediatamente con el oxígeno molecular para producir otro átomo de oxígeno reactivo. Si suponemos que la reacción tiene lugar a través de colisiones efectivas de moléculas de O_2 y N_2 , entonces la velocidad de reacción calculada sería mil veces menor que el valor observado experimentalmente. El valor experimental de la energía de activación para la producción del óxido nítrico es de 135 kcal/mol.

Por tanto, la reacción (2.1) es la etapa limitante de la velocidad en el mecanismo térmico de formación de NO, el cual, sólo se genera a altas temperaturas, siendo la velocidad de su formación relativamente lenta (a temperaturas inferiores a 2000 K, la reacción es extremadamente lenta). Así pues, la medida práctica más directa que puede tomarse para controlar la producción de NO según la ecuación (2.1) consiste en reducir la temperatura de combustión y/o la concentración de oxígeno.

2.1.2 La Reacción $\text{CH} + \text{N}_2 \rightarrow \text{HCN} + \text{N}$ y su Papel Clave en Química de Combustión

La velocidad de formación del NO medida experimentalmente, excede a la prevista por el mecanismo térmico [31], de manera que, reacciones distintas de las incluidas en el mecanismo Zel'dovich desempeñan un papel relevante en las flamas de combustión. El *mecanismo del NO temprano o rápido* fue planteado por C. P. Fenimore en 1979 [32], quien midió la cantidad de NO por encima de una llama plana de hidrocarburo y notó que la concentración de este gas es apreciable cuando la sonda detectora se aproxima a la parte de baja temperatura de la llama, como predicen las ecuaciones cinéticas del mecanismo Zel'dovich. El mecanismo complementario que genera el NO temprano en el frente de la flama es notablemente más complejo que el del NO térmico y tiene como reacción principal:



la cual conduce a la formación de cianuro de hidrógeno y átomos de nitrógeno que pueden entonces, formar NO por medio de la interacción con la molécula de O_2 [reacción (2.2)], o con el radical OH [reacción (2.3)]. La otra vía de producción de NO que contempla el mecanismo Fenimore sucede a través de reacciones en las que participan HCN y CN:

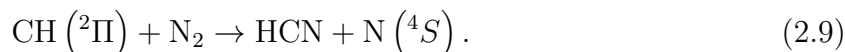


Se acepta que el mecanismo Fenimore contribuye sustancialmente a la formación del NO en la combustión de mezclas aire-hidrocarburos enriquecidas en combustible[‡] y en zonas de la flama donde la concentración de radicales CH es alta. La energía de activación de la reacción (2.4) es menor que la correspondiente para la formación del NO térmico. Consecuentemente, en contraste con el NO térmico, el NO temprano del mecanismo Fenimore se produce a temperaturas relativamente bajas (alrededor de 1000 K). Información precisa sobre la reacción (2.4) continúa siendo bastante limitada y en todo caso, pobre, de modo que las predicciones procedentes del mecanismo Fenimore del NO, no son fiables [19].

Cabe destacar que la reducción de la producción de NO y la eficiencia termodinámica son procesos en competencia. Para reducir la generación de NO, estaremos interesados en sistemas de combustión que funcionen a temperatura y presión bajas. Sin embargo, la eficiencia termodinámica es mayor a temperaturas y presiones elevadas. Así pues, en la búsqueda del enfoque óptimo que simultáneamente minimice emisiones de NO y maximice

[‡]Puesto que C_2H_2 es un precursor del radical CH que se acumula bajo condiciones ricas en combustible, el NO temprano es favorecido en flamas enriquecidas en combustible.

la eficiencia termodinámica, se han publicado numerosos análisis teóricos y experimentales de la fenomenología química implicada en los sistemas de ignición, en los que el papel clave le pertenece a la reacción



2.1.3 Evidencia Experimental sobre la Transformación $\text{CH} + \text{N}_2 \rightarrow \text{HCN} + \text{N}$

Los primeros datos cinéticos de la reacción $\text{CH} + \text{N}_2$ publicados en 1983 fueron interpretados inicialmente en términos del siguiente mecanismo global que implica un aducto excitado, HCNN^\dagger ,



por Berman y Lin [33], quienes midieron la constante de velocidad bimolecular dependiente de la temperatura y presión ($k_{\text{CH}+\text{N}_2}$) monitoreando la desaparición del radical CH mediante fluorescencia inducida por láser (LIF, por sus siglas en inglés). Sus datos a bajas temperaturas (297 – 675 K) dependientes de la presión, que han sido corroborados en estudios independientes posteriores [34–36], fueron correlacionados por Blauwens et al. [37] con la formación del NO a altas temperaturas sobre la base de la teoría Rice-Ramsperger-Kaseel-Marcus (RRKM). Más recientemente, fueron reportados en la literatura dos estudios adicionales con tubos de choque a altas temperaturas sobre la reacción (2.9). En el primero de ellos, Dean et al. [38] monitorearon el radical CH generado a través de la pirólisis de metano (CH_4) o etano (C_2H_6) diluido en argón ($\text{C}_2\text{H}_6/\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}$), usando absorción láser a 431.1 nm. La perturbación en el perfil de la especie radicalaria CH tras la adición de N_2 a la mezcla de reacción inicial se utilizó para inferir el valor de la constante de velocidad de la reacción (2.9) en el rango de temperatura comprendido entre 2500 y 3800 K. Lindackers et al. [39] por su parte, monitorearon la formación de átomos de N detrás de ondas de choque reflejadas en mezclas $\text{C}_2\text{H}_6/\text{N}_2/\text{Ar}$ en el intervalo de temperatura 2600 – 2900 K. Los perfiles de los átomos de N se ajustaron a un mecanismo detallado para determinar $k_{\text{CH}+\text{N}_2}$. Las constantes de velocidad medidas en ambos estudios se encuentran en regular acuerdo a ~ 2600 K, pero divergen a temperaturas más elevadas (véase figura 2.1), llegando a diferir hasta en un factor de 2. Las energías de activación medidas son bastante diferentes; Dean et al. informan 22 kcal/mol, mientras que Lindackers et al. estiman 14 kcal/mol. La constante $k_{\text{CH}+\text{N}_2}$ también ha sido medida de manera indirecta a partir de experimentos con flama [37, 40]. Tales estudios reportan valores más altos de $k_{\text{CH}+\text{N}_2}$ (mostrados también en la figura 2.1) y energías de activación inferiores que los experimentos con tubos de choque descritos previamente.

Aun cuando parece haber un consenso en la literatura de que la reacción $\text{CH} + \text{N}_2$ es el paso de iniciación primario para la formación del NO temprano, todavía existe un encendido debate respecto al mecanismo, la naturaleza de las especies intermediarias implicadas, e inclusive, los propios productos de esta reacción. Como se mencionó anteriormente, Fenimore sugirió que los productos son HCN y N, y su propuesta está apoyada en mediciones de NO en flamas [37, 40] y experimentos en tubos de choque a altas temperaturas [38, 39]. No obstante, la formación de HCN y N a partir de CH y N_2 es un proceso que trae consigo un alto grado de implausibilidad ya que está *prohibido por espín* (HC tiene un estado fundamental con multiplicidad de espín doblete, mientras que N tiene un estado

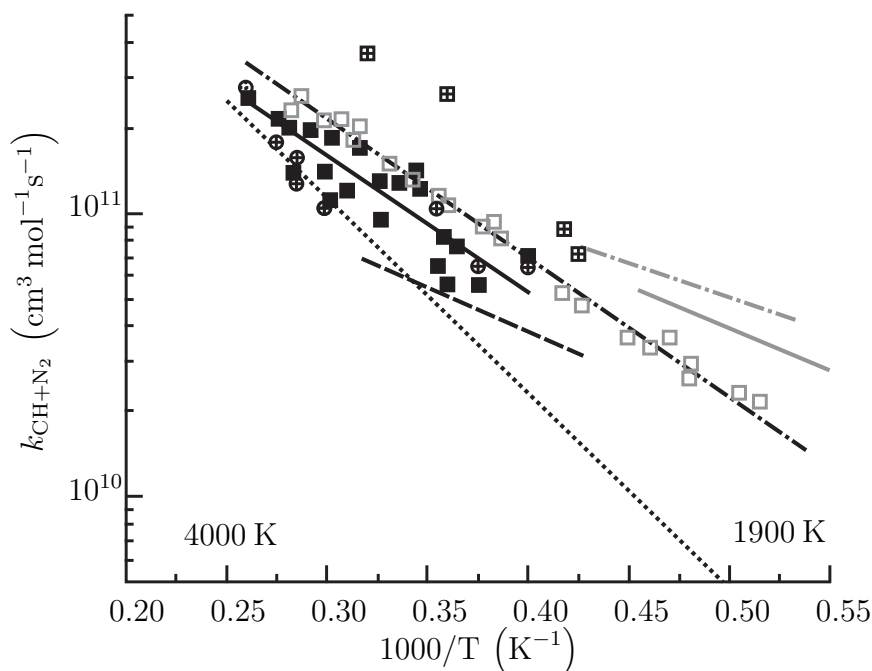
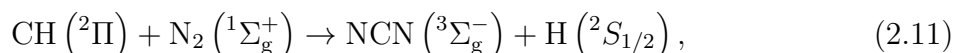


Figura 2.1: Recopilación de constantes de velocidad para la reacción $\text{CH} + \text{N}_2$ [46]: cuadrados sólidos, Dean et al. [38]; línea negra sólida, el ajuste de Dean et al.; línea discontinua, Lindackers et al. [39]; línea gris sólida, Matsui et al. [40]; línea gris discontinua y punteada, Blauwens et al. [37]; círculos cruzados, análisis de Moskaleva y Lin de los datos de Dean et al. como medidas de $k_{\text{CH}+\text{N}_2}$ [41]; cuadrados cruzados, análisis de Moskaleva y Lin de los datos de Lindackers et al. como medidas de $k_{\text{CH}+\text{N}_2}$ [41]; línea punteada, constantes cinéticas $k_{\text{CH}+\text{N}_2}$ de Moskaleva y Lin calculadas usando la teoría RRKM [41]; cuadrados vacíos, Vasudevan et al. [46]; y línea negra discontinua y punteada, el ajuste de Vasudevan et al. [46].

fundamental 4S , y N_2 y HCN son especies singlete de capa cerrada). Moskaleva y Lin [41] sugirieron que la reacción



es el paso de iniciación en la formación del NO rápido a temperaturas altas, y no la reacción (2.9) prohibida por espín[§]. Estos autores plantean en su trabajo que el radical NCN puede reaccionar rápidamente con O , OH y O_2 para formar los intermediarios CN , NH , y NCO , que son después oxidados a NO .

Recientemente, se han dedicado esfuerzos encaminados a verificar la existencia del canal NCN permitido por espín. En este sentido, Smith [44] y Sutton [45] et al. detectaron el radical NCN haciendo uso de la técnica LIF en flamas de hidrocarburos a baja presión. La distribución espacial de la señal del NCN LIF medido, su dependencia con la estequiometría, su correlación con la concentración de CH y NO , y su intensidad al añadir NO , son todos consistentes con la premisa de que NCN es generado por la reacción (2.11). Años más tarde, Vasudevan et al. [46] efectuaron mediciones de la constante de velocidad $k_{\text{CH}+\text{N}_2}$ basadas en datos sobre la especie NCN en experimentos de tubos de choque empleando absorción láser a 431 nm y el enfoque de perturbación en la concentración del radical CH a temperaturas comprendidas entre 1943 – 3543 K (medidas que se

[§]Moskaleva y Lin calcularon $k_{\text{CH}+\text{N}_2}$ sobre la base de métodos ab initio [41]. Su expresión RRKM para la constante de velocidad (línea punteada en la figura 2.1) no está de acuerdo con los datos experimentales de Dean et al. y Lindackers et al.

representan también en el gráfico de la figura 2.1). Asimismo, el monitoreo de la absorción por NCN en su experimento, les lleva a confirmar la existencia de la reacción (2.11). Otros resultados interesantes que se desprenden de su artículo, son las primeras mediciones a temperaturas relativamente altas del coeficiente de velocidad para la reacción entre H y NCN:



entre 2378 – 2492 K, mismas que identificarían a esta reacción como una de las principales vías de eliminación de NCN en flamas de hidrocarburos.

2.1.4 Estudios Teóricos Previos de la Reacción Prohibida por Espín $\text{CH} + \text{N}_2 \rightarrow \text{HCN} + \text{N}$

La reacción (2.9) también ha recibido considerable atención por parte de los químicos teóricos. Concretamente, varios grupos de investigación han caracterizado las superficies de energía potencial involucradas (Figura 2.2) [47–50]. Así por ejemplo, Manaa y Yarkony [47] sugieren que el proceso de adición de $^1\text{N}_2$ al radical ^2HC no exhibe barrera energética alguna e implica la formación de un aducto doblete aproximadamente lineal, $^2\text{HCNN}$, pero éste, no puede conducir a los productos ^1HCN y ^4N . En su lugar, la trayectoria de adición sobre la superficie de energía potencial con una barrera de energía baja conduce a un aducto C_{2v} con un anillo NCN de tres miembros, $^2\text{HCN}_2$, a través de un estado de transición TS_1 . El electrón desapareado en esta especie se localiza principalmente en el átomo de carbono. El efecto que tiene la apertura del ángulo NCN es el aumento de la energía del estado doblete, pero también una estabilización del estado cuadruplete. Por tanto, según estos autores, los dos canales de reacción de distinta multiplicidad se cruzan, dando lugar a la presencia de un MECP situado ligeramente por encima del nuevo intermediario cuadruplete, $^4\text{HCN}_2$. Este último puede experimentar una disociación que presenta una barrera asociada relativamente alta a través de un estado de transición TS_2 para formar los productos ^1HCN y ^4N .

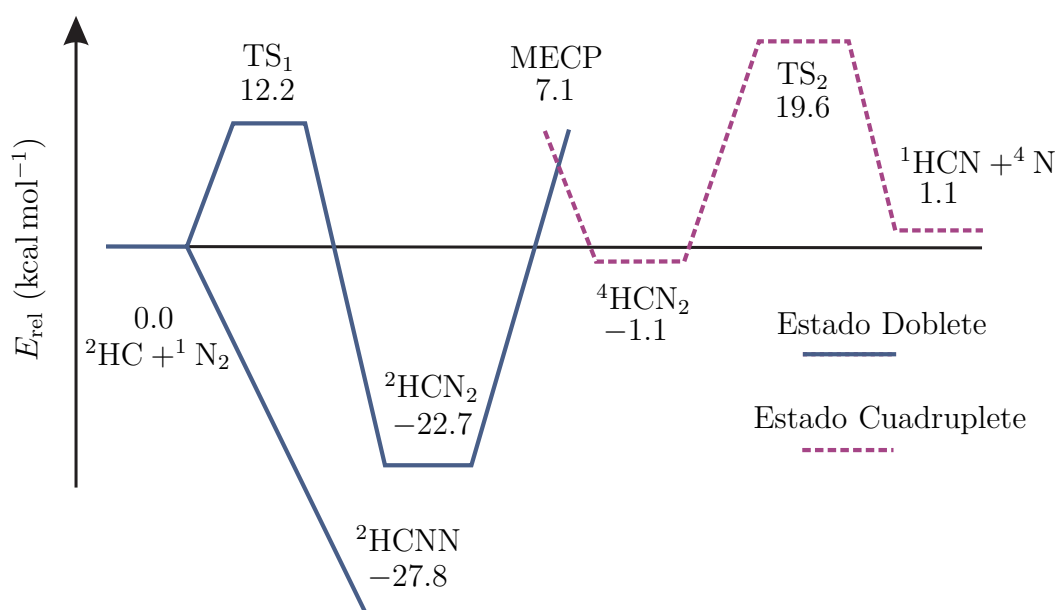


Figura 2.2: Superficies de energía potencial calculadas para la reacción (2.9). Los valores de energía fueron obtenidos a nivel $\text{CCSD}(T)/\text{cc-pVQZ}/\text{B3LYP}/6\text{-311G}^*$ [47].

De este modo, aunque los cálculos efectuados por estos grupos de investigación podrían respaldar decisivamente el hecho de que la reacción ocurre a lo largo de una trayectoria que supone un cruce entre superficies de energía potencial correspondientes a estados de distinta multiplicidad de espín, existe sin embargo, un grado de implausibilidad de que dicha transformación química obedezca a un mecanismo de esta clase, pues, mientras que este tipo de cruces pueden ser relevantes en la descripción de aquellas interacciones en las que participan átomos pesados (átomos de la tercera serie de transición, lantánidos y actínidos, por ejemplo), no se espera que tengan un papel significativo en aquellos procesos en los que intervienen átomos más ligeros como H, C y N. De hecho, este asunto fue tratado en un estudio realizado por Cui et al. [50], mismo que evidenció que la constante de velocidad predicha teóricamente para la formación de los productos HCN y N, bajo el supuesto de que esta reacción ocurre a través de una trayectoria de reacción que implica un cruce entre sistemas de diferente multiplicidad, es al menos dos órdenes de magnitud menor que el valor medido en experimentos con tubos de choque a altas temperaturas.

2.2 La Reacción de Predisociación del N₂O

Se ha identificado al óxido nitroso N₂O como gas de efecto invernadero, precursor de los NO_x-s en la atmósfera (a través de su reacción con átomos de oxígeno excitados electrónicamente), y agente que destruye el ozono estratosférico [51]. De acuerdo con la referencia [52], en décadas recientes, la concentración atmosférica de N₂O se incrementa en 0.25 % cada año, y se prevé que esta tendencia continúe, siendo la actividad antropogénica a escala mundial, la principal causa de tan alarmante aumento. Enormes esfuerzos a lo largo de varias años han buscado disminuir las emisiones de N₂O en procesos industriales que operan en condiciones de escasez de combustible y en las plantas de producción de ácido adípico (un precursor del nailon), donde los gases de escape contienen altas concentraciones de N₂O. Por consiguiente, la disociación térmica del N₂O es un asunto de especial interés en química, y numerosos estudios teóricos [53–61, 64] y experimentales [67–99] se han abocado a establecer la cinética y dinámica de esta reacción.

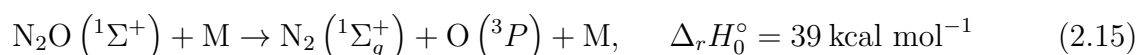
Los estudios indican [22] que las principales reacciones de formación del N₂O en gases de combustión implican al NO y a varios radicales nitrogenados:

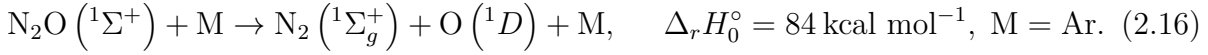


La reacción (2.13) representa la vía primordial de producción del N₂O. Para mezclas de combustión ricas en combustible, ambas reacciones, (2.13) y (2.14), son igualmente importantes en la generación del N₂O.

2.2.1 Aspectos Experimentales

Los primeros estudios de la descomposición unimolecular de N₂O establecieron que procede a través de una trayectoria no adiabática prohibida por espín para formar átomos de O (³P) en lugar de átomos de O (¹D) (estos últimos vinculados con una disociación permitida por espín de endotermicidad mayor):





Según dichos trabajos, la disociación[¶] tiene lugar como resultado de una excitación vibracional inducida por colisión del estado basal singulete a un nivel de energía crítico desde el cual se produce el cruce entre sistemas hasta un estado triplete que es predisociativo [66].

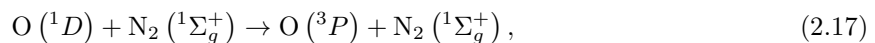
Tabla 2.1: Constantes de velocidad y energías de activación experimentales determinadas a baja presión para $\text{N}_2\text{O} (^1\Sigma^+) + \text{M} \rightarrow \text{N}_2 (^1\Sigma_g^+) + \text{O} (^3P) + \text{M}$, $\text{M} = \text{Ar}$.

| Temperatura (K) | Presión (Torr) | k ($\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$) | E_a (kcal mol^{-1}) |
|---|---------------------------|--|----------------------------------|
| Resultados Determinados vía ARAS | | | |
| 1850 – 2500 | 1350 | 2.40×10^{-9} | 61.206 ^a |
| 1519 – 2408 | | 2.23×10^{-9} | 62.040 ^b |
| 1450 – 2200 | 760 – 1350 | 2.40×10^{-9} | 59.465 ^c |
| 1600 – 2500 | 760 | 1.66×10^{-9} | 60.470 ^d |
| 1540 – 2500 | | 2.76×10^{-10} | 52.542 ^e |
| Resultados Determinados vía otras técnicas de diagnóstico | | | |
| 1500 – 2500 | 80 – 250 | 1.66×10^{-9} | 60.999 ^f |
| 1500 – 2500 | 1140 – 2.28×10^5 | 8.32×10^{-10} | 57.998 ^g |
| 1000 – 2000 | 30 – 200 | 8.32×10^{-10} | 57.001 ^h |
| 1000 – 3000 | | 7.80×10^{-10} | 58.000 ⁱ |
| 1850 – 2536 | 60 – 74 | 4.90×10^{-10} | 52.367 ^j |
| 2160 – 2500 | 2 – 75 | 8.32×10^{-10} | 58.000 ^k |
| 1950 – 2800 | 37 – 77 | 1.91×10^{-10} | 48.639 ^l |
| 2100 – 3200 | 77 – 238 | 4.50×10^{-10} | 54.016 ^m |
| 1815 – 3365 | 304 – 380 | 2.36×10^{-10} | 51.282 ⁿ |
| 1700 – 2400 | 112 – 744 | 6.47×10^{-10} | 57.365 ^o |
| 1688 – 3113 | 228 – 4560 | 5.25×10^{-10} | 55.834 ^p |
| 1685 – 2560 | 1290 – 3500 | 6.15×10^{-10} | 54.966 ^q |
| 1820 – 3170 | 186 – 435 | 7.30×10^{-10} | 56.001 ^r |

^aRoth y Just [80]. ^bPamidimukkala et al [81]. ^cFrank y Just [82]. ^dFujii et al. [83]. ^eMichael y Lim [84]. ^fJost et al. [87]. ^gOlschewski et al. [88]. ^hBorisov y Skachkov [89]. ⁱSoloukhin [90]. ^jBaber y Dean [91]. ^kDove et al. [92]. ^lDean [93]. ^mDean y Steiner [94]. ⁿMonat et al. [95]. ^oEndo et al. [96]. ^pRohrig et al. [97]. ^qSulzmann et al. [98]. ^rZaslanko et al. [99].

En la mayor parte de estas investigaciones se hizo uso de tubos de choque en conjunción con diversas técnicas analíticas tales como espectrometría de masas [67–69], quimiolumi-

[¶]La reacción inversa de (2.16), el templado (“*quenching*” en inglés) electrónico prohibido por espín



es un proceso muy importante que tiene lugar en la atmósfera superior [65]. Allí, los átomos de $\text{O} (^1D)$ son producidos por fotodisociación de las moléculas de O_2 y O_3 en presencia de radiación ultravioleta procedente del sol. En virtud de que los átomos de $\text{O} (^1D)$ generados por tales reacciones fotodisociativas se hallan altamente excitados traslacionalmente, las colisiones que provocan una relajación traslacional $\text{O} (^1D)_{\text{rápido}} + \text{N}_2 \rightarrow \text{O} (^1D)_{\text{lento}} + \text{N}_2$, también desempeña un papel relevante en la parte superior de la atmósfera terrestre. De esta forma, ambos, el templado electrónico prohibido por espín y la relajación traslacional por colisión, son procesos en competencia que ocurren bajo las mismas condiciones.

niscencia [70], cromatografía de gases [71, 72], emisión[73]-absorción[74–76] UV-vis, emisión IR [77–79], y más recientemente, espectrofotometría de absorción O-atómica (ARAS) [80–84]. Otros diseños experimentales incluyeron el método de tubo de flujo [77, 85, 86] junto con procedimientos de análisis cuantitativo como espectroscopia FT-IR y pruebas electroquímicas de oxígeno. Como se aprecia en la tabla 2.1, existen discrepancia significativas en los valores de energía de activación y constante de velocidad bimolecular estimados en la serie de experimentos citados previamente para la reacción (2.15). Como punto principal, concerniente a esta tabla, debe señalarse que los resultados para la energía de activación aparente provenientes de los estudios que emplearon la técnica ARAS exhiben un acuerdo razonable entre sí, agrupándose alrededor de 61 kcal mol⁻¹; mientras que el resto de valores oscilan aproximadamente entre 48 y 62 kcal mol⁻¹.

2.2.2 Estudios Teóricos Previos

Apoyados en sus cálculos ab initio altamente correlacionados, Chang y Yarkony [61] sugirieron recientemente la existencia de un MECP entre la superficie basal singulete y la superficie triplete que se correlaciona con los productos N₂ (¹Σ_g⁺) + O (³P). Asimismo, conjeturaron que el acoplamiento espín-órbita debe ser la interacción responsable de inducir tales cambios en el espín, puesto que el elemento de matriz de acoplamiento evaluado en la intersección de ambas superficies tiene un valor de ~ 90 cm⁻¹. Al respecto, en un artículo de 2016 Truhlar et al. [62] se oponen a tal especulación, haciendo hincapié en que un valor de ~ 90 cm⁻¹ para el acoplamiento espín-órbita es todavía pequeño, de modo que la reacción (2.15) debe ocurrir completamente sobre la PES triplete.

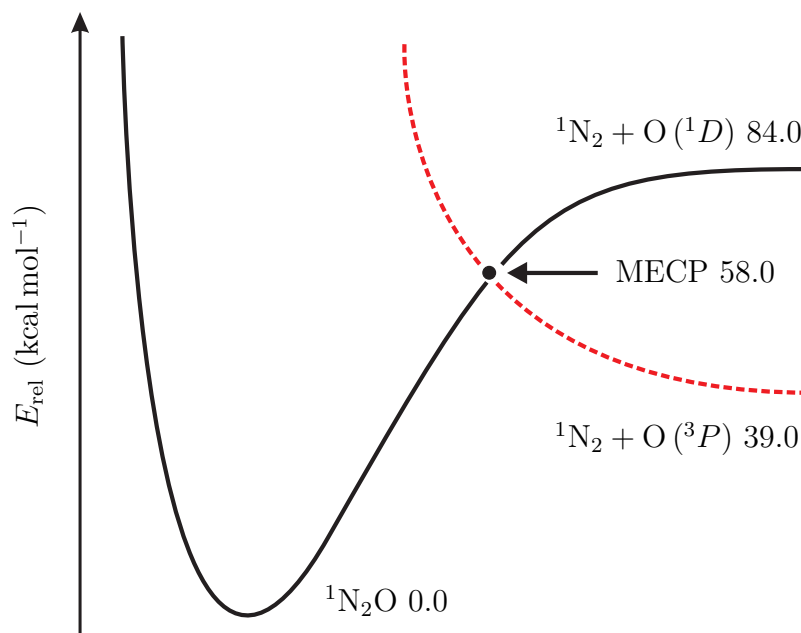


Figura 2.3: Representación esquemática de las superficies de energía potencial singulete (negro) y triplete (rojo) para N₂O, usando los parámetros de la referencia [61].

Adicionalmente, el MECP entre las superficies ¹Σ⁺ y ³Π, informado en la misma referencia [61], se situó a 58 kcal mol⁻¹ por encima del mínimo N₂O con una geometría lineal, como se muestra en la figura 2.3. Según Chang y Yarkony, y otros autores que simpatizan con su propuesta no adiabática [4, 100], este nivel calculado de energía tiene

que relacionarse con la energía de activación a alta presión para la reacción (2.15). Si ese es el caso, sin embargo, el valor de 58 kcal mol^{-1} parecería ser algo pequeño en relación con la mayoría de los resultados ARAS a baja presión ($\sim 61 \text{ kcal mol}^{-1}$) y el reciente valor publicado [97] para el límite de alta presión, $E_a^\infty = 62.6 \text{ kcal mol}^{-1}$.

Por otra parte, Fischer y Bauer [63] en su análisis teórico de reacciones que implican O y N₂, afirman que para la reacción inversa de la disociación del N₂O, esto es, $\text{N}_2(^1\Sigma_g^+) + \text{O}(^3\text{P}) \rightarrow \text{N}_2\text{O}(^1\Sigma^+)$, además de la pequeña barrera energética que se debe superar, el sistema tiene que experimentar un salto (cuya probabilidad es de hecho baja [61]) desde la superficie triplete a la singulete justo en el MECP en un sólo paso. De este modo, al igual que Chang y Yarkony [61], en su descripción tanto de la reacción de predisociación del N₂O, como del proceso reverso, Fischer y Bauer [63] no consideran la participación de especies intermediarias.



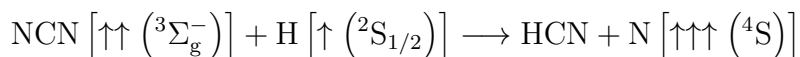
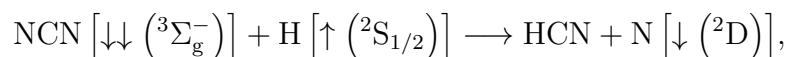
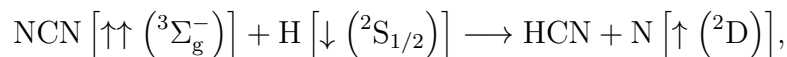


3 Descripción del Proyecto de Tesis

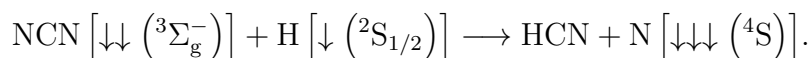
3.0.1 Primera Parte: Estudio Teórico de la Reacción $\text{CH} + \text{N}_2 \rightarrow \text{HCN} + \text{N}$

Motivados por el grave desacuerdo entre experimento y teoría citado en la sección 2.1.4, en la presente investigación se ofrece una propuesta mecanística alternativa permitida por espín que consiste en un esquema de dos reacciones secuenciales de radicales libres que permitiría explicar tanto la distribución de productos detectados experimentalmente, como la multiplicidad de espín asignada a los mismos para la interacción $\text{CH} + \text{N}_2$ en condiciones de combustión, sin necesidad de contemplar interacciones entre canales de reacción de distinta multiplicidad.

El esquema planteado se describe a continuación. La formación de los radicales libres H y NCN en virtud de la interacción entre la molécula homopolar de nitrógeno N_2 y la especie CH sucede en un primer proceso que denotaremos como *reacción 1A* (ver figura 3.1). Como resultado de las condiciones de combustión^{||}, los fragmentos radicalarios generados pueden entonces recombinarse para formar los productos $\text{HCN} + \text{N}$ en una etapa ulterior que llamaremos *reacción 1B*. En ese caso, los fragmentos H y NCN tienen un total de cuatro maneras distintas posibles de concertarse, a saber,



y



A condición de que las dos últimas reacciones recombinatorias plausibles ocurran, el canal cuadruplete se activa y pueden alcanzarse por tanto, los productos ${}^1\text{HCN}$ y ${}^4\text{N}$ detectados

^{||}La combustión de una mezcla gaseosa va necesariamente acompañada del movimiento del gas y del consecuente incremento en el número de colisiones entre partículas.

a nivel experimental.

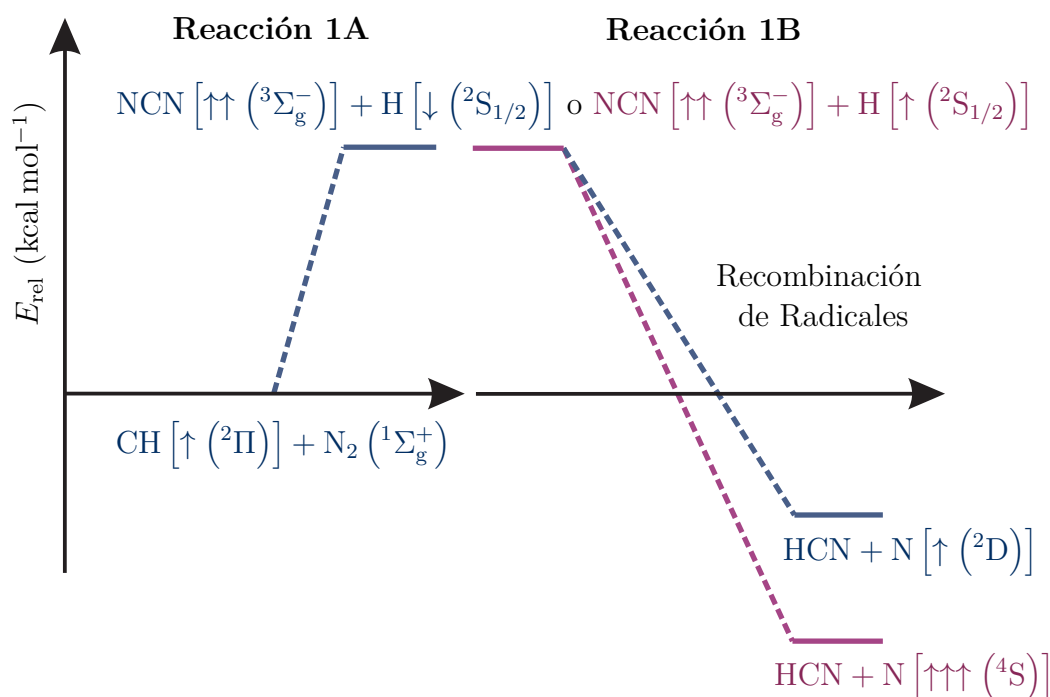


Figura 3.1: Esquema global de dos reacciones propuestas: reacción (1A) formación de las especies radicalarias y (1B) recombinación de fragmentos radicalarios para generar los productos detectados a nivel experimental.

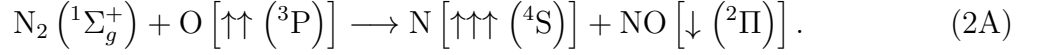
3.0.2 Segunda Parte: Estudio Teórico Ab Initio de la Reacción $\text{N}_2 + \text{O} ({}^3\text{P}) \rightarrow \text{N}_2\text{O}$

Tal como señalamos en la sección 2.2.2, dentro del mecanismo prohibido por espín de Chang y Yarkony [61] sugerido con el objeto de explicar el cambio en la multiplicidad de espín que sucede tras la reacción de predisociación del N_2O , prevalecen varias características inadmisibles, como la existencia de un cruce entre sistemas de distinta multiplicidad pese a que las especies implicadas son de naturaleza ligera, y discrepancias con las medidas experimentales de la energía de activación. En atención a esta problemática, la presente contribución ofrece una propuesta mecanística para la descripción de la reacción de formación del N_2O ,



caracterizada esencialmente por estar permitida por espín. Nuestra propuesta parte de la observación de que el cambio en el estado de espín en la reacción (3.1) pudiera tratarse tan sólo de “efecto aparente” ocasionado por limitar el entendimiento de la transformación en términos de una sola etapa que no involucra intermediarios reactivos. Siguiendo esta línea de argumentación como guía, se efectuó una exploración exhaustiva de la superficie de energía potencial triplete del sistema $[\text{N}_2, \text{O}]$. De los resultados de nuestra investigación teórica se desprende que la ruta cinética de la reacción $\text{N}_2 + \text{O} \rightarrow \text{N}_2\text{O}$ no es compatible con un evento bimolecular de formación de enlace a través de un paso elemental sencillo. En cambio, nuestros cálculos muestran que dicho proceso y el cambio de espín inherente

al mismo, pueden explicarse en términos de una reacción en cadena con intervención de radicales libres, cuyo paso de iniciación es justamente la reacción de la molécula de N_2 con átomos de O (estos últimos generados a partir de la disociación de la molécula diatómica de O_2 en condiciones de combustión):



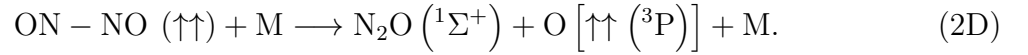
En el segundo paso, el átomo de N formado en (2A) puede entonces reaccionar con el otro átomo de oxígeno producto de la disociación de O_2 :



El tercer paso consiste en la recombinación del fragmento NO generado en la etapa (2A) con aquél producido en (2B) para formar el dímero ON – NO:

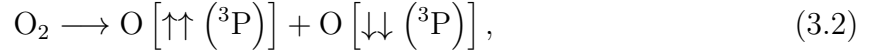


Finalmente, en la última etapa este dímero choca con cualquier especie M, obteniendo energía para disociarse en óxido nitroso y un átomo de oxígeno^{**}:

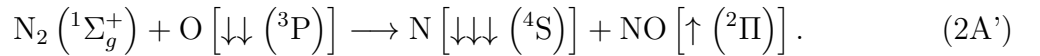


Sumando las etapas (2A) a (2D) obtenemos $N_2 \left({}^1\Sigma_g^+ \right) + O \left[\uparrow\uparrow \left({}^3P \right) \right] \rightarrow N_2O \left({}^1\Sigma^+ \right)$, que concuerda con la estequiometría global de la reacción de formación del N_2O .

En vista de que la etapa (2A) crea un fragmento de NO con espín β , uno podría cuestionarse por qué aparece éste con espín α en la etapa de formación del dímero (2C) que es posterior. Dado que la disociación de la molécula homopolar de oxígeno,



produce un átomo de O triplete con electrones desapareados α , y otro con electrones no apareados β , la respuesta es que el $O \left[\downarrow\downarrow \left({}^3P \right) \right]$ puede funcionar también como reactivo en una etapa independiente (2A'), que dará lugar a un fragmento $NO \left[\uparrow \left({}^2\Pi \right) \right]$:



Así pues, en el medio de reacción encontraremos al monóxido de nitrógeno en cualquiera de los estados electrónicos, $NO \left[\downarrow \left({}^2\Pi \right) \right]$ y $NO \left[\uparrow \left({}^2\Pi \right) \right]$, de modo que la reacción (2C) es perfectamente aceptable dentro de este esquema secuencial^{††}.

Cada una de las cuatro etapas de esta reacción en cadena ocurre sobre una trayectoria adiabática permitida por espín, de tal manera que no es necesario invocar un MECP para dar cuenta del cambio en el espín de los productos que acaece tras la reacción global $N_2 + O \rightarrow N_2O$, lo cual es apropiado y particularmente atractivo en la descripción de este sistema de reacción que implica especies ligeras.

^{**}El proceso inverso, corresponde a la recombinación del óxido nitroso N_2O con el átomo de O para formar el dímero ON – NO, siendo necesario el tercer cuerpo M para llevarse parte de la energía de enlace liberada.

^{††}Evidentemente, podrían interactuar también dos fragmentos de NO con espín opuesto a la velocidad colisional en fase gaseosa. Sin embargo, esta recombinación implica una superficie de energía potencial puramente repulsiva.



4 MARCO TEÓRICO

“Calcular una molécula no es entenderla”. Robert G. Parr

4.1 El Concepto de Superficie de Energía Potencial

La **Superficie de Energía Potencial (PES)** es un concepto central en química teórica y computacional, y se le considera (junto con la **Aproximación de Born-Oppenheimer**), como la piedra angular de la aplicación de métodos de estructura electrónica al estudio de sistemas moleculares y la reactividad química. *Una PES es la relación, matemática o gráfica, que existe entre la energía electrónica de una molécula (o una colección de moléculas) y su geometría** [105]. Para obtener la PES de un sistema, esto es, la energía electrónica E en función de las coordenadas nucleares independientes $\{q_i\}$, hemos de resolver la ecuación de Schrödinger electrónica para un número elevado de configuraciones nucleares (al menos 10^{3M-6} configuraciones, donde M es el número de núcleos presentes), lo cual es una tarea monumental para moléculas pequeñas, y prohibitiva para moléculas de dimensión considerable. El cálculo de E para un arreglo particular de los núcleos, se llama *cálculo de punto simple*, ya que da un punto de la PES molecular. Una PES modelo se muestra en la figura 4.1 para ilustrar algunas de sus características principales. Se puede pensar en ella como un paisaje montañoso (con valles, laderas, montañas y mesetas), que contiene, desde un punto de vista computacional, la información necesaria para

*La geometría de una molécula no lineal con M núcleos se define mediante $3M - 6$ coordenadas nucleares independientes $q_1, q_2, \dots, q_{3M-6}$, y su energía electrónica E es una función de esas coordenadas [$E = f(q_1, q_2, \dots, q_{3M-6})$], donde f es una función que describe cómo E varía con las q 's [106]. La función E da lo que se llama superficie de energía potencial de la molécula, así llamada debido a que E es la energía potencial en la ecuación de Schrödinger para el movimiento nuclear. Si E depende de dos variables, entonces una representación de $E = f(q_1, q_2)$ en tres dimensiones da una superficie en el espacio tridimensional ordinario. Debido al gran número de variables, E es una “hipersuperficie” en un espacio abstracto de $3M - 5$ dimensiones.

comprender (y predecir) la fenomenología química del sistema.

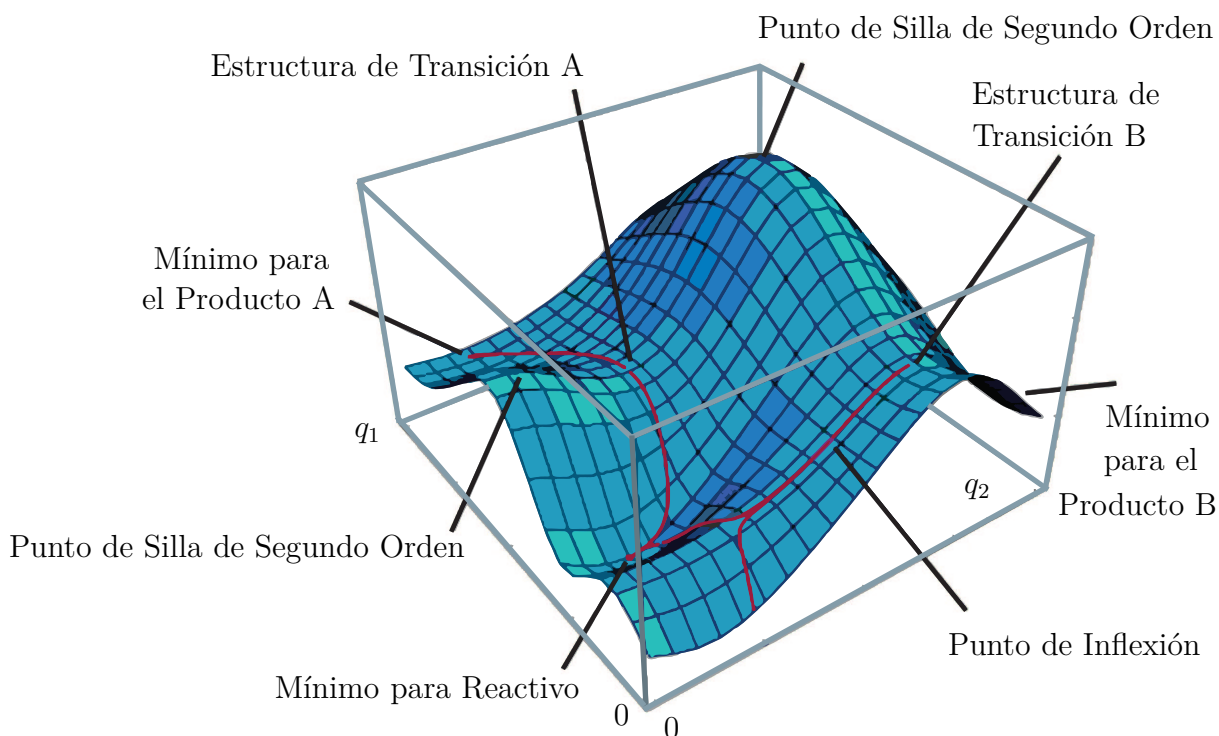


Figura 4.1: Esquema simplificado de una PES bidimensional en un gráfico tridimensional que muestra mínimos, estados de transición, puntos de silla de segundo orden, trayectorias de reacción y un punto de inflexión [107]. Para un sistema molecular no lineal con M núcleos, la PES es en realidad una “hipersuperficie” no visualizable en un espacio abstracto de $3M - 5$ dimensiones.

La noción de PES surge de manera natural cuando se invoca la aproximación de Born-Oppenheimer (BO) en la resolución de la ecuación de Schrödinger para un sistema molecular. Básicamente, esta aproximación establece que en una molécula, la distribución electrónica se ajusta rápidamente a cualquier movimiento de los núcleos, como consecuencia de que éstos, son esencialmente estacionarios en comparación con el movimiento de los electrones [108]. Como mencionamos anteriormente, la aproximación de BO es uno de los pilares primordiales de la química computacional porque hace posibles los conceptos de geometría molecular y PES, y más importante aún, simplifica la aplicación de la ecuación de Schrödinger a sistemas de interés químico, permitiéndonos enfocar nuestra atención en la energía electrónica, y añadir la energía nuclear al final.

Un *punto estacionario* sobre la PES es aquél en el que la superficie es plana, esto es, paralela a la línea horizontal correspondiente a un parámetro geométrico (o al plano correspondiente a dos parámetros geométricos, o al hiperplano correspondiente a más de dos parámetros geométricos). Una pelota colocada en un punto estacionario permanecerá equilibrada, es decir, estacionaria (para un estado de transición, este equilibrio tiene que ser de hecho inestable). En cualquier otra región de la PES la pelota rodará hacia una región de menor energía potencial. En términos matemáticos, un punto estacionario sobre una PES es aquél en el que la primera derivada de la energía electrónica con respecto a

cada parámetro geométrico es cero [109]:

$$\frac{\partial E}{\partial q_1} = \frac{\partial E}{\partial q_2} = \dots = 0. \quad (4.1)$$

Los puntos estacionarios de interés químico son mínimos ($\partial^2 E / \partial q_i \partial q_j > 0$ para todo q) y puntos de silla de primer orden o estados de transición; $\partial^2 E / \partial q_i \partial q_j < 0$ para un q , a lo largo de la coordenada intrínseca de reacción, IRC[†], y mayor que cero para todos los otros q . Los mínimos corresponden a reactivos, productos o intermediarios de reacción. En tanto que un estado de transición es el punto de energía potencial máxima E sobre el camino de mínima energía que conecta dos mínimos (véase figura 4.1).

La inspección de la figura 4.2 muestra que el estado de transición que une dos mínimos representa un máximo a lo largo de la dirección de la IRC, y un mínimo a lo largo de todas las otras direcciones. El estado de transición se denomina punto de silla dado que se localiza en el centro de una región de la PES en forma de silla de montar (ver figura 4.2). Y es, como todo mínimo, un punto estacionario, puesto que la PES en este lugar es plana: en efecto, podemos observar que una pelota colocada (sutilmente) allí, se equilibrará. Así pues, aunque ambos son puntos estacionarios, mínimos y puntos de silla difieren en que, un mínimo lo es en todas direcciones, mientras que un punto de silla es un máximo a lo largo de la coordenada de reacción y un mínimo en todas las demás direcciones.

En un sentido amplio, una *optimización de la geometría* es un proceso que consiste en la búsqueda sistemática de un punto estacionario sobre la PES partiendo de una estructura de entrada (obtenida haciendo uso de la intuición química) [109]. El punto estacionario hallado será usualmente el más cercano a la estructura de partida. Una optimización del estado de transición (la búsqueda de un estado de transición a partir de una estructura de entrada) requiere generalmente de un algoritmo especial, ya que es una labor más demandante que encontrar un mínimo. Los algoritmos modernos de optimización para la gran mayoría de los cálculos que se realizan en la práctica utilizan primeras derivadas analíticas y segundas derivadas usualmente numéricas. Luego de un cálculo de optimización de la geometría exitoso, es buena idea caracterizar el punto estacionario encontrado, en otras palabras, es aconsejable comprobar si el punto estacionario es la especie deseada (un mínimo o un estado de transición) mediante el cálculo de sus frecuencias armónicas. Para un mínimo, todas las frecuencias son reales, mientras que un estado de transición tiene una imaginaria, que corresponde al movimiento a lo largo de la coordenada de reacción. De este modo, los criterios para un estado de transición son, la presencia de una frecuencia vibracional imaginaria correspondiente a la coordenada de reacción, y una energía por encima de la de reactivos y productos.

La conclusión que deriva de la discusión expuesta en los párrafos anteriores es que el estudio de los puntos estacionarios sobre la PES y de las trayectorias que los conectan, es una estrategia de gran poder descriptivo (y predictivo) que aplicada adecuadamente, puede en principio, suministrar información invaluable en el entendimiento de los fenómenos químicos que exhibe cualquier colección de núcleos y electrones. Tanto es así que el campo de la química computacional ha desarrollado (y continúa desarrollando) una amplia gama de métodos eficientes y suficientemente precisos que pretenden conjuntamente como fin último, explorar la PES de cualquier molécula concebible.

[†]La trayectoria de energía más baja que une dos mínimos sobre la PES, la coordenada intrínseca de reacción (IRC), es el camino que sería seguido por una molécula al ir de un mínimo al otro pasando por el estado de transición (siempre que adquiera la energía suficiente para superar la barrera energética).

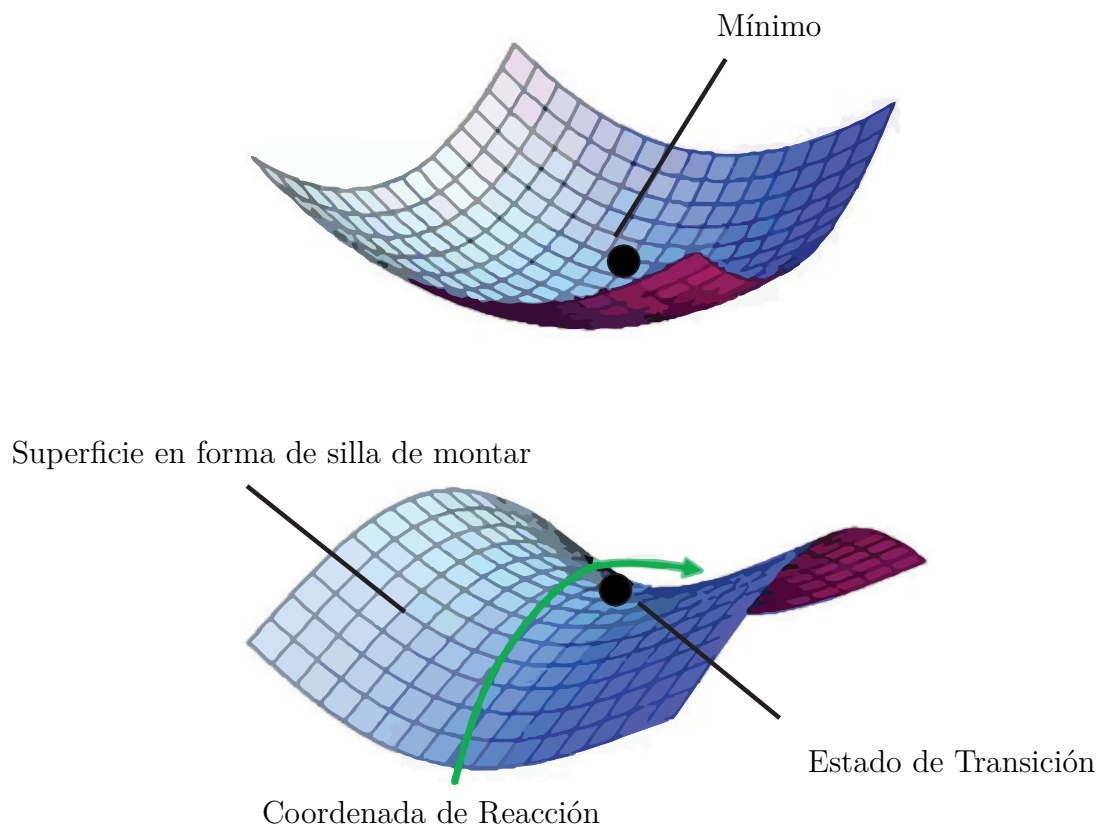


Figura 4.2: Un estado de transición o punto de silla y un mínimo sobre la PES. Para ambos, $\partial E/\partial q = 0$ para todas las coordenadas geométricas q . En el estado de transición $\partial^2 E/\partial q^2 < 0$ para $q =$ la coordenada de reacción y > 0 para todos los demás q (a lo largo de todas las otras direcciones). En un mínimo $\partial^2 E/\partial q^2 > 0$ para todos los q (a lo largo de todas las direcciones) [105].

Los cálculos de mecánica cuántica molecular que sustentan los análisis de estructura y energética propuestos en este trabajo y, desde luego, las conjeturas que derivan de ellos, se basan todos en el método de **Campo Autoconsistente en un Espacio Activo Completo**, (CASSCF, por sus siglas en inglés) [110] (sección 4.5). El cual representa una extensión del modelo de Hartree-Fock (HF) [121] especialmente conveniente en aquellas situaciones donde la naturaleza multiconfiguracional del sistema es importante, manteniendo en la medida de lo posible la simplicidad conceptual del modelo de HF. Más aún, el método CASSCF tiene muchas ventajas por encima de otros niveles de cálculo[‡]: (i) puede aplicarse tanto a estados excitados como al estado fundamental; (ii) es consistente en tamaño, y (iii) está bien definido en toda la PES de una reacción química si se elige un *espacio activo* adecuado [112]. Sin embargo, CASSCF únicamente toma en cuenta la correlación electrónica estática y no la dinámica (véase apéndice A para una discusión detallada sobre los efectos de correlación electrónica), de modo que resulta imprescindible disponer de una metodología de cálculo capaz de incluir ambos tipos de correlación electrónica. Nuestra elección fue estudiar la PES de las interacciones $\text{CH} + \text{N}_2$ y $\text{N}_2 + \text{O}$

[‡]La química cuántica computacional contemporánea se halla dominada por la *Teoría del Funcional de la Densidad* (DFT) y el método de *Cúmulos Acoplados* (CC). Si bien es cierto que ambos métodos gozan de abrumadora popularidad dada la simplicidad que supone su manejo (y debido a que DFT puede aplicarse a sistemas tan grandes como biomoléculas), tienen, sin embargo, varios fallos e inconvenientes en áreas cruciales de aplicación como estados excitados, fotoquímica y química de elementos pesados.

haciendo uso del modelo MC-QDPT[§] [113] (sección 4.6), una herramienta poderosa para investigar con gran precisión estructuras electrónicas de sistemas moleculares relativamente pequeños, más eficiente y accesible que otros métodos basados en el enfoque CASSCF que también incluyen correlación dinámica (MRCI y MRCC, por ejemplo).

Así pues, las próximas secciones de este capítulo tienen como intención introducir aquellos conceptos, constructos e ideas provenientes de la química cuántica multiconfiguracional que sirven en conjunto, como la base teórica de la presente contribución. Partiremos desde el método simple MC-SCF hasta la técnica avanzada multireferencial MC-QDPT que suministra una función de onda con simetrías espacial y de espín bien definidas, ideal para el análisis detallado de las interacciones químicas que nos interesan aquí.

4.2 Teoría Multiconfiguracional SCF

Es bien sabido que la aproximación mono-configuracional de HF para un sistema multi-electrónico tiene muchas limitaciones inherentes. Sin embargo, la sencillez conceptual del modelo de HF, junto con todas las simplificaciones matemáticas que conlleva, resultan particularmente atractivas en el desarrollo de enfoques *post-Hartree-Fock*. El método de **campo autoconsistente multiconfiguracional (MC-SCF)**, por sus siglas en inglés [114] suministra funciones de onda de mayor calidad que las que ofrece la teoría de HF, y por consiguiente, conduce a una mejor descripción de los fenómenos de interacción entre sistemas atómicos o moleculares, manteniendo a la vez, la simplicidad de asignar electrones a espín-orbitales.

En el método de Interacción de Configuraciones (CI, por sus siglas en inglés) [115], en ocasiones resulta evidente que ciertas configuraciones de la expansión lineal de CI contribuyen más que otras a la función de onda. En particular, si deseamos estudiar un sistema en el cual, un enlace químico se forma (o se está rompiendo), entonces requeriremos varias configuraciones para su apropiada descripción. Para ilustrar por qué esto es así, considérese la disociación de una molécula diatómica homopolar en sus átomos constituyentes. En el caso de tal proceso de ruptura de enlace, existe una *cuasidegeneración* de los orbitales de enlace y de antienlace en cuestión, esto es, la igualdad aproximada de sus energías. Las configuraciones, que pueden ser construidas por diversas ocupaciones de estos orbitales, tienen energías muy similares y, consecuentemente, sus contribuciones a la función de onda son de magnitud similar y deben por tanto, ser incluidas en la función de onda total.

En esta sección se discute la Teoría Multiconfiguracional SCF de estructura electrónica en términos de una partición de la función de onda molecular exacta expresada como una combinación lineal de todas las configuraciones electrónicas posibles (la función de onda de *interacción de configuraciones completa*[¶]). Cada configuración electrónica se representa ya sea por determinantes de Slater (SDs) o por funciones de configuración de

[§]A pesar de que su desarrollo e implementación computacional no son recientes, el modelo MC-QDPT no suele ser utilizado por los químicos, probablemente porque tiene algunas dificultades en la convergencia debido a la inclusión de estados electrónicos. Si bien MC-QDPT es muy útil para construir la PES de pequeñas moléculas, a fecha de hoy, no es práctico para el estudio de moléculas grandes debido a la enorme dimensión de la expansión multiconfiguracional que habría que manipular.

[¶]La función de onda exacta para un sistema de N electrones (en la aproximación de Born-

estado (CSFs, por sus siglas en inglés) adaptadas por espín. Conceptualmente, el enfoque multiconfiguracional se basa en una idea muy simple: la partición de la función de onda en dos contribuciones:

$$|\Psi\rangle = c_L |\Psi_L\rangle + c_S |\Psi_S\rangle, \quad (4.3)$$

donde $|\Psi_L\rangle$ incluye las configuraciones electrónicas más importantes dentro de la expansión full CI de la función de onda, mientras que el resto están comprendidas en $|\Psi_S\rangle$. En consecuencia, el coeficiente c_L debería aproximarse a uno. $|\Psi_L\rangle$ se construye a partir de un conjunto limitado de orbitales moleculares, popularmente denominado *espacio activo* [117]. Así, la función de onda MC-SCF se genera entonces como una interacción de configuraciones completa en el subespacio de estos orbitales activos. Los coeficientes de expansión lineal de las configuraciones y los coeficientes orbitales se determinan sobre la base del principio variacional. La segunda parte, $|\Psi_S\rangle$, se determina en un paso posterior usando técnicas de interacción de configuraciones o teoría de perturbaciones. Si bien la partición de la función de onda en dos componentes se fundamenta en una noción muy sencilla, dista mucho de ser una tarea trivial en la práctica. Así por ejemplo, definir los orbitales que se incluirán en la función de onda MC-SCF y su estructura básica (ocupación) requiere conocimiento sobre la estructura electrónica general del sistema que estamos estudiando y puede convertirse en una compleja labor. Cabe mencionar que el espacio orbital debe ser lo suficientemente grande como para incluir todas las situaciones (configuraciones) electrónicas físicamente relevantes para la superficie de energía potencial que estamos estudiando. Si estuviéramos estudiando un sistema molecular en su estado fundamental cerca de la geometría de equilibrio, podría bastar el uso de una CSF en $|\Psi_L\rangle$, la configuración de Hartree-Fock. Sin embargo, usualmente estamos interesados en porciones más grandes de la superficie de energía potencial, por ejemplo, cuando estudiamos una reacción química. Por lo tanto, necesitamos un espacio activo capaz de describir simultáneamente un elevado número de funciones de configuración electrónicas.

4.3 Método Clásico MC-SCF

Motivados por el hecho de que en los métodos de CI convencionales, los orbitales usados con fines de correlación electrónica no suelen ser los óptimos, J. Hinze y C. J. Roothan [114] desarrollaron la Teoría Multiconfiguracional MC-SCF en 1967. Así, por ejemplo, los orbitales virtuales determinados por medio de cálculos HF que son frecuentemente utilizados con propósitos de correlación en los estudios de CI, resultan esencialmente de los requerimientos de ortogonalización y no están optimizados para su uso. A fin de superar este inconveniente, en el método MC-SCF se optimizan los orbitales empleados con propósitos de correlación, al mismo tiempo que se optimizan los coeficientes lineales de las configuraciones [118].

Oppenheimer) puede escribirse como [116]

$$|\Psi^N\rangle = c_0 |\Phi_0\rangle + \sum_{a,\alpha} c_a^\alpha |\Phi_a^\alpha\rangle + \sum_{\substack{a<b \\ \alpha<\beta}} c_{ab}^{\alpha\beta} |\Phi_{ab}^{\alpha\beta}\rangle + \sum_{\substack{a<b<c \\ \alpha<\beta<\gamma}} c_{abc}^{\alpha\beta\gamma} |\Phi_{abc}^{\alpha\beta\gamma}\rangle + \dots, \quad (4.2)$$

donde $|\Phi_0\rangle$ es la configuración de Hartree-Fock, $|\Phi_a^\alpha\rangle$ es una configuración en la que una sola excitación de un electrón del espín-orbital ocupado χ_a al espín-orbital vacante χ_α ha tenido lugar. Del mismo modo, $|\Phi_{ab}^{\alpha\beta}\rangle$ es una configuración en la que una excitación doble de χ_a a χ_α y de χ_b a χ_β ha sucedido, $|\Phi_{abc}^{\alpha\beta\gamma}\rangle$ es una configuración con triple promoción electrónica, etc. Si todas las configuraciones posibles que se pueden formar a partir de un conjunto de base dado se utilizan en la ecuación (4.2), el cálculo de función de onda se conoce como **interacción de configuraciones completa**.

Expresado matemáticamente, la función de onda total MC-SCF de un sistema constituido por N electrones toma la forma de una combinación lineal finita de CSFs:

$$|\Psi_{\text{MC-SCF}}^N\rangle = \sum_a A_a |\Phi_a^N\rangle, \quad (4.4)$$

donde las $|\Phi_a^N\rangle$ son configuraciones ortonormales que están compuestas de un único o múltiples SDs, y A_a es el coeficiente de CI de la configuración $|\Phi_a^N\rangle$. En un tratamiento convencional de CI, la energía es minimizada sólo con respecto a los coeficientes de expansión lineal A_a , y los orbitales utilizados en las configuraciones se asumen conocidos (es decir, fijos respecto a la minimización). En el método MC-SCF sin embargo, los orbitales que conforman cada configuración varían con la finalidad de minimizar la energía total. Por ejemplo, si $|\Phi_a^N\rangle$ es una configuración de un solo determinante de espín-orbitales de Slater, esto es,

$$|\Phi_a^N\rangle = N' \det \{ \chi_1^a(1) \chi_2^a(2) \cdots \chi_N^a(N) \}, \quad (4.5)$$

donde N' es una constante de normalización, y

$$\chi_j^a = \sum_k c_{jk}^a \phi_k^a \quad (4.6)$$

son espín-orbitales contruidos a partir de un conjunto completo de base $\{\phi_a\}$, entonces el procedimiento MC-SCF determina los valores óptimos no sólo de los coeficientes c_{jk}^a de las funciones de base, sino también de los coeficientes lineales A_a . Conjuntamente, este proceso se repite para cada configuración en la expansión de CI de la ecuación (4.4).

La optimización simultánea de coeficientes CI y coeficientes orbitales resulta en dos conjuntos de ecuaciones que tienen que satisfacerse a la vez. El primero de ellos, es usado para obtener las energías totales y coeficientes A_a de CI, y es la ecuación secular ordinaria:

$$\det(\mathbf{H} - E\mathbf{I}) = 0. \quad (4.7)$$

Por otro lado, el segundo conjunto de ecuaciones se relaciona con la búsqueda de los orbitales óptimos, labor que supone las mayores complicaciones, ya que la descripción orbital óptima puede, al menos en principio, ser diferente para cada configuración. En específico, la minimización de la energía total con respecto a los c_{jk}^a para encontrar los orbitales óptimos [para una base dada $\{\phi_a\}$], conduce a ecuaciones similares a las que aparecen en la teoría convencional de HF, pero contienen términos adicionales que aparecen debido a la dependencia de los orbitales con la configuración particular considerada. En particular, las ecuaciones de Fock a resolver están dadas por

$$\mathbf{F}_i \mathbf{C}_i = \sum_j \varepsilon_{ij} \mathbf{S} \mathbf{C}_j, \quad (4.8)$$

donde

$$\mathbf{F}_i = \sum_a n_{ia} A_a^2 \left(\mathbf{h} + \sum_\nu \sum_j n_{ja} t_{ija}^\nu \mathbf{J}^\nu \mathbf{D}_j \right), \quad (4.9)$$

$$(\mathbf{D}_j)_{pq} = c_{jp} c_{jq}, \quad (4.10)$$

$$(\mathbf{J}^\nu)_{pq,rs} = \langle \phi_p | \hat{J}_{rs}^\nu | \phi_q \rangle \quad (4.11)$$

y

$$(\mathbf{h})_{pq} = \langle \phi_p | \hat{h} | \phi_q \rangle. \quad (4.12)$$

\mathbf{S} es la matriz de traslape orbital, n_{ia} es la ocupación del orbital i en la configuración a , \hat{h} es el operador monoeléctrico ordinario de la teoría de Hartree-Fock, t_{ija} es un coeficiente

de acoplamiento, y $(\mathbf{J}^\nu)_{pq,rs}$ es la integral de repulsión electrónica usual. En la ecuación (4.9) se aprecia cómo los diferentes orbitales surgen para distintas configuraciones, a través de sumas sobre configuraciones (ν y a). Por lo tanto, se supone que los coeficientes de configuración A_a son conocidos en la ecuación (4.9). Dado que los A_a no pueden conocerse hasta que se determinen los coeficientes orbitales, se requiere un proceso de iteración múltiple, con la autoconsistencia en los coeficientes c_{ij} de un orbital molecular, necesarios en la solución de la ecuación (4.8), seguida de una *macroiteración* entre las ecuaciones (4.7) y (4.8) hasta que los A_a y c_{ij} son autoconsistentes respecto a la siguiente iteración.

En síntesis, en el método MC-SCF clásico, nosotros:

- (i) Tomamos una expansión de CI finita (las CSFs y los orbitales para su construcción están fijos).
- (ii) Calculamos los coeficientes de las CSFs mediante el método variacional lineal de Raleigh-Ritz [119].
- (iii) Variamos los coeficientes LCAO en los espín-orbitales (4.6) manteniendo los coeficientes CI fijos para minimizar la energía.
- (iv) Volvemos al punto (i) hasta que se consiga la autoconsistencia.

Los primeros cálculos MC-SCF eran tediosos, sumamente lentos y a menudo, difíciles de convergir [118]. Pero quizá, el mayor inconveniente que enfrentó en su momento el enfoque clásico MC-SCF descrito anteriormente, fue la elección de las configuraciones a incluir (más allá de las primeras que son las obvias) en la construcción de la función de onda (4.4) [116]. Sucede pues que, se tenía que decidir previamente cuál era el conjunto suficiente de CSFs para la apropiada descripción del sistema, a fin de mantener la combinación lineal de CI tan corta como fuese posible y con ello, asegurar la viabilidad del cálculo en cuestión. Mientras que esto es bastante simple en sistemas como la molécula de H_2 , se vuelve rápidamente una tarea laboriosa para sistemas de mayor tamaño.

Puede efectuarse un estudio MC-SCF exitoso sólo si se han seleccionado las configuraciones adecuadas. De hecho, dado que la convergencia del cálculo de MC-SCF es tan fuertemente dependiente de las condiciones de “entrada”, el uso de configuraciones erróneas o una base inadecuada pueden conducir a una situación divergente. Se ha acumulado sin embargo, una gran experiencia y datos a lo largo de muchos años en este sentido, dando lugar a algunas estandarizaciones y principios que funcionan como guía.

4.4 Método Unitario MC-SCF

Otra versión del problema multiconfiguracional, sugerida por Lévy y Berthier [120], y posteriormente desarrollada por Dalgaard y Jørgensen [121], es el **método unitario MC-SCF**. En éste, las variaciones en los orbitales y coeficientes CI se describen a través de rotaciones unitarias expresadas como exponenciales de matrices antihermitianas [117]. Precisemos, antes que nada, que dedicar una sección entera a la revisión de este enfoque, es imprescindible, puesto que estos autores desarrollaron como parte de su método unitario, un procedimiento completo de optimización a segundo orden (Newton-Raphson), que desde entonces, se ha convertido en el estándar, relegando al método clásico MC-SCF

al mundo de técnicas de estructura electrónica obsoletas. Como veremos enseguida, el problema de eigenvalores no aparece en esta formulación.

Con el objeto de presentar apropiadamente el método MC-SCF unitario hemos de invocar el formalismo de segunda cuantización (ver apéndice B).

Comencemos escribiendo la función de onda total MC-SCF de la forma

$$|\Psi_{\text{MC-SCF}}\rangle = \sum_m C_m |m\rangle, \quad (4.13)$$

donde los C_m son los coeficientes de expansión lineal de CI, y $|m\rangle$ los SDs o las CSFs^{||}. Entretanto, la representación del operador Hamiltoniano electrónico molecular no relativista en segunda cuantización es

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_{ij} h_{ij} \hat{E}_{ij} + \frac{1}{2} \sum_{ijkl} g_{ijkl} (\hat{E}_{ij} \hat{E}_{kl} - \delta_{jk} \hat{E}_{il}), \quad (4.14)$$

donde en unidades atómicas

$$h_{ij} = \int \phi_i^*(\mathbf{x}) \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{\alpha}} \right) \phi_j(\mathbf{x}) d\mathbf{x}, \quad (4.15)$$

$$g_{ijkl} = \int \int \frac{\phi_i^*(\mathbf{x}_1) \phi_k^*(\mathbf{x}_2) \phi_j(\mathbf{x}_1) \phi_l(\mathbf{x}_2)}{r_{12}} d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2. \quad (4.16)$$

Aquí, cada $\phi_q(\mathbf{x})$ es un espín-orbital tomado de un conjunto ortonormal $\{\phi_P(\mathbf{x})\}$ (la coordenada generalizada \mathbf{x} representa colectivamente la coordenada espacial \mathbf{r} y la coordenada de espín σ del electrón), las Z_{α} son las cargas nucleares, r_{α} es la separación electrón-núcleo α y r_{12} la separación electrón-electrón. Además, en (4.14) hemos introducido los *operadores de excitación singulete*

$$\hat{E}_{ij} = \hat{a}_{i\alpha}^{\dagger} \hat{a}_{j\alpha} + \hat{a}_{i\beta}^{\dagger} \hat{a}_{j\beta}. \quad (4.17)$$

En estos últimos, $\hat{a}_{i\sigma}^{\dagger}$ es el operador de creación asociado con el espín-orbital $\phi_{i\sigma}$, y $\hat{a}_{i\sigma}$, el correspondiente operador de aniquilación.

Para una función de onda normalizada del tipo (4.13), la energía se obtiene como el valor esperado del Hamiltoniano (4.14):

$$E = \langle \Psi_{\text{MC-SCF}} | \hat{\mathcal{H}} | \Psi_{\text{MC-SCF}} \rangle = \sum_{ij} h_{ij} D_{ij} + \sum_{ijkl} g_{ijkl} P_{ijkl}. \quad (4.18)$$

Esta expresión de la energía constituye la base para la derivación del método de optimización unitario MC-SCF. Nótese que la información concerniente a los orbitales moleculares (los coeficientes OM) está contenida completamente dentro de las integrales de uno y dos electrones. Las matrices de densidad \mathbf{D} y \mathbf{P} por su parte, contienen la información sobre los coeficientes de CI.

^{||}Por una parte, las CSFs tienen la virtud de suministrar una expansión compacta donde cada término es también una eigenfunción de los operadores de espín (\hat{S}^2 y \hat{S}_z); por otra, los SDs proporcionan elementos de matriz del operador Hamiltoniano más simples

4.4.1 Transformaciones Orbitales y Operadores Exponenciales

Los parámetros sujetos a variación en la expresión (4.18) de la energía son los coeficientes de CI de expansión lineal y los orbitales moleculares. Desde la perspectiva más general, el método unitario MC-SCF considera estas variaciones como rotaciones en un espacio vectorial ortonormalizado. Así por ejemplo, las variaciones de los OMs corresponden a una transformación unitaria de los OMs originales en un nuevo conjunto:

$$\boldsymbol{\varphi}' = \boldsymbol{\varphi}\mathbf{U}, \quad (4.19)$$

donde $\boldsymbol{\varphi}$ es un vector renglón que incluye los orbitales iniciales, y $\boldsymbol{\varphi}'$ es el vector orbital transformado. \mathbf{U} es una matriz unitaria:

$$\mathbf{U}^\dagger \mathbf{U} = \mathbf{1}. \quad (4.20)$$

Evidentemente, la respectiva transformación de los espín-orbitales se consigue multiplicando la ecuación (4.19) por una función de espín α o β . Como resultado de tal transformación de un conjunto de espín-orbitales a otro, los operadores de creación y aniquilación cambian. A este respecto, las siguientes relaciones entre operadores originales ($\hat{a}_i^\dagger, \hat{a}_i$) y operadores transformados ($\hat{a}'_i^\dagger, \hat{a}'_i$) se cumplen, siempre que los operadores de creación se transformen del mismo modo que los espín-orbitales:

$$\begin{aligned} \hat{a}'_i^\dagger &= \sum_j \hat{a}_j^\dagger U_{ji}, \\ \hat{a}'_i &= \sum_j \hat{a}_j U_{ji}^*. \end{aligned} \quad (4.21)$$

Asimismo, podemos escribir los operadores de creación y aniquilación transformados de manera alternativa:

$$\begin{aligned} \hat{a}'_i^\dagger &= \exp(-\hat{T}) \hat{a}_i^\dagger \exp(\hat{T}), \\ \hat{a}'_i &= \exp(-\hat{T}) \hat{a}_i \exp(\hat{T}), \end{aligned} \quad (4.22)$$

donde \hat{T} es un operador antihermitiano:

$$\hat{T} = \sum_{ij} T_{ij} \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_j, \quad (4.23)$$

con la matriz \mathbf{T} antihermitiana: $\mathbf{T}^\dagger = -\mathbf{T}$. Las ecuaciones (4.22) pueden ser probadas por inducción, expandiendo en series de Taylor los operadores exponenciales y agrupando posteriormente los términos con el mismo orden en anticonmutadores para obtener la expresión

$$\hat{a}'_i^\dagger = \hat{a}_i^\dagger + [\hat{a}_i^\dagger, \hat{T}] + \frac{1}{2} [[\hat{a}_i^\dagger, \hat{T}], \hat{T}] + \dots, \quad (4.24)$$

y una relación análoga para el operador de aniquilación transformado. Los conmutadores en (4.24) se evalúan haciendo uso de las reglas básicas de anticonmutación en segunda cuantización [ecuaciones (B.9), (B.10) y (B.11) del apéndice A], por tanto:

$$[\hat{a}_i^\dagger, \hat{T}] = \sum_{kl} (\hat{a}_i^\dagger \hat{a}_k^\dagger \hat{a}_l - \hat{a}_k^\dagger \hat{a}_l \hat{a}_i^\dagger) T_{kl} = - \sum_k \hat{a}_k^\dagger (\mathbf{T})_{ki}, \quad (4.25)$$

$$[[\hat{a}_i^\dagger, \hat{T}], \hat{T}] = \dots = \sum_k \hat{a}_k^\dagger (\mathbf{T}^2)_{ki}. \quad (4.26)$$

Luego de sumar todos los términos de la ecuación (4.24), tenemos finalmente que

$$\exp(-\hat{T}) \hat{a}_i^\dagger \exp(\hat{T}) = \sum_k \hat{a}_k^\dagger \left(\mathbf{1} - \mathbf{T} + \frac{1}{2} \mathbf{T}^2 + \dots \right)_{ki} = \sum_k \hat{a}_k^\dagger [\exp(-\mathbf{T})]_{ki}. \quad (4.27)$$

Comparando (4.21) con la ecuación anterior, resulta claro que podemos identificar la matriz unitaria** $\mathbf{U} = \exp(-\mathbf{T})$ [adviértase que $\exp(-\mathbf{T})$ es una matriz y $\exp(-\hat{T})$ es un operador].

Una vez que las relaciones estrechamente vinculadas con la transformación de los operadores de creación y aniquilación a una nueva base de espín-orbitales han sido mostradas, las podemos aplicar para expresar un SD arbitrario en la nueva base, en términos del SD en la base original. Para ello, generamos el SD haciendo actuar sobre el estado de vacío $|\text{vac}\rangle$ una secuencia de operadores de creación:

$$\begin{aligned} |m'\rangle &= \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_j^\dagger \hat{a}_k^\dagger \dots |\text{vac}\rangle = \exp(-\hat{T}) \hat{a}_i^\dagger \exp(\hat{T}) \exp(-\hat{T}) \hat{a}_j^\dagger \exp(\hat{T}) \dots |\text{vac}\rangle \\ &= \exp(-\hat{T}) \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_j^\dagger \hat{a}_k^\dagger \dots |\text{vac}\rangle = \exp(-\hat{T}) |m\rangle. \end{aligned} \quad (4.28)$$

Esta importante relación pone de manifiesto que el efecto de una transformación orbital sobre un SD puede determinarse aplicando simplemente el operador $\exp(-\hat{T})$ sobre ese determinante. Haremos un uso exhaustivo de esta ecuación en la deducción del esquema de optimización MC-SCF del método unitario.

Hemos tratado hasta el momento, con una transformación unitaria arbitraria de los espín-orbitales. En el ejercicio químico-cuántico habitual, sin embargo, usualmente sólo se transforma la parte espacial de los espín-orbitales: los orbitales moleculares. Esta situación implica una ligera modificación en la forma del operador \hat{T} . Para ilustrar esta idea, ordenamos los espín-orbitales multiplicando primero los OMs, φ , por una función de espín α , seguido de los espín-orbitales obtenidos multiplicando los mismos OMs con una función de espín β :

$$\phi = (\varphi\alpha, \varphi\beta). \quad (4.29)$$

La matriz \mathbf{T} puede entonces disponerse como un arreglo de cuatro submatrices que corresponden a las transformaciones dentro y entre los dos bloques de espín-orbitales:

$$\mathbf{T} = \begin{pmatrix} \mathbf{T}_{\alpha\alpha} & \mathbf{T}_{\alpha\beta} \\ \mathbf{T}_{\beta\alpha} & \mathbf{T}_{\beta\beta} \end{pmatrix}. \quad (4.30)$$

Ahora bien, $\mathbf{T}_{\alpha\beta} = \mathbf{T}_{\beta\alpha} = \mathbf{0}$, ya que no estamos mezclando espín-orbitales con distinto espín. Además, la matriz de transformación es la misma para α y β . Así, también tenemos $\mathbf{T}_{\alpha\alpha} = \mathbf{T}_{\beta\beta}$. Sumando el operador \hat{T} sobre los orbitales moleculares nos queda

$$\hat{T} = \sum_{ij} \left(T_{ij}^{\alpha\alpha} \hat{a}_{i\alpha}^\dagger \hat{a}_{j\alpha} + T_{ij}^{\alpha\beta} \hat{a}_{i\alpha}^\dagger \hat{a}_{j\beta} + T_{ij}^{\beta\alpha} \hat{a}_{i\beta}^\dagger \hat{a}_{j\alpha} + T_{ij}^{\beta\beta} \hat{a}_{i\beta}^\dagger \hat{a}_{j\beta} \right). \quad (4.31)$$

Si utilizamos las relaciones dadas anteriormente para la matriz \mathbf{T} , la ecuación (4.31) se escribe entonces como sigue:

$$\hat{T} = \sum_{ij} T_{ij} \left(\hat{a}_{i\alpha}^\dagger \hat{a}_{j\alpha} + \hat{a}_{i\beta}^\dagger \hat{a}_{j\beta} \right) = \sum_{ij} T_{ij} \hat{E}_{ij}, \quad (4.32)$$

**De hecho, es una propiedad general de matrices unitarias que se puedan escribir como la exponencial de una matriz antihermitiana.

donde se han omitido las etiquetas $\alpha\alpha$ ($\beta\beta$) para los elementos de la matriz \mathbf{T} . T_{ij} es un elemento de esta matriz antihermítica y describe la rotación unitaria de los OMs a través de $\mathbf{U} = \exp(-\mathbf{T})$. Dado que se trabaja únicamente con orbitales moleculares reales, la matriz \mathbf{T} es real y antisimétrica ($T_{ij} = -T_{ji}$, $T_{ii} = 0$), y consecuentemente, el operador de rotación orbital de la ecuación (4.32) puede reescribirse (téngase en cuenta la suma restringida) de la forma

$$\hat{T} = \sum_{i>j} T_{ij} (\hat{E}_{ij} - \hat{E}_{ji}) = \sum_{i>j} T_{ij} \hat{E}_{ij}^- \quad (4.33)$$

4.4.2 Determinantes de Slater y Funciones de Estado Adaptadas por Espín

Como se discutió anteriormente, tanto el Hamiltoniano electrónico como las rotaciones orbitales pueden describirse en términos de operadores de excitación orbital \hat{E}_{ij} , los que tienen la particularidad de conmutar con los operadores de espín \hat{S}_z y \hat{S}^2 . Por tanto, expandir la función de onda total MC-SCF en términos de una base configuracional adaptada por espín^{††} resulta especialmente atractivo ya que el cálculo de todos los elementos de matriz que involucran al Hamiltoniano y al operador \hat{T} , se simplifica, y más importante aún, se asegura que $|\Psi_{\text{MC-SCF}}\rangle$ represente un estado puro de espín (sea eigenfunción de los operadores de espín).

Los parámetros variacionales para la parte de CI se toman como los coeficientes C_m de expansión lineal de la función de onda MC-SCF, que se escribe como

$$|\Psi_{\text{MC-SCF}}\rangle = \sum_m C_m |m\rangle, \quad (4.34)$$

donde no especificaremos la naturaleza exacta de los estados de base $|m\rangle$, excepto el requerimiento de ortonormalidad. La mayor parte del formalismo que se desarrollará en las próximas secciones de este marco teórico, es independiente de la definición específica de la base configuracional en la que se expande la función de onda. De manera que, no seremos explícitos en cuanto a la naturaleza exacta de los estados de base $|m\rangle$. Pueden ser SDs o CSFs adaptadas por espín. Durante mucho tiempo, se asumió que las CSFs eran preferibles para la ejecución de cálculos MC-SCF, ya que su uso suministra una expansión de CI mucho más corta. Recientemente, sin embargo, la experiencia ha mostrado que los cálculos con una base de SDs pueden ser realizados de manera eficiente en computadoras modernas. En efecto, los cálculos de CI más grandes efectuados hasta la fecha se han llevado a cabo utilizando SDs (el límite para cálculos full CI es hoy del orden de 10^{10} SDs) [117].

Clásicamente, la variación de los coeficientes de CI tiene lugar bajo la restricción de que la función de onda total [ecuación (4.34)] permanezca normalizada:

$$\sum_m |C_m|^2 = 1. \quad (4.35)$$

Sin embargo, se puede replantear el problema y prescindir de esta condición auxiliar, usando en su lugar, el complemento ortogonal al estado MC-SCF $|\Psi_{\text{MC-SCF}}\rangle$ como espacio

^{††}Existen muchas maneras en las que pueden generarse configuraciones adaptadas por espín a partir de una base de SDs; uno de los métodos más comúnmente usados a fecha de hoy, es el *Enfoque Grupal Unitario Gráfico (GUGA)* [122].

variacional. Este espacio variacional se define como un conjunto de estados $|K\rangle$ expandidos en términos de la misma base $\{|m\rangle\}$ empleada para expandir $|\Psi_{\text{MC-SCF}}\rangle$:

$$|K\rangle = \sum_m C_m^K |m\rangle, \quad (4.36)$$

con la propiedad $\langle K|L\rangle = \delta_{KL}$. A cada estado $|K\rangle$ le corresponde un parámetro variacional que representa la contribución de ese estado a la variación de $|\Psi_{\text{MC-SCF}}\rangle$, la cual puede describirse como una rotación unitaria entre el estado MC-SCF y el espacio complementario. El operador encargado de esta rotación se construye del mismo modo que se hizo para las rotaciones orbitales. Damos comienzo definiendo el operador antihermitiano:

$$\hat{S} = \sum_{K \neq \Psi_{\text{MC-SCF}}} S_{K\Psi_{\text{MC-SCF}}} (|K\rangle \langle \Psi_{\text{MC-SCF}}| - |\Psi_{\text{MC-SCF}}\rangle \langle K|), \quad (4.37)$$

y escribiendo el correspondiente operador unitario $\exp(\hat{S})$. En la sección próxima, al proceder con la derivación de las expresiones fundamentales del método de optimización MC-SCF unitario, utilizaremos ambos operadores, \hat{T} y \hat{S} .

4.4.3 El Gradiente de la Energía y la Matriz Hessiana MC-SCF

El siguiente punto trata con el cálculo del gradiente de energía y la matriz Hessiana correspondientes a la expresión de energía (4.18). Con este fin en mente, introducimos la variación de los coeficientes de CI operando sobre el estado $|\Psi_{\text{MC-SCF}}\rangle$ con el operador unitario $\exp(\hat{S})$ [con \hat{S} definido según la ecuación (4.37)], y las rotaciones orbitales con el operador $\exp(\hat{T})$ [con \hat{T} dado por la ecuación (4.33)]. La función de onda asociada con una variación del estado MC-SCF es entonces

$$|\tilde{\Psi}_{\text{MC-SCF}}\rangle = \exp(\hat{T}) \exp(\hat{S}) |\Psi_{\text{MC-SCF}}\rangle. \quad (4.38)$$

El orden de los operadores en la ecuación (4.38) no es arbitrario porque no conmutan. El orden inverso conduce a expresiones más complejas para la matriz Hessiana, y como el resultado final es invariante con respecto al orden, optamos por la elección más simple dada en (4.38).

Así pues, la energía del estado “variado” (4.38) será una función de los parámetros de rotación \mathbf{T} y \mathbf{S} contenidos dentro de los operadores unitarios, esto es,

$$E(\mathbf{T}, \mathbf{S}) = \langle \Psi_{\text{MC-SCF}} | \exp(-\hat{S}) \exp(-\hat{T}) \hat{\mathcal{H}} \exp(\hat{T}) \exp(\hat{S}) | \Psi_{\text{MC-SCF}} \rangle. \quad (4.39)$$

Expandiendo los operadores exponenciales a segundo orden en la expresión anterior, se obtiene

$$E(\mathbf{T}, \mathbf{S}) = \langle \Psi_{\text{MC-SCF}} | \hat{\mathcal{H}} + [\hat{\mathcal{H}}, \hat{T}] + [\hat{\mathcal{H}}, \hat{S}] + \frac{1}{2} [[\hat{\mathcal{H}}, \hat{T}], \hat{T}] + \frac{1}{2} [[\hat{\mathcal{H}}, \hat{S}], \hat{S}] + [[\hat{\mathcal{H}}, \hat{T}], \hat{S}] + \dots | \Psi_{\text{MC-SCF}} \rangle. \quad (4.40)$$

Tenemos que el primer término en esta ecuación es la energía de orden cero $E(\mathbf{0}, \mathbf{0})$ y los dos términos siguientes dan las primeras derivadas con respecto a los parámetros T_{ij}

[ecuación (4.33)] y $S_{K\Psi_{\text{MC-SCF}}}$ [ecuación (4.37)]. En particular, el segundo término del lado derecho de la ecuación (4.40),

$$\langle \Psi_{\text{MC-SCF}} | [\hat{\mathcal{H}}, \hat{T}] | \Psi_{\text{MC-SCF}} \rangle = \sum_{i>j} T_{ij} \langle \Psi_{\text{MC-SCF}} | [\hat{\mathcal{H}}, \hat{E}_{ij}^-] | \Psi_{\text{MC-SCF}} \rangle, \quad (4.41)$$

da el siguiente resultado para la primera derivada de la energía con respecto a los parámetros de rotación orbital:

$$g_{ij}^o = \langle \Psi_{\text{MC-SCF}} | [\hat{\mathcal{H}}, \hat{E}_{ij}^-] | \Psi_{\text{MC-SCF}} \rangle. \quad (4.42)$$

Aquí, el superíndice o se ha utilizado para indicar que ésta es la derivada con respecto a los parámetros de rotación orbital. La ecuación (4.42) constituye una de las condiciones para una función de onda MC-SCF, a saber, el elemento de matriz en el lado derecho de la ecuación, es cero para orbitales optimizados. Debido al estrecho parecido que guarda con la expresión correspondiente al teorema de Brillouin [123] en la teoría de Hartree-Fock, la ecuación (4.42) igualada a cero es a menudo llamada el *Teorema de Brillouin Extendido (o generalizado)*. El teorema de Brillouin establece que no hay interacción entre la función de onda de Hartree-Fock y configuraciones mono-excitadas.

Para determinar las derivadas con respecto a los parámetros de expansión de CI, hemos de evaluar el valor esperado del tercer término del lado derecho en la ecuación (4.40):

$$\langle \Psi_{\text{MC-SCF}} | [\hat{\mathcal{H}}, \hat{S}] | \Psi_{\text{MC-SCF}} \rangle = \sum_{K \neq \Psi_{\text{MC-SCF}}} S_{K\Psi_{\text{MC-SCF}}} \left(\langle \Psi_{\text{MC-SCF}} | \hat{\mathcal{H}} | K \rangle + \langle K | \hat{\mathcal{H}} | \Psi_{\text{MC-SCF}} \rangle \right). \quad (4.43)$$

Siempre que se trabaje con funciones de onda reales, la igualdad anterior muestra que la derivada buscada es (el superíndice c se ha utilizado para indicar que es la derivada con respecto a los parámetros de CI):

$$g_K^c = 2 \langle \Psi_{\text{MC-SCF}} | \hat{\mathcal{H}} | K \rangle. \quad (4.44)$$

Por consiguiente, un estado MC-SCF optimizado [para el cual la derivada (4.44) es idénticamente cero] no interactuará con el complemento ortogonal, es decir, será una solución al problema secular:

$$(\mathcal{H} - E\mathbf{1}) \mathbf{C} = \mathbf{0}, \quad (4.45)$$

donde \mathcal{H} es la matriz Hamiltoniana, \mathbf{C} es la matriz que tiene por elementos los coeficientes de expansión lineal de la función de onda MC-SCF, y E la energía del sistema. Ciertamente, esta es la condición que se esperaría encontrar para la optimización de una función de onda CI.

La determinación de las mejores matrices \mathbf{T} y \mathbf{S} es en definitiva, el objetivo central del método unitario MC-SCF expuesto. Este cálculo se lleva a cabo en el mismo paso (hecho que termina por diferenciar al método actual del clásico) y usualmente en una forma matricial, despreciando términos superiores y reteniendo sólo los cuadráticos en \hat{T} y \hat{S} . Desechar los términos superiores es equivalente a permitir rotaciones pequeñas en la transformación (4.38), y a cambio, tener un gran número de rotaciones (solución iterativa).^{‡‡}

^{‡‡}Cuando se minimiza la energía con respecto a los parámetros variacionales en el método MC-SCF clásico, se hace uso únicamente de términos lineales en la expansión de la energía con respecto a estos parámetros. En la formulación unitaria, por otra parte, usamos términos lineales y cuadráticos, lo que deviene en una mejor convergencia del método.

En un sentido amplio, la estrategia de optimización del método MC-SCF unitario [124] consiste en expandir la energía MC-SCF en términos de los parámetros variacionales \mathbf{p} :

$$E(\mathbf{p}) = E(\mathbf{p} = \mathbf{0}) + \sum_i \left(\frac{\partial E}{\partial p_i} \right)_{\mathbf{p}=\mathbf{0}} p_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j} p_i \left(\frac{\partial^2 E}{\partial p_i \partial p_j} \right)_{\mathbf{p}=\mathbf{0}} p_j + \dots, \quad (4.46)$$

donde

$$\mathbf{p} = \begin{pmatrix} \mathbf{C} \\ \mathbf{T} \end{pmatrix}. \quad (4.47)$$

En esta última expresión, \mathbf{C} y \mathbf{T} contienen los parámetros de expansión lineal y orbitales, respectivamente. De forma alternativa, la ecuación (4.46) puede escribirse en notación matricial:

$$E(\mathbf{p}) = E(\mathbf{p} = \mathbf{0}) + \mathbf{g}^\dagger \mathbf{p} + \frac{1}{2} \mathbf{p}^\dagger \mathbf{H} \mathbf{p} + \dots. \quad (4.48)$$

Aquí hemos definido el vector gradiente de energía \mathbf{g} y la matriz hessiana \mathbf{H} con los elementos correspondientes dados como

$$g_i = \left(\frac{\partial E}{\partial p_i} \right)_{\mathbf{p}=\mathbf{0}} \quad \text{y} \quad H_{ij} = \left(\frac{\partial^2 E}{\partial p_i \partial p_j} \right)_{\mathbf{p}=\mathbf{0}}. \quad (4.49)$$

Los puntos estacionarios sobre la superficie de energía [ecuación (4.46)] se obtienen como soluciones para las ecuaciones $\partial E / \partial p_i = 0$, mismas que pueden ser resueltas de modo aproximado tomando la expansión (4.48) truncada a segundo orden y haciendo posteriormente, la derivada de E igual a cero, lo que resulta en el siguiente sistema de ecuaciones lineales a resolver:

$$\mathbf{g} + \mathbf{H} \mathbf{p} = \mathbf{0} \quad \text{o} \quad \mathbf{p} = -\mathbf{H}^{-1} \mathbf{g}. \quad (4.50)$$

Tras la selección de un punto de partida, un nuevo punto se obtiene resolviendo (4.50). Luego, se redefine esta solución como el nuevo punto de partida, recalculando \mathbf{g} y \mathbf{H} , y volviendo a la ecuación (4.50). Esta técnica iterativa recibe el nombre de procedimiento Newton-Raphson (NR) y se caracteriza por convergir cuadráticamente, es decir, el vector de error en la iteración n es una función cuadrática del vector de error en la iteración $n-1$. Esto no significa necesariamente que el procedimiento NR converja rápidamente, o incluso del todo. Sin embargo, cerca del punto estacionario, podemos esperar un comportamiento cuadrático. La dificultad vinculada con la determinación de la matriz hessiana, y más específicamente, los problemas que conlleva la estimación de los términos de acoplamiento entre rotaciones orbitales y de CI, ha dado lugar al desarrollo de una variedad de enfoques simplificados, donde la matriz hessiana se aproxima.

Dejaremos la discusión hasta aquí y nos ocuparemos de la construcción de una función de onda MC-SCF viable.

4.5 Selección del Espacio de Configuraciones, el Método CASSCF

En la actualidad, cualquier químico (con o sin instrucción en el campo de la química cuántica), sería capaz de realizar cálculos SCF de sistemas moleculares (de capa cerrada o no restringidos), prácticamente de manera automatizada usando programas de fácil manejo y alta disponibilidad. Esto es, el usuario interesado tan sólo tiene que proporcionar

la información estructural de la molécula (la especificación de los átomos implicados y la conectividad de los mismos), y sugerir un conjunto de funciones de base. Este es probablemente, el logro de mayor trascendencia que ha conseguido la química teórica hasta el momento, puesto que el usuario puede centrarse exclusivamente en su problema químico aún sin poseer conocimiento alguno sobre el funcionamiento del programa que está ejecutando.

La inmensa mayoría de los químicos cuánticos utilizan hoy en día DFT, una teoría que ha llegado a ser dominante en la realización de los cálculos químico-cuánticos y quizá, el principal método para interpretar teóricamente los conceptos químicos (DFT se ha usado para proporcionar definiciones cuantitativas de conceptos químicos tales como electro-negatividad, dureza, blandura, y otras medidas de reactividad). Los comentarios hechos arriba son igualmente válidos para el tratamiento del funcional de la densidad de una molécula, con la problemática adicional de que se debe tener en cuenta la precisión que puede obtenerse utilizando diferentes funcionales. Esta precisión, en general, varía sustancialmente de un tipo de moléculas a otro y para diferentes propiedades moleculares. De tal manera que, resulta imprescindible adquirir un conocimiento razonable de los trabajos anteriores en el campo para valorar la calidad de los resultados obtenidos.

A pesar de varios intentos notables, la teoría MC-SCF no ha alcanzado todavía la situación de “*caja negra*”^{§§} de las aplicaciones SCF (y DFT). Ésto por supuesto, representa una gran dificultad, pues el método MC-SCF es en muchas ocasiones un mejor punto de partida para los cálculos químico-cuánticos. Un nuevo desarrollo encaminado hacia procedimientos más automatizados para este enfoque por ende, sería de un valor formidable.

Atendiendo a estas consideraciones, podríamos entonces preguntarnos, ¿por qué es más complicado realizar un cálculo MC-SCF? A diferencia de lo que sucede con los métodos monodeterminantales SCF y DFT, en la teoría MC-SCF, estamos obligados a decidir de antemano cuál será la estructura general de la función de onda, es decir, hemos de hacer un juicio *a priori* sobre cuáles son las configuraciones electrónicas más importantes a incorporar en la función de onda MC-SCF. Ésto, es sin embargo, una tarea completamente inasequible sin un conocimiento previo de la estructura electrónica del sistema en cuestión, que si bien es cierto, no es demasiado difícil de obtener en situaciones usuales de enlace, puede por el contrario, ser un tanto complicado de adquirir en ciertas circunstancias (por ejemplo, al tratar con un estado de transición de una reacción química). A continuación, discutiremos cómo estas dificultades son parcialmente resueltas por el método de **campo autoconsistente en un espacio activo completo (CASSCF)** de Roos, Taylor y Siegbahn [125], que ha tenido tremendo impacto en el uso del enfoque multiconfiguracional. Aquí, el problema se reduce a definir un conjunto de orbitales activos, que describirán los efectos de cuasidegeneración, y cuya elección, requerirá de un conocimiento de la estructura electrónica del sistema. Así pues, la elección de estos orbitales activos no está clara en CASSCF, y se tienen que hacer varias pruebas antes de que se haya encontrado la mejor opción. En consecuencia, este método todavía está lejos de ser una situación de caja negra y el procedimiento de cálculo no es fácilmente automatizado.

El fundamento primordial del método CASSCF es una partición del espacio orbital en distintos subconjuntos que originan ciertas restricciones para las configuraciones

^{§§}El término *caja negra* se refiere a cualquier dispositivo, proceso o sistema cuyas entradas y salidas (resultados), y las relaciones que existen entre ellas, son conocidas, pero cuya estructura o funcionamiento interno no está bien, o en absoluto comprendido.

electrónicas utilizadas en la construcción de la función de onda MC-SCF. En el esquema de partición CASSCF utilizado en este trabajo, el espacio orbital se divide en:

1. **Orbitales Inactivos.** Estos orbitales moleculares se mantienen doblemente ocupados en todas las configuraciones electrónicas. El número de electrones que ocupan estos orbitales es, pues, el doble del número de orbitales inactivos. Los electrones restantes (llamados electrones activos) ocupan los orbitales activos.
2. **Orbitales Activos.** Son aquellos que no tienen restricción en sus números de ocupación en las configuraciones electrónicas, salvo aquellas impuestas por el espín y simetría espacial. Los orbitales activos se deben escoger de tal manera que la función de onda CASSCF sea lo suficientemente flexible para representar tanto al sistema como a los procesos de interés, y su elección se basa esencialmente en intuición.
3. **Orbitales Externos** (también llamados orbitales secundarios o virtuales). Abarcan el resto del espacio orbital, definido a partir del conjunto de base utilizado para construir los orbitales moleculares y se encuentran desocupados en todas las configuraciones.

La Figura 4.3 ilustra el espacio orbital activo de una de las configuraciones electrónicas que componen una función de onda CASSCF, con dos electrones en tres orbitales activos, acoplados a un singulete.

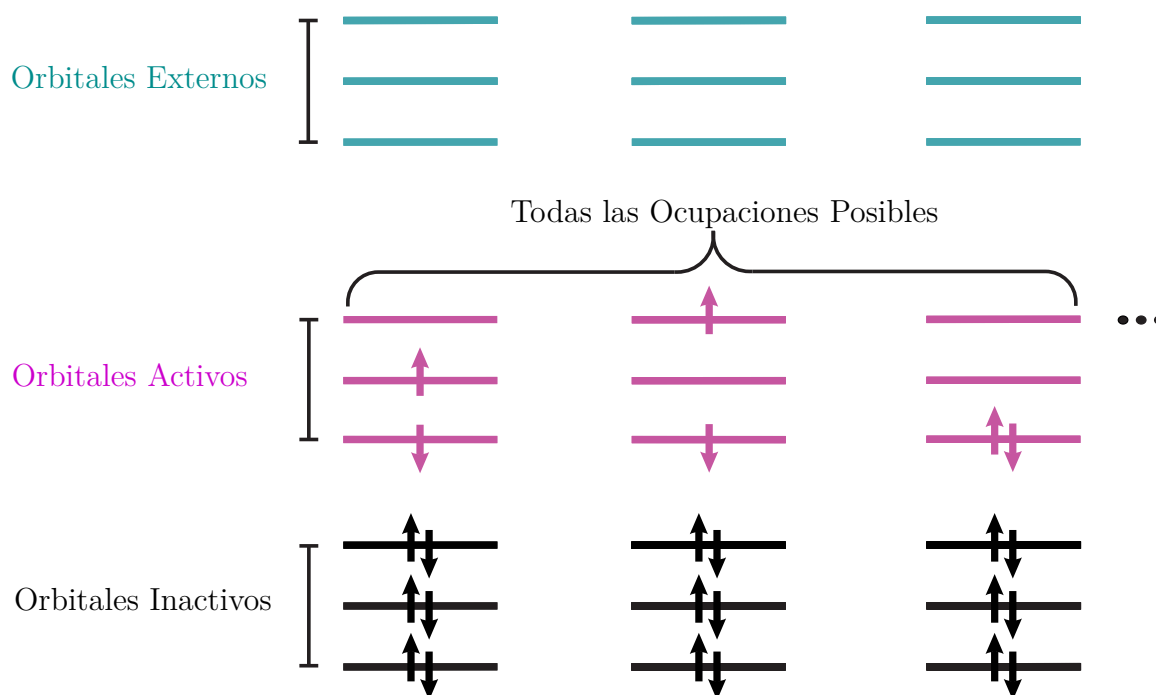


Figura 4.3: Un procedimiento de construcción de las configuraciones electrónicas en la expansión CASSCF. Los orbitales de capas internas son usualmente inactivos, es decir, están ocupados doblemente en cada configuración. Dentro del espacio conformado por orbitales inactivos y activos, creamos el conjunto de todas las configuraciones que pueden formarse distribuyendo los electrones activos en todas las formas posibles, teniendo el mismo espín y la misma simetría espacial. A un determinado umbral, los espín-orbitales de energía superior se ignoran completamente en los cálculos [173].

Como resultado de que en general, el número total de electrones del sistema es menor

que el doble del número de orbitales inactivos + activos, la cantidad de configuraciones electrónicas generadas por el espacio orbital es mayor que la unidad. La función de onda total se escribe entonces como una combinación lineal de todas las configuraciones, en el espacio de N -electrones, que satisfacen los requerimientos de simetría espacial y de espín. El método es en este sentido “completo” en el espacio configuracional extendido por los orbitales activos.

La simplicidad conceptual del modelo CASSCF reside en el hecho de que una vez elegidos los orbitales inactivos y activos, la función de onda queda completamente especificada. La principal dificultad técnica inherente al método CASSCF, es el tamaño de la expansión de CI, N_{CAS} , dado por la *fórmula de Weyl* [126], que nos da la dimensión de la representación irreducible del grupo unitario $U(n)$ asociado con n orbitales activos, N electrones activos, y un espín total S (nótese el uso de los llamados coeficientes binomiales):

$$N_{\text{CAS}} = \frac{2S+1}{n+1} \binom{n+1}{N/2-S} \binom{n+1}{N/2+S+1}. \quad (4.51)$$

Como vemos, el número de funciones de configuración de estado N_{CAS} aumenta considerablemente conforme lo hace el tamaño n del espacio orbital activo. En la práctica, esto significa que existe un límite bastante estricto en el tamaño de este espacio. La experiencia ha mostrado que de hecho, este límite se alcanza normalmente para n alrededor de 12-16 (excepto en sistemas que tienen sólo unos pocos electrones) [127], y su existencia, no representa ningún problema serio; de modo que, una buena aproximación a la función de onda «cuando están presentes degeneraciones cercanas» se logra en la mayoría de los casos con sólo unos pocos orbitales activos.

En este sentido se comprende que la elección del espacio activo reviste una importancia crucial, y depende tanto de la molécula sobre la que se está trabajando como del fenómeno químico. Cuando el espacio activo no incluye toda la física relevante para el fenómeno en estudio, los resultados que se obtienen pueden ser engañosos, y no existe un método sistemático para detectarlo.

Cada aplicación presenta su propio conjunto de restricciones en la selección del espacio activo, por lo que es imposible establecer un procedimiento general para su adecuada obtención. Por consiguiente, todos los esfuerzos destinados a hacer del método CASSCF un procedimiento de caja negra, han fracasado.

Si bien es cierto que el método CASSCF suministra una función de onda cualitativamente correcta por la inclusión de lo que se denomina *correlación electrónica estática*, no ha sido desarrollado para tratar con efectos de *correlación dinámica*, sino más bien, para ser un buen punto de partida para tales estudios. Por ello se hace necesario trabajar con un método de cálculo que incluya la correlación electrónica dinámica y su contribución a la energía electrónica total, a fin de lograr resultados cuantitativamente correctos.

Existen básicamente tres enfoques basados en el método CASSCF, que incluyen correlación dinámica: Interacción de Configuraciones (MRCI), Cúmulos Acoplados (MRCC) y Teoría de Perturbaciones (MRPT) [128].

De entre los tres, MRCI ha ganado marcada popularidad, un método bastante útil en la construcción de superficies de energía potencial de moléculas pequeñas. Pese a que se han dedicado numerosos esfuerzos a desarrollar el método hasta el punto en que sea aplicable a sistemas de considerable dimensión y aumentar su eficiencia, incluso hoy día, MRCI es tan costoso computacionalmente, que no representa una alternativa práctica

general a causa del descomunal tamaño de la expansión de CI.

Al igual que MRCI, el método de Cúmulos Acoplados Multireferencial MRCC se ha estudiado durante muchos años, y aunque posee características atractivas tales como consistencia en tamaño^{¶¶}, aún no se ha establecido plenamente; de allí que los paquetes computacionales donde sea implementado no sean de fácil acceso.

Una tercera técnica que toma en cuenta la correlación dinámica es la Teoría de Perturbaciones Multireferencial MRPT. En la actualidad, MRPT tienen tres formas. La primera forma es la Teoría de Perturbaciones Cuasidegenerada (QDPT) [129] convencional, donde una matriz Hamiltoniana efectiva se construye a partir de una base de CSFs y posteriormente se diagonaliza para obtener las energías de los estados de interés. Los elementos de la matriz Hamiltoniana efectiva a segundo orden están dados por

$$\left[K_{\text{eff}}^{(0-2)} \right]_{AB} = \langle A | \hat{\mathcal{H}} | B \rangle + \frac{1}{2} \sum_I \left\{ \frac{\langle A | \hat{\mathcal{H}}' | I \rangle \langle I | \hat{\mathcal{H}}' | B \rangle}{E_B^{(0)} - E_I^{(0)}} + \frac{\langle B | \hat{\mathcal{H}}' | I \rangle \langle I | \hat{\mathcal{H}}' | A \rangle}{E_A^{(0)} - E_I^{(0)}} \right\}, \quad (4.52)$$

donde $\hat{\mathcal{H}}$ y $\hat{\mathcal{H}}'$ denotan los operadores Hamiltoniano y de perturbación, respectivamente; $|A\rangle$ y $|B\rangle$ indican las CSFs en el espacio activo, $\{I\}$ es el conjunto de todas las configuraciones simple y doblemente excitadas con respecto a las configuraciones de referencia en el espacio activo completo, y $E_A^{(0)}$ es la energía de orden cero de la CSF $|A\rangle$. El Hamiltoniano total en la ecuación (4.52) se divide en

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}^0 + \hat{\mathcal{H}}', \quad (4.53)$$

donde $\hat{\mathcal{H}}^0$ es un Hamiltoniano sin perturbar y $\hat{\mathcal{H}}'$ como dijimos antes, es una perturbación. El Hamiltoniano de orden cero es una suma de operadores de una partícula:

$$\hat{\mathcal{H}}^0 = \sum_{ij\sigma} f_{ij} \hat{a}_{i\sigma}^\dagger \hat{a}_{j\sigma} \delta_{ij} = \sum_{i\sigma} \varepsilon_i \hat{a}_{i\sigma}^\dagger \hat{a}_{i\sigma}, \quad (4.54)$$

donde ε_i se define como la energía orbital. La etiqueta σ denota el índice de espín. Los elementos de matriz f_{ij} son

$$f_{ij} = h_{ij} + \sum_{kl} D_{kl}^{\text{av}} \left[(ij|kl) - \frac{1}{2} (ik|jl) \right], \quad (4.55)$$

donde D_{kl}^{av} denota la matriz de densidad de una partícula de estados promediados. Por su parte, la forma explícita en segunda cuantización de la perturbación es

$$\hat{\mathcal{H}}' = \sum_{ij} (h_{ij} - \varepsilon_i \delta_{ij}) \hat{E}_{ij} + \frac{1}{2} \sum_{ijkl} (ij|kl) (\hat{E}_{ij} \hat{E}_{kl} - \delta_{jk} \hat{E}_{il}). \quad (4.56)$$

Debido a que la matriz Hamiltoniana efectiva se calcula con una base de CSFs puras, todas las funciones de referencia en el cálculo perturbativo son monoconfiguraciones, y por lo tanto, la QDPT convencional se clasifica a menudo como una teoría de perturbaciones multi-estado de base monoconfiguracional, para distinguirla de las otras dos MRPTs. La historia de la QDPT es larga y sus inicios se remontan a 1950. A pesar de esto, los químicos cuánticos no suelen utilizarla por sus serios problemas en la convergencia y excesiva inestabilidad.

^{¶¶}Se dice que un método es *consistente en tamaño* si la energía de un sistema que se disocia en subsistemas alcanza la suma de las energías de los subsistemas aislados en el límite de separación infinita de los subsistemas [116].

La segunda forma es la Teoría de Perturbaciones Rayleigh-Schrödinger (RSPT) basada en una función de referencia multiconfiguracional [130]. Aquí, se determinan primero los coeficientes de CI y los OMs a través del método CASSCF, y en seguida se aplica la RSPT usando la función de onda CASSCF como referencia. La energía a segundo orden está dada por

$$E^{(0-2)} = \langle \alpha | \hat{\mathcal{H}} | \alpha \rangle + \sum_I \frac{\langle \alpha | \hat{\mathcal{H}}' | I \rangle \langle I | \hat{\mathcal{H}}' | \alpha \rangle}{E_\alpha^{(0)} - E_I^{(0)}}, \quad (4.57)$$

donde $|\alpha\rangle$ es una función de onda CASSCF. En vista de que este tratamiento utiliza una única función de onda multiconfiguracional como referencia, se clasifica por tanto, como una teoría de perturbaciones mono-estado de base multiconfiguracional.

4.6 Teoría de Perturbaciones Multireferencial MC-QDPT a Segundo Orden

En la década de los noventas, H. Nakano propuso una teoría de perturbaciones multi-estado de base multiconfiguracional [131] que unifica los dos tipos de MRPTs discutidas previamente, denominada **Teoría de Perturbaciones Cuasidegenerada con funciones MC-SCF de referencia** (MC-QDPT, por sus siglas en inglés). A fin de calcular las energías de interés, en este modelo se realizan inicialmente cálculos CASSCF de estados promediados*** para establecer las funciones de referencia, que a su vez, se emplean en una etapa subsecuente para construir una matriz Hamiltoniana efectiva, que finalmente es diagonalizada. Los elementos de la matriz Hamiltoniana efectiva a segundo orden vienen dados por

$$\left[K_{\text{eff}}^{(0-2)} \right]_{\alpha\beta} = \langle \alpha | \hat{\mathcal{H}} | \beta \rangle + \frac{1}{2} \sum_I \left\{ \frac{\langle \alpha | \hat{\mathcal{H}}' | I \rangle \langle I | \hat{\mathcal{H}}' | \beta \rangle}{E_\beta^{(0)} - E_I^{(0)}} + \frac{\langle \beta | \hat{\mathcal{H}}' | I \rangle \langle I | \hat{\mathcal{H}}' | \alpha \rangle}{E_\alpha^{(0)} - E_I^{(0)}} \right\}, \quad (4.59)$$

que difieren del caso QDPT convencional en que las funciones de referencia $|\alpha\rangle$ y $|\beta\rangle$ son multiconfiguracionales. Esta teoría incluye la RSPT (el caso en el que el conjunto de funciones de referencia se reduce a una función única) y la QDPT común (el caso en el que cada función de referencia multiconfiguracional se reduce a una única CSF) como casos especiales.

El cálculo de las energías MC-QDPT consta de cuatro pasos:

- (i) determinación de orbitales moleculares,

***En el método MC-SCF de estados promediados (SA-MCSCF) propuesto por Werner y Meyer [132], los orbitales moleculares y coeficientes de expansión lineal de la función de onda se optimizan para una serie de estados electrónicos. La energía se escribe como un promedio de las energías para cada estado individual:

$$E^{\text{av}} = N^{-1} \sum_i^N E_i, \quad (4.58)$$

donde N es el número de estados considerados. Usualmente, los estados en este promedio se ponderan y sus pesos reflejan su importancia. SA-MCSCF fue introducida principalmente, para evitar el problema conocido como *root flipping*, un fenómeno en el que la solución oscila entre dos estados casi degenerados. A pesar de no estar totalmente justificado teóricamente, se ha mostrado además que los algoritmos que emplean el método SA-MCSCF tienen mejores propiedades de convergencia que aquellos que emplean el método MC-SCF estándar.

- (ii) determinación de las funciones de onda CAS de referencia,
- (iii) construcción de la matriz Hamiltoniana efectiva, y
- (iv) diagonalización de la matriz Hamiltoniana efectiva.

La MC-QDPT se caracteriza (al igual que las otras dos MRPTs) por: (1) ser consistente en tamaño, (2) ofrecer en ciertos casos resultados más precisos que algunos métodos tradicionales altamente correlacionados, (4) ser estable en una amplia región de la superficie de energía potencial, y (5) poseer una implementación computacional más eficiente que otros métodos multireferenciales.

La tremenda capacidad de MC-QDPT como herramienta para investigar la estructura electrónica de moléculas y superficies de energía potencial de reacciones químicas ha sido comprobada por innumerables aplicaciones precedentes [133]. MC-QDPT ofrece energías relativas (energías de excitación, energías de activación, etc.) altamente precisas. Adicionalmente, presenta ciertas ventajas sobre las otras dos teorías de perturbaciones multireferenciales, a saber, (a) varias soluciones de interés pueden obtenerse simultáneamente, (b) se puede aplicar a sistemas donde existen estados degenerados o cuasidegenerados y (c) los recursos computacionales requeridos no dependen fuertemente del tamaño del espacio activo y del conjunto de funciones de base.





5 Métodos y Detalles Computacionales

5.1 Aspectos Generales

Los puntos estacionarios sobre las superficies de energía potencial de los sistemas investigados $\text{CH}(^2\Pi) + \text{N}_2$ y $\text{N}_2 + \text{O}$, se obtuvieron mediante el uso de gradientes analíticos de las energías MC-SCF y fueron seguidamente identificados como mínimos, estados de transición o puntos de silla de orden superior calculando su Hessiana nuclear (por gradientes analíticos de diferenciación finita) y verificando la presencia de 0, 1 o > 1 valores propios negativos, respectivamente, con espacios activos de alrededor de 700 CSFs. Asimismo, los caminos de reacción de energía mínima (IRCs, por sus siglas en inglés) se hallaron con el algoritmo de segundo orden desarrollado por González y Schlegel [134]. La búsqueda de puntos estacionarios y los cálculos de IRC se realizaron con el programa de estructura electrónica GAMESS [135], y utilizando las bases Def2-TZVP que incluyen todos los electrones, publicadas por F. Weigend y R. Ahlrichs [136]. Los conjuntos de funciones de base se obtuvieron a partir de la base de datos *Basis Set Exchange* desarrollada y distribuida por *EMSL Office of Science* [137,138]. Todos los cálculos se realizaron en un servidor ensamblado para procesadores multi-core (INTEL XENON E5 2650 de 2.00 GHz, 64 GB de memoria DDR3 y disco duro interno de 2.00 TB).

Tras la caracterización MC-SCF de los puntos estacionarios, se calculó la energía de éstos con el método de estructura electrónica ab initio MC-QDPT a segundo orden que emplea funciones de onda multiconfiguracionales (necesarias para una descripción cualitativa correcta de los procesos de formación y ruptura de enlaces químicos) y toma en cuenta la correlación electrónica dinámica. Para el sistema $\text{CH}(^2\Pi) + \text{N}_2$ se utilizaron funciones de onda CASSCF (21,14) sin restricciones de simetría que incluyen todas las configuraciones posibles consistentes con la simetría de espín que se pueden obtener mediante la distribución de 21 electrones activos en 14 orbitales activos ($N_{\text{CAS}} = 182, 182$ para estados doblete y $N_{\text{CAS}} = 151, 008$ para estados cuadruplete). Para alcanzar la más alta precisión cuantitativa asequible (más que para mejorar la descripción cualitativa de la química involucrada), el espacio activo para cada sistema modelado se amplió tanto como nos permitió el programa GAMESS de acuerdo con nuestros recursos computacionales.

5.2 Exploración de las Superficies de Energía Potencial de las Interacciones Investigadas

5.2.1 Reacción $\text{CH} + \text{N}_2 \rightarrow \text{HCN} + \text{N}$

Estrictamente hablando, para modelar una reacción química en la que están implicados cuatro átomos, requerimos en principio, superficies de energía potencial de seis dimensiones. No obstante, debido a la gran cantidad de geometrías en las que la energía MC-QDPT tendría que ser evaluada, la construcción de tales superficies para los seis grados de libertad sobre la base de cálculos ab initio es una tarea prohibitiva e innecesaria, ya que esperamos en general que varios grados de libertad del sistema $\text{CH} + \text{N}_2$ sean más pasivos, y que su exclusión no afecte los resultados de manera apreciable.

5.2.2 Reacción 1A: Formación de Radicales Libres $\text{NCN} \left({}^3\Sigma_g^- \right) + \text{H} \left({}^2\text{S}_{1/2} \right)$

El estudio teórico MC-QDPT de la interacción $\text{CH} + \text{N}_2$ es especialmente intensivo desde el punto de vista computacional debido al alto nivel de correlación y al gran conjunto de base necesarios para describir con fiabilidad la energética de un proceso que involucra el rompimiento del triple enlace $\text{N} \equiv \text{N}$. Por esta razón, hemos elegido el uso de un modelo bidimensional para esta reacción, el cual se explica a continuación.

Si bien resulta difícil justificar la omisión de cuatro de los seis grados de libertad del sistema, es de esperar que con una elección apropiada de las dos coordenadas más activas, un modelo bidimensional sea capaz de capturar la física relevante del proceso $\text{CH} + \text{N}_2 \rightarrow \text{NCN} + \text{H}$. Concretamente, se seleccionaron como coordenadas activas para la superficie doblete la separación internuclear $\text{N} - \text{N}$, $R_{\text{N}-\text{N}}$, y la separación $\text{C} - \text{N}_2$ (la distancia comprendida entre el átomo de carbono y el centro de masas de N_2), $R_{\text{C}-\text{N}_2}$, optimizando en cada cálculo los grados de libertad restantes (la longitud de enlace $\text{C} - \text{H}$, los ángulos de enlace que especifican la orientación del átomo de H con respecto al plano $\text{C} - \text{N} - \text{N}$ y el ángulo de aproximación $\text{C} \rightarrow \text{N}_2$). Así pues, del diagrama tridimensional que resulta de graficar la energía potencial MC-QDPT (calculada con un espacio activo pequeño de alrededor de 700 CSFs) como función de $R_{\text{N}-\text{N}}$ y $R_{\text{C}-\text{N}_2}$, se tomaron varias porciones bidimensionales con el objeto de obtener curvas correspondientes a etapas elementales del proceso. A partir de estos cortes bidimensionales, se construyó entonces la trayectoria de reacción de mínima energía que conecta a los reactivos $\text{CH} + \text{N}_2$ con las especies radicales $\text{NCN} + \text{H}$, previa caracterización MC-SCF de puntos estacionarios [partiendo de las estructuras razonablemente cercanas del diagrama $E = f(R_{\text{N}-\text{N}}, R_{\text{C}-\text{N}_2})$] y verificación de conectividades de mínimos y estados de transición mediante cálculos de coordenada intrínseca de reacción.

5.2.3 Reacción 1B: Recombinación de Radicales Libres $\text{NCN} (^3\Sigma_g^-) + \text{H} (^2\text{S}_{1/2})$

Para explorar el canal de recombinación radicalaria que conecta a $\text{NCN} + \text{H}$ con los productos $\text{HCN} + \text{N}$, se investigaron las curvas de energía potencial para los estados electrónicos (doblete y cuadruplete) que pueden evolucionar a partir de la inserción del átomo de H en uno de los enlaces C – N del radical lineal NCN . Dichas curvas se obtuvieron a partir de cálculos de optimización de geometría realizados para valores seleccionados del ángulo $\angle\text{NHC}$ (desde un valor inicial de $\angle\text{NHC} = 0.05^\circ$ hasta un valor final de $\angle\text{NHC} = 130^\circ$ con $\Delta\angle\text{NHC} = 5^\circ$).

5.3 Segunda Parte: Reacción $\text{N}_2 + \text{O} (^3\text{P}) \rightarrow \text{N}_2\text{O}$

Reacción 2A: $\text{N}_2 (^1\Sigma_g^+) + \text{O} [\uparrow\uparrow (^3\text{P})] \longrightarrow \text{N} [\uparrow\uparrow\uparrow (^4\text{S})] + \text{NO} [\downarrow (^2\Pi)]$

Para elucidar las trayectorías triplete $^3A''$ y $^3A'$ de mínima energía que conectan a los reactivos $\text{N}_2 (^1\Sigma_g^+) + \text{O} (^3\text{P})$ con las especies radicales $\text{N} (^4\text{S}) + \text{NO} (^2\Pi)$, se optó por emplear un enfoque análogo al seguido en la obtención del canal de reacción 1A del sistema $\text{CH} + \text{N}_2$, con la particularidad de que en este caso, se eligieron como coordenadas activas, la separación internuclear NN , $R_{\text{N-N}}$, y la separación $\text{O} - \text{N}_2$ (la distancia del átomo de carbono al centro de masas del N_2), $R_{\text{O-N}_2}$, optimizando en cada cálculo los grados de libertad restantes (el ángulo entre los vectores asociados con $R_{\text{N-N}}$ y $R_{\text{O-N}_2}$). Aquí, las coordenadas $R_{\text{N-N}}$ y $R_{\text{O-N}_2}$ fueron variadas desde 0.9 hasta 2.6 Å con $\Delta R_{\text{N-N}}$ y $\Delta R_{\text{O-N}_2}$ igual a 0.1 Å.

Reacción 2B: $\text{N} [\uparrow\uparrow\uparrow (^4\text{S})] + \text{O} [\downarrow\downarrow (^3\text{P})] \longrightarrow \text{NO} [\uparrow (^2\Pi)]$

Evidentemente, en el radical NO únicamente hay un parámetro geométrico variable, la distancia interatómica $R_{\text{N-O}}$. Por ello, la superficie de energía potencial se construyó aproximando gradualmente los átomos de N y O desde una distancia inicial de $R_{\text{N-O}} = 6$ Å hasta una distancia final de $R_{\text{N-O}} = 0.8$ Å por medio de decrementos sucesivos de 0.05 Å.

5.3.1 Reacción 2C: $\text{NO} [\uparrow (^2\Pi)] + \text{NO} [\uparrow (^2\Pi)] \longrightarrow \text{ON} - \text{NO} (\uparrow\uparrow)$

Para la descripción de la formación del dímero N_2O_2 a partir de sus monómeros constituyentes NO , se investigó la aproximación lineal de los fragmentos NO por el lado de

los átomos de nitrógeno: $\text{ON} \rightarrow \leftarrow \text{NO}$. Las curvas de energía potencial para los estados triplete y singlete que surgen de tal enfoque fueron construidas realizando cálculos de optimización de geometría a valores fijos de la distancia intermonomérica $R_{\text{N-N}}$ con $\Delta R_{\text{N-N}} = 0.05 \text{ \AA}$.

5.3.2 Reacción 2D: $\text{ON} - \text{NO} (\uparrow\uparrow) \longrightarrow \text{N}_2\text{O} ({}^1\Sigma^+) + \text{O} [\uparrow\uparrow ({}^3\text{P})]$

Por último, la curva de potencial para la reacción $\text{ON} - \text{NO} \rightarrow \text{N}_2\text{O} ({}^1\Sigma^+) + \text{O} ({}^3\text{P})$ se obtuvo tomando como punto de partida un archivo de entrada de los productos $\text{N}_2\text{O} ({}^1\Sigma^+) + \text{O} ({}^3\text{P})$ a una separación entre fragmentos de 10.0 \AA , y posteriormente, disminuyendo paulatinamente entre cada cálculo la distancia $\text{ONN} - \text{O}$ y optimizando los demás parámetros geométricos, hasta alcanzar el mínimo correspondiente a la especie dimérica N_2O_2 .





6 Resultados y Discusión

6.1 Primera Parte: Estudio Teórico de la Reacción $\text{CH} + \text{N}_2 \rightarrow \text{HCN} + \text{N}$

6.1.1 Reacción 1A: Formación de Radicales Libres $\text{NCN} (^3\Sigma_g^-) + \text{H} (^2\text{S}_{1/2})$

Primeramente, de cuentas, uno de los canales investigados para el acercamiento del radical metilidino CH al triple enlace $\text{N} \equiv \text{N}$ de la molécula homonuclear de N_2 , muestra que la interacción $\text{CH} + \text{N}_2$ tiene lugar primeramente sobre la superficie de energía potencial doblete vinculada con el estado electrónico basal para formar un complejo de geometría C_s cíclica $^2\text{INT1}$ a través del estado de transición $^2\text{TS1}$ (véase figura 6.1). Se estima que la altura de la barrera energética asociada es alrededor de $14.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ a nivel MCQDPT/Def2-TZVP. En el intermediario cíclico $^2\text{INT1}$, ambos enlaces C – N son sencillos (y equivalentes), como lo revela su longitud de enlace de $\sim 1.40 \text{ \AA}$ (figura 6.2), en cambio, el enlace N – N posee un carácter doble, tal y como lo indica la longitud del enlace de 1.26 \AA . Luego de superar una barrera de energía de aproximadamente $16.1 \text{ kcal mol}^{-1}$, la estructura $^2\text{INT1}$ evoluciona a un complejo ligeramente más estable* C_{2v} $^2\text{INT2}$, en el cual, los enlaces C – N son de carácter doble, y el N – N de carácter sencillo, como lo muestra sus longitudes de enlace de $\sim 1.29 \text{ \AA}$ y $\sim 1.65 \text{ \AA}$, respectivamente. Debe sobrepasarse una barrera de isomerización considerable de alrededor de $31.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ para la conversión de la estructura $^2\text{INT2}$ en la $^2\text{INT3}$ por medio del estado de transición $^2\text{TS3}$. Tanto en la especie $^2\text{INT3}$ como en el estado de transición $^2\text{TS3}$, los dos enlaces C – N tienen un carácter doble. Por último, la descomposición unimolecular ulterior del intermediario $^2\text{INT3}$ genera los radicales libres $\text{NCN} [\uparrow\uparrow (^3\Sigma_g^-)] + \text{H} [\downarrow (^2\text{S}_{1/2})]$, con un costo energético elevado ($\sim 77.7 \text{ kcal mol}^{-1}$) y aproximadamente igual a la energía del enlace

*La energía del intermediario $^2\text{INT2}$ relativa a los reactivos es fuertemente dependiente del nivel de teoría utilizado [es de $\sim -6.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ a nivel MCQDPT en nuestro trabajo, y de $\sim -23.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ a nivel G2M (RCC) según los cálculos presentados en la referencia [41] para una estructura idéntica].

roto (en esta etapa no se forman nuevos enlaces químicos). Si bien la barrera energética para la disociación mencionada es muy grande, y superarla representaría el paso determinante de la velocidad de la reacción global, se infiere que la barrera aparente en condiciones experimentales sería mucho menor que $77.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ debido a la contribución entrópica que reduce los valores de la energía libre de activación (ΔG^\ddagger) de este paso elemental. Tal afirmación se basa en el siguiente razonamiento termodinámico. Para la descomposición unimolecular ${}^2\text{INT3} \rightarrow \text{NCN} + \text{H}$ en fase gaseosa (y en general para cualquier proceso de disociación de enlace), el intermediario reactivo ${}^2\text{INT3}$ posee menos grados de libertad traslacionales y rotacionales, y más grados de libertad vibracionales que el par de radicales NCN, H. Debido al mayor espaciamiento entre los niveles vibracionales en comparación con el que existe entre los niveles rotacionales y traslacionales, la contribución de una vibración a la entropía S es menor que la de una rotación o traslación. Por lo tanto, la entropía de activación ΔS^\ddagger suele ser positiva para un proceso unimolecular de disociación.

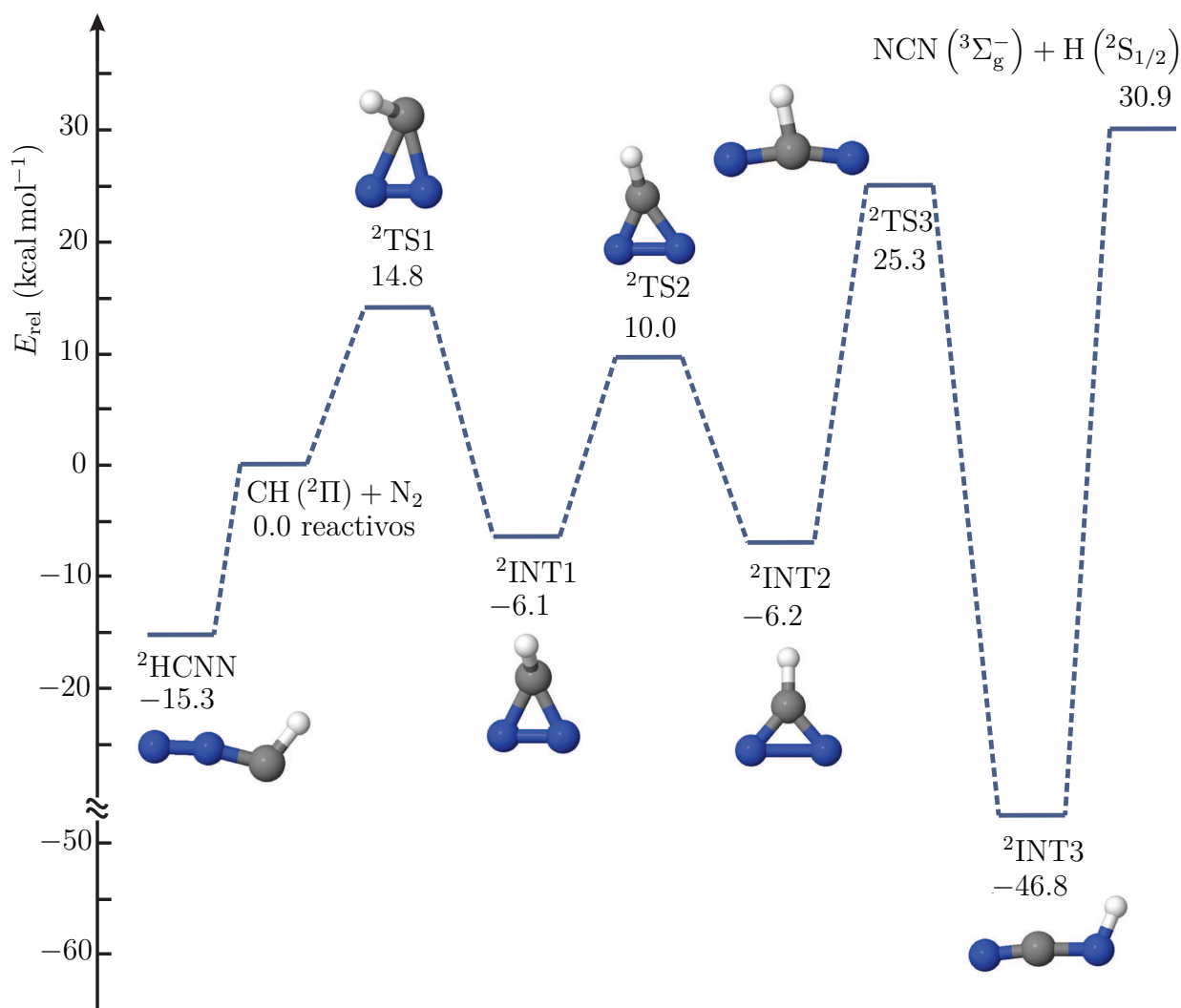


Figura 6.1: Diagrama de energía potencial doblete para la reacción $\text{CH}({}^2\Pi) + \text{N}_2({}^1\Sigma_g^+) \rightarrow \text{NCN}({}^3\Sigma_g^-) + \text{H}({}^2\text{S}_{1/2})$. Los átomos de hidrógeno están representados por esferas blancas, mientras que los átomos de carbono y nitrógeno se muestran como esferas grises y azules, respectivamente. Cabe señalar que nuestros niveles de energía calculados difieren marcadamente de los reportados en la referencia [41] por Moskaleva y Lin para la misma trayectoria.

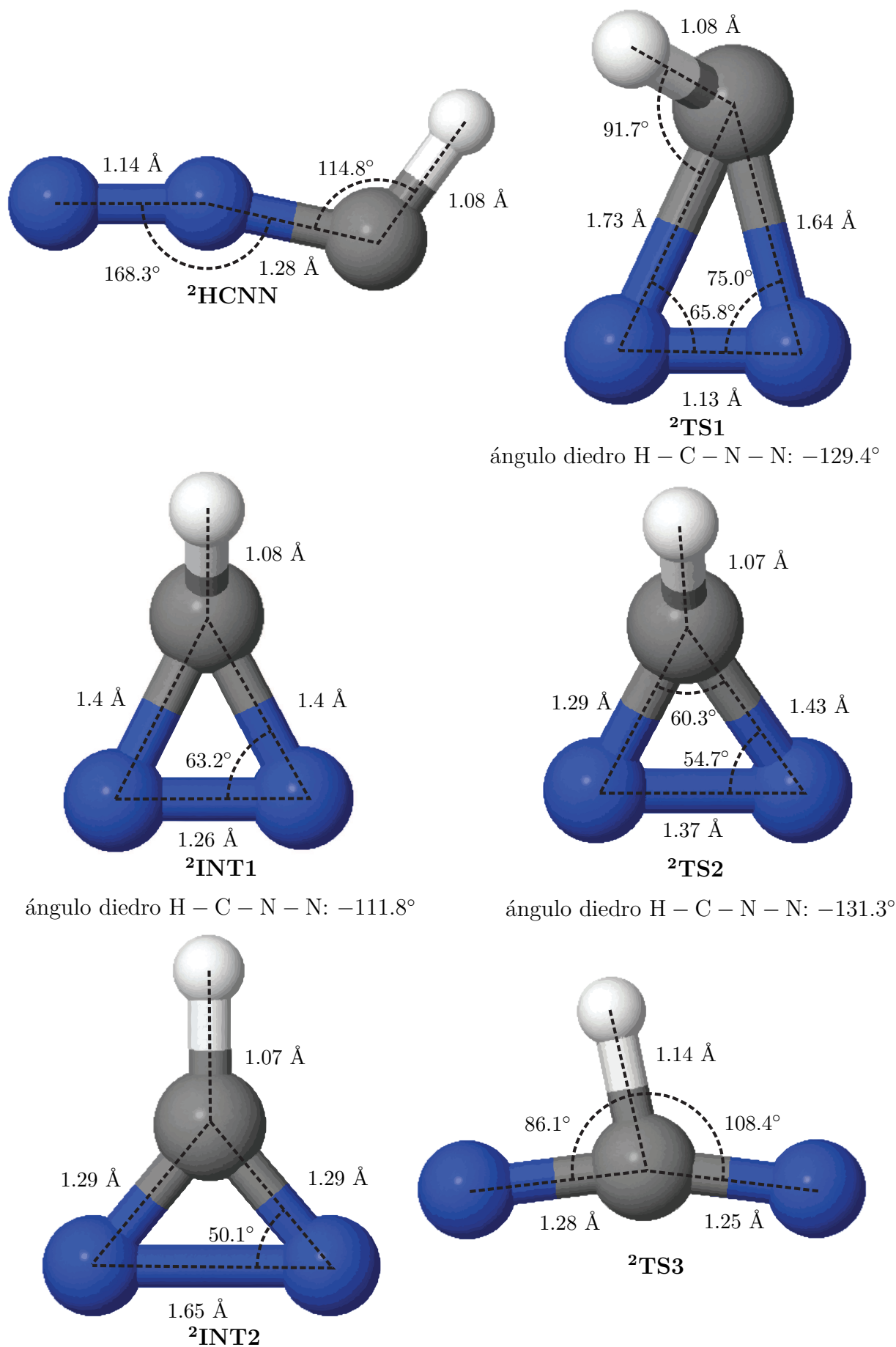


Figura 6.2: Estructuras optimizadas (en angstrom y grados) de los estados estacionarios asociados con la reacción $\text{CH} (^2\Pi) + \text{N}_2 (^1\Sigma_g^+) \rightarrow \text{NCN} (^3\Sigma_g^-) + \text{H} (^2\text{S}_{1/2})$ sobre la PES doblete.

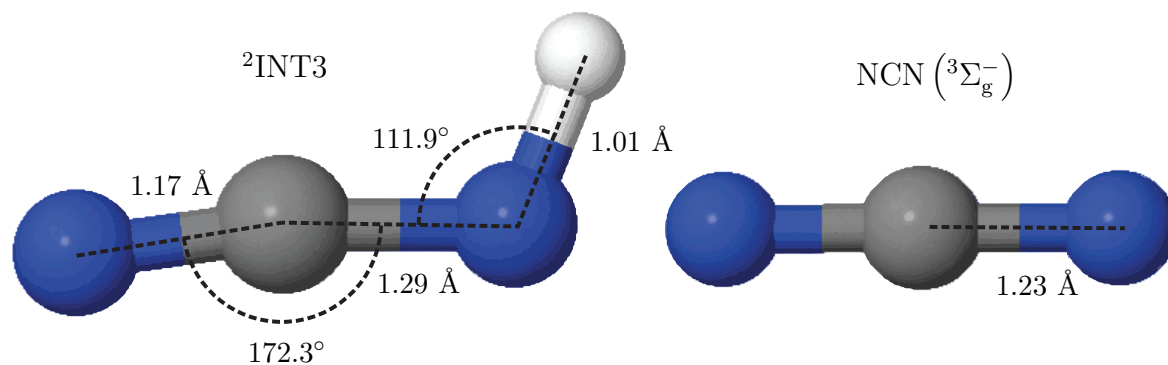


Figura 6.3: Geometrías de equilibrio (en angstroms y grados) del intermediario doblete ${}^2\text{INT3}$ y del radical triplete $\text{NCN} ({}^3\Sigma_g^-)$.

La entropía de activación ΔS^\ddagger se define como $\Delta S^\ddagger = (\Delta H^\ddagger - \Delta G^\ddagger) / T$, de modo que,

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger, \quad (6.1)$$

donde las cantidades ΔG^\ddagger , ΔH^\ddagger y ΔS^\ddagger son los cambios de energía libre de Gibbs G , entalpía H y entropía S , respectivamente, que acompañan a la conversión elemental ${}^2\text{INT3} \rightarrow \text{NCN} [\uparrow\uparrow ({}^3\Sigma_g^-)] + \text{H} [\downarrow ({}^2\text{S}_{1/2})]$. En consecuencia, si tenemos en cuenta que la altura de la barrera calculada de $\sim 77.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ representa una estimación razonable de ΔH^\ddagger (aún cuando las correcciones del punto cero vibracional no se han incluido), esperamos que el valor de ΔG^\ddagger sea menor que la altura de la barrera energética calculada para cualquier temperatura. Y más aún, podemos estar seguros de que a temperaturas altas la barrera aparente ΔG^\ddagger se vencerá más fácilmente, puesto que la constante de velocidad k de esta etapa elemental cumple la relación

$$k = \frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}\right), \quad (6.2)$$

donde k_B es la constante de Boltzmann, h la constante de Planck y R es la constante de los gases. De hecho, al ejecutar los archivos de salida Gaussian09 [42] correspondientes a los cálculos m052-x/6-311+g(d,p) de frecuencias vibracionales para ${}^2\text{INT3}$, NCN y H a través del *script* thermo.pl [43], se obtiene una estimación del cambio de energía libre que acompaña al proceso en fase gaseosa ${}^2\text{INT3} \rightarrow \text{NCN} [\uparrow\uparrow ({}^3\Sigma_g^-)] + \text{H} [\downarrow ({}^2\text{S}_{1/2})]$ de aproximadamente $48.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ a una temperatura de 2500 K.

Por otra parte, la adición sin barrera de energía de N_2 al carbino HC lleva a la formación de un aducto aproximadamente lineal ${}^2\text{HCNN}$ en estado doblete, pero éste no puede proceder hacia la generación posterior de las especies radicales $\text{NCN} + \text{H}$. La naturaleza del enlace en HCNN es, principalmente, la fuerte donación del par solitario de la molécula de N_2 al orbital vacío p del radical CH . Por tanto, el enlace $\text{N} - \text{N}$ en ${}^2\text{HCNN}$ no se debilita demasiado, como pone de manifiesto el valor de la longitud de enlace $\text{N} - \text{N}$ de $\sim 1.14 \text{ \AA}$ (ver figura 6.2).

En síntesis, nuestros cálculos confirman la existencia de una trayectoria multietapa sobre la PES doblete (dada por la línea punteada azul en la figura 6.1) que conecta a los reactivos $\text{CH} ({}^2\Pi) + \text{N}_2 ({}^1\Sigma_g^+)$ con las especies radicalarias $\text{NCN} ({}^3\Sigma_g^-) + \text{H} ({}^2\text{S}_{1/2})$. El canal de reacción referido posee una endotermicidad global de $30.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ e involucra dos intermediarios cíclicos HCNN con el átomo de hidrógeno enlazado al carbono (${}^2\text{INT1}$ e ${}^2\text{INT2}$), y uno acíclico con el hidrógeno unido a uno de los átomos de nitrógeno (${}^2\text{INT3}$).

Estos resultados guardan similitud con los obtenidos por Moskaleva y Lin [41] sobre la base de sus cálculos G2M (RCC) para la misma interacción; no obstante, nuestra postura, en contraste con la de dichos autores, es que los productos finales de la reacción $\text{CH} + \text{N}_2$ no son las especies radicales permitidas por espín $\text{NCN} + \text{H}$, sino más bien $\text{HCN} + \text{N}$, productos sugeridos originalmente por Fenimore [32].

El camino de reacción doblete que une a los radicales libres $\text{NCN} + \text{H}$ con los reactivos $\text{CH} + \text{N}_2$, permite racionalizar la evidencia experimental informada por Smith [44] y Sutton [45] et al., quienes detectaron el radical NCN de manera independiente en experimentos con flamas de hidrocarburos a baja presión.

En la Tabla 6.1 se presentan las energías MCQDPT/Def2TZVP [relativas a los reactivos en su estado fundamental, $\text{CH} (^2\Pi) + \text{N}_2$] de cada punto estacionario localizado a lo largo de la trayectoria que conduce a la formación de las especies radicales $\text{NCN} + \text{H}$. Se incluyen asimismo, las asíntotas doblete y cuadruplete de radicales libres para enfatizar su evidente cuasidegeneración. La asíntota radical de mayor estabilidad ocurre a $30.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ por encima del estado basal de reactivos y corresponde a un estado electrónico de multiplicidad doblete, en tanto que la asíntota radical cuadruplete se sitúa a $31.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ (apenas arriba de la doblete).

Tabla 6.1: Energías MCQDPT a segundo orden correspondientes a los puntos estacionarios involucrados en la trayectoria $\text{CH} (^2\Pi) + \text{N}_2 \rightarrow \text{NCN} (^3\Sigma_g^-) + \text{H} (^2\text{S}_{1/2})$.

| Especies | Energía (kcal mol^{-1}) ^(a) |
|---|---|
| $\text{CH} (^2\Pi) + \text{N}_2$ | 0.0 |
| $^2\text{HCNN}$ | -15.3 [-27.8 ^(b)] |
| $^2\text{TS1}$ | 14.8 [10.8 ^(b)] |
| $^2\text{INT1}$ | -6.1 [-8.0 ^(b)] |
| $^2\text{TS2}$ | 10.0 [-4.7 ^(b)] |
| $^2\text{INT2}$ | -6.2 [-23.5 ^(b)] |
| $^2\text{TS3}$ | 25.3 [11.7 ^(b)] |
| $^2\text{INT3}$ | -46.8 [-62.5 ^(b)] |
| $\text{NCN} \left[\uparrow\uparrow \left(^3\Sigma_g^- \right) \right] + \text{H} \left[\downarrow \left(^2\text{S}_{1/2} \right) \right]$ (Doblete) | 30.9 [21.5 ^(b)] |
| $\text{NCN} \left[\uparrow\uparrow \left(^3\Sigma_g^- \right) \right] + \text{H} \left[\uparrow \left(^2\text{S}_{1/2} \right) \right]$ (Cuadruplete) | 31.4 |

^(a) Los valores de las energías son relativos al estado fundamental de los reactivos.

^(b) Los valores calculados por Moskaleva y Lin [41] a nivel G2M (RCC) aparecen entre corchetes.

Dado que una elevada cantidad de energía traslacional y rotacional es requerida para cruzar la barrera de la conversión $^2\text{INT3} \rightarrow \text{NCN} (^3\Sigma_g^-) + \text{H} (^2\text{S}_{1/2})$ sobre la PES doblete, se espera, por un lado, que a bajas temperaturas el canal que conduce a la estructura $^2\text{HCNN}$ sea el único disponible, y por el otro, que a temperaturas altas el canal que lleva a la formación de radicales $\text{NCN} + \text{H}$ sea activado. No resulta aventurado afirmar que la liberación continua de energía en forma de calor debida a las ondas auto-sostenidas de reacciones exotérmicas[†] que se propagan a través de la mezcla de combustión a altas temperaturas constituye un suministro de energía que es superior al requerido para superar ésta (y las demás) barrera(s) involucradas en nuestro esquema propuesto. De acuerdo

[†]Es bien sabido que durante la propagación térmica de una onda de reacción exotérmica, el calor liberado es transmitido a las partes vecinas del gas reactivo no quemado por fenómeno de conductividad, iniciando nuevas reacciones químicas en las cercanías.

con nuestro esquema secuencial, el rango experimental reportado de valores de energía de activación aparente para esta reacción ($11 - 22 \text{ kcal mol}^{-1}$) puede correlacionarse consistentemente con la primera barrera del canal de entrada doblete, esto es, con la diferencia energética entre el estado electrónico del ${}^2\text{TS1}$ y los reactivos $\text{HC} + \text{N}_2$ ($14.8 \text{ kcal mol}^{-1}$).

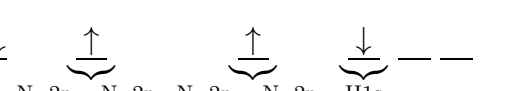
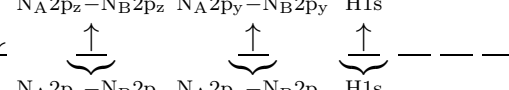
6.1.2 Reacción 1B: Recombinación de Radicales Libres $\text{NCN} ({}^3\Sigma_g^-) + \text{H} ({}^2\text{S}_{1/2})$

Una revisión minuciosa de las primeras mediciones cinéticas sobre la reacción entre H y NCN efectuadas por Vasudevan et al. [46] a temperaturas relativamente altas, nos lleva a pensar que tras la reacción 1A, la vía primordial de eliminación del NCN formado en flamas de hidrocarburos es presumiblemente la propia reacción recombinatoria radicalaria $\text{H} + \text{NCN}$ (en lugar de las reacciones del radical NCN con O, OH y O_2 , propuestas por Moskaleva y Lin [41]).

En la Tabla 6.2 se muestran las configuraciones dominantes exhibidas por los estados electrónicos de los radicales libres $\text{NCN} ({}^3\Sigma_g^-) + \text{H} ({}^2\text{S}_{1/2})$ en cada asíntota obtenida. Como puede apreciarse, ambos estados electrónicos doblete y cuadruplete tienen exactamente la misma configuración electrónica en el fragmento lineal NCN, esto es, las dos asíntotas radicales encontradas únicamente varían en el espín α o β del radical H. De este modo, tanto los resultados provistos por Vasudevan et al. [46] antes mencionados, como la configuración electrónica común del fragmento NCN en las asíntotas, apuntan a que un esquema de dos reacciones sucesivas de radicales permitiría racionalizar los productos prohibidos por espín $\text{HCN} + \text{N}$ detectados experimentalmente. De acuerdo con este esquema planteado, como consecuencia de la cuasidegeneración de las asíntotas radicales doblete y cuadruplete, los fragmentos H y NCN generados en la etapa primera 1A, pueden recombinarse directamente para activar una segunda reacción química. Ésta puede tener lugar ya sea a lo largo de una trayectoria sobre la PES doblete, preservando así la multiplicidad de espín original de reactivos, o bien, a través de un canal de multiplicidad cuadruplete, puesto que la interacción de los fragmentos radicales $\text{NCN} [\uparrow\uparrow ({}^3\Sigma_g^-)] + \text{H} [\uparrow ({}^2\text{S}_{1/2})]$ (o $\text{NCN} [\downarrow\downarrow ({}^3\Sigma_g^-)] + \text{H} [\downarrow ({}^2\text{S}_{1/2})]$) es igualmente probable que la $\text{NCN} [\uparrow\uparrow ({}^3\Sigma_g^-)] + \text{H} [\downarrow ({}^2\text{S}_{1/2})]$. De acuerdo con la Tabla 6.2, en la CSF principal de la función de onda CASSCF ligada al estado electrónico de radicales con multiplicidad doblete, los orbitales activos décimo y undécimo están ocupados cada uno por un electrón α , mientras que un electrón con espín β se sitúa en el duodécimo orbital molecular activo más bajo en energía. De igual modo, la configuración dominante en la función de estado cuadruplete, tiene a los orbitales moleculares activos décimo, undécimo y duodécimo ocupados parcialmente con electrones α . A este respecto, las formas (y por tanto, el carácter) de los orbitales moleculares semiocupados (SOMO) en ambas configuraciones predominantes de radicales doblete y cuadruplete, son idénticas y se muestran en la figura 6.4.

Con el propósito de analizar la viabilidad de nuestra propuesta mecanística, hemos investigado las reacciones que conducen a la recombinación de las especies radicalarias $\text{H} + \text{NCN}$. A este respecto, la figura 6.5 muestra los perfiles de energía encontrados para tales reacciones recombinatorias. En primer lugar, la interacción $\text{NCN} [\uparrow\uparrow ({}^3\Sigma_g^-)] + \text{H} [\downarrow ({}^2\text{S}_{1/2})]$ sigue un curso desprovisto de barrera energética que evoluciona sobre la PES doblete (en color azul) hasta la formación del complejo estable ${}^2\text{INT3}$.

Tabla 6.2: Coeficientes de expansión lineal y ocupaciones electrónicas de orbitales activos para las configuraciones dominantes en los estados electrónicos doblete y cuadruplete de las asíntotas radicales $\text{NCN} (^3\Sigma_g^-) + \text{H} (^2\text{S}_{1/2})$. El carácter de los orbitales moleculares semiocupados activos para las contribuciones, así como la diferencia energética entre las dos asíntotas (en kcal mol^{-1}) también se muestran.

| Estado | Coeficiente | Ocupación |
|-------------------------|-------------|---|
| $\text{NCN} + \text{H}$ | | |
| $^2\text{A}'$ | 0.97 | $\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$  |
| $^4\text{A}'$ | 0.92 | $\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$  |
| ΔE | 0.50 | |

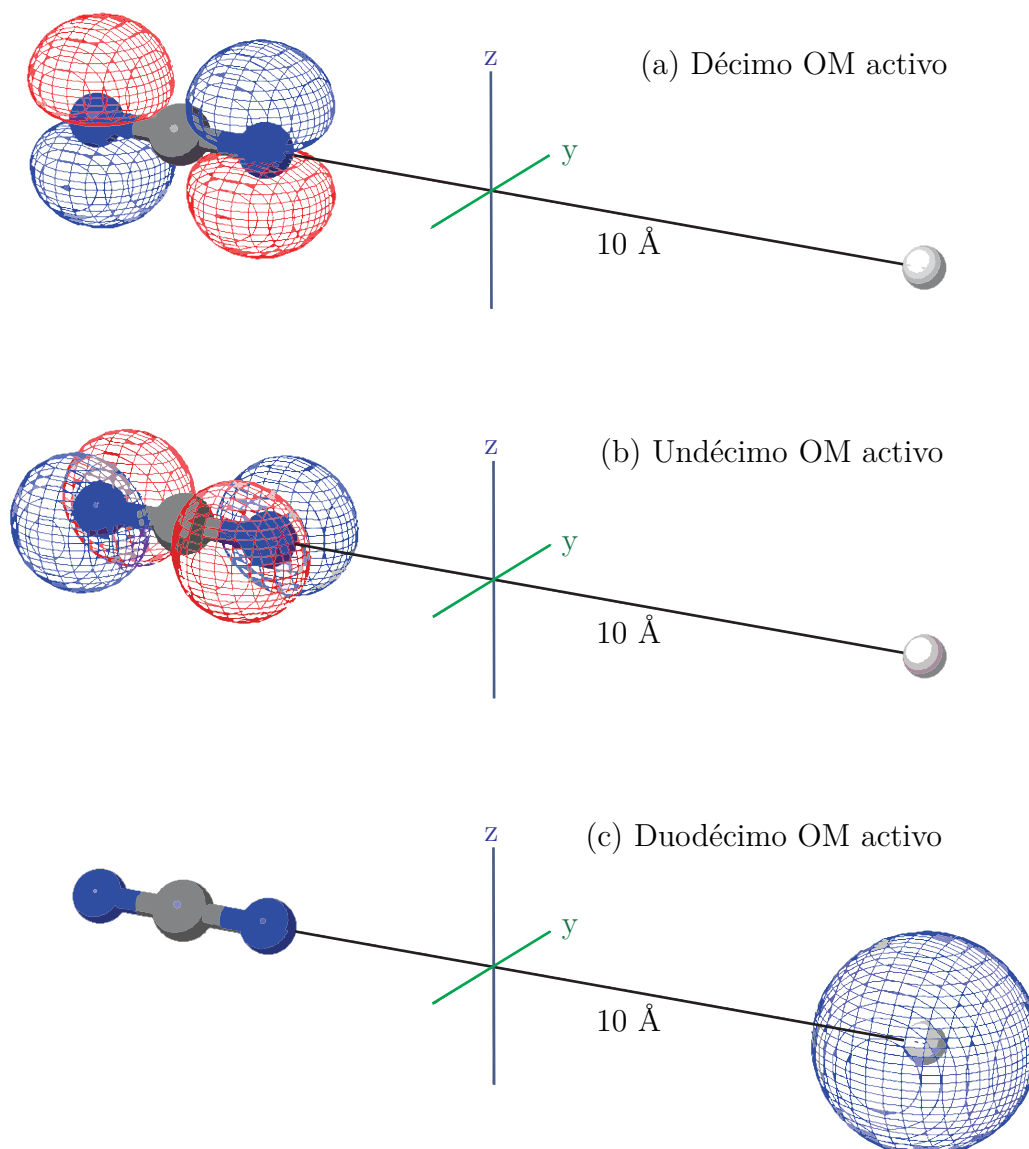


Figura 6.4: Formas de los tres orbitales moleculares activos semiocupados en ambas configuraciones predominantes de radicales libres doblete y cuadruplete. Curiosamente, vemos que los dos electrones desapareados en el fragmento radical $\text{NCN} (^3\Sigma_g^-)$ se encuentran deslocalizados en los átomos de nitrógeno, que no están directamente enlazados entre sí.

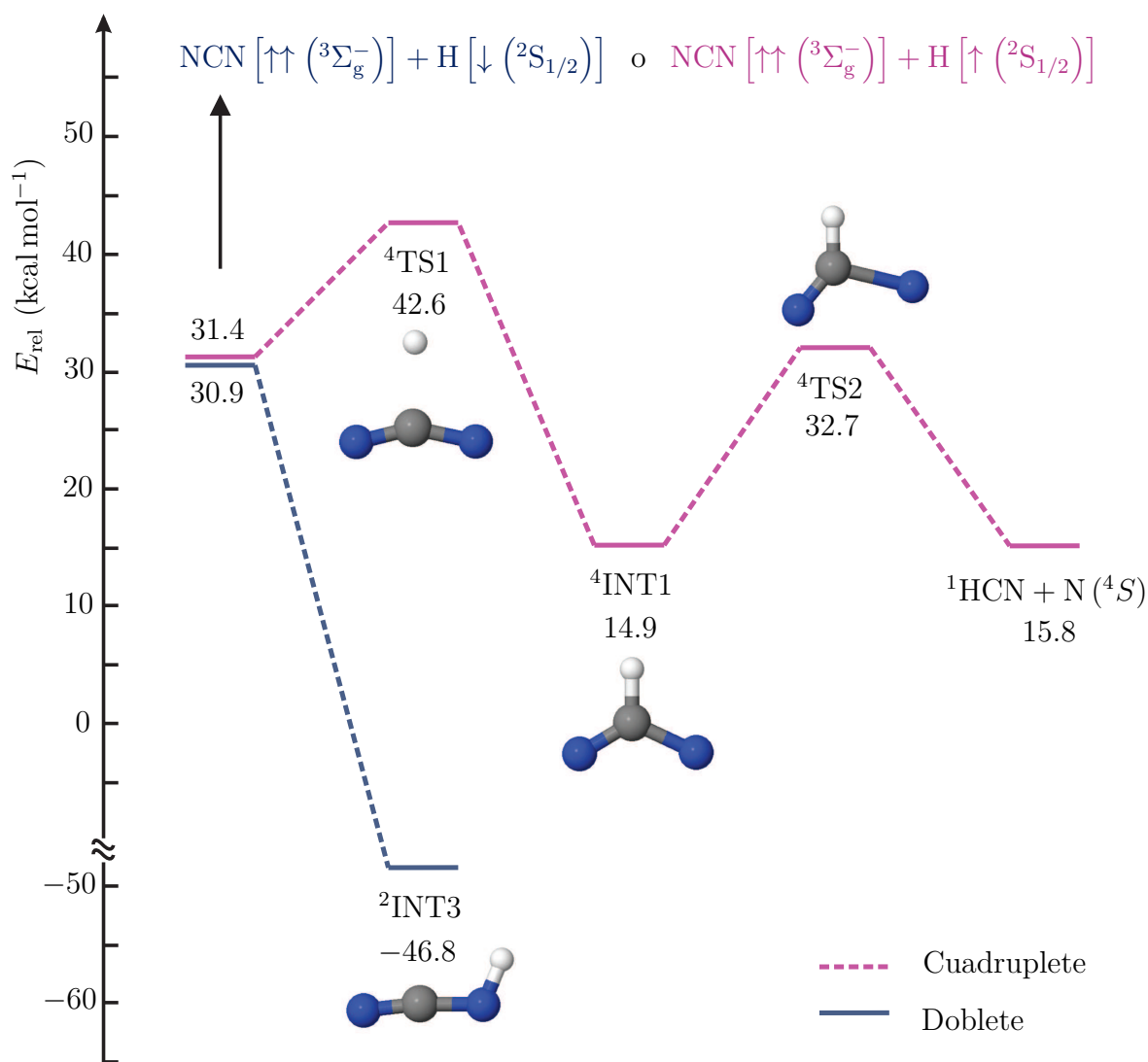
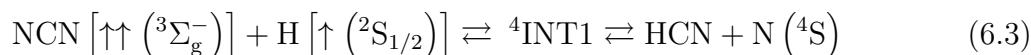


Figura 6.5: Niveles de energía para la recombinación radicalaria $\text{NCN} ({}^3\Sigma_g^-) + \text{H} ({}^2S_{1/2})$ para los estados electrónicos doblete (en azul) y cuadruplete (en magenta). Nótese cómo el canal adiabático cuadruplete conduce a la formación de los productos ${}^1\text{HCN} + \text{N} ({}^4S)$.

Nótese que el avance a lo largo de este canal hallado para la recombinación doblete $\text{NCN} [\uparrow\uparrow ({}^3\Sigma_g^-)] + \text{H} [\downarrow ({}^2S_{1/2})]$ puede interpretarse como la conversión inversa de ${}^2\text{INT3} \Rightarrow \text{NCN} [\uparrow\uparrow ({}^3\Sigma_g^-)] + \text{H} [\downarrow ({}^2S_{1/2})]$ mostrada en la Figura 6.1.

En segunda instancia, la interacción recombinatoria $\text{NCN} [\uparrow\uparrow ({}^3\Sigma_g^-)] + \text{H} [\uparrow ({}^2S_{1/2})]$ transcurre sobre la PES de multiplicidad cuadruplete (línea magenta) y eventualmente encauza hacia una estructura plana C_{2v} ${}^4\text{INT1}$ con un anillo NCN de tres miembros a través del estado de transición ${}^4\text{TS1}$. La barrera de energía asociada es relativamente baja ($11.2 \text{ kcal mol}^{-1}$). La disociación subsecuente del complejo cíclico ${}^4\text{INT1}$ vía el estado de transición ${}^4\text{TS2}$ [en el que una distancia C – N es bastante larga ($\sim 1.81 \text{ \AA}$)], conduce a los productos finales HCN + N (4S). El valor para la altura de la barrera que separa al intermediario ${}^4\text{INT1}$ de los productos finales es de $\sim 17.8 \text{ kcal mol}^{-1}$. Cabe destacar que esta trayectoria



sobre la PES del estado electrónico cuadruplete, no ha sido caracterizada en trabajos anteriores. Las estructuras optimizadas pertenecientes a los estados estacionarios implicados

en la trayectoria (6.3) se proporcionan en la Figura 6.6. La trayectoria (6.3) representa una vía de transformación factible ya que el paso limitante, que es la conversión del ${}^4\text{INT1}$ a $\text{HCN} + \text{N}({}^4\text{S})$, exhibe una altura de la barrera de $\sim 17.8 \text{ kcal mol}^{-1}$.

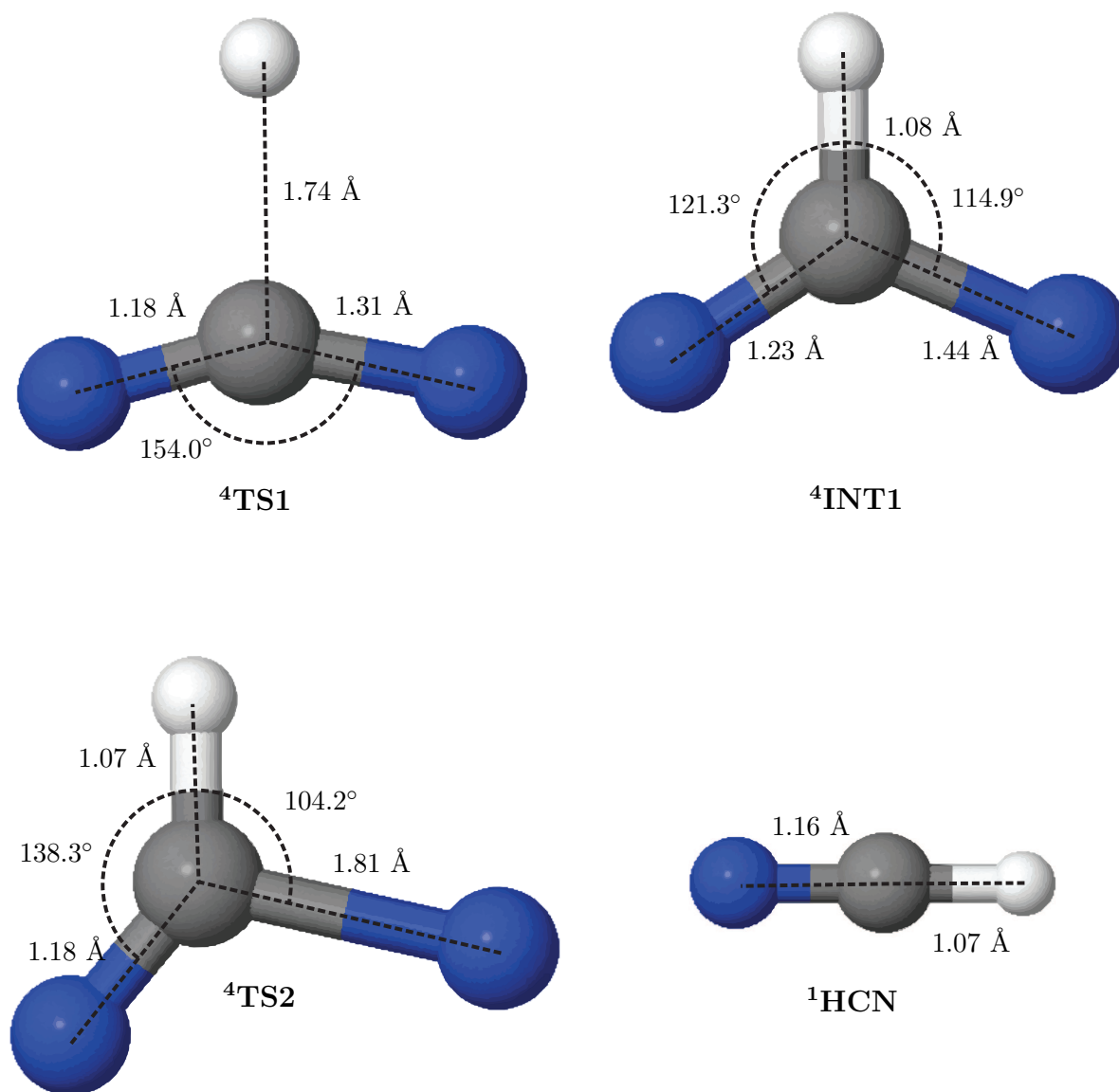


Figura 6.6: Estructuras optimizadas de los puntos estacionarios asociados al proceso $\text{NCN}({}^3\Sigma_g^-) + \text{H}({}^2\text{S}_{1/2}) \rightarrow \text{HCN} + \text{N}({}^4\text{S})$ sobre la trayectoria de reacción cuadruplete.

En definitiva, el enfoque de dos reacciones secuenciales planteado justifica los productos $\text{HCN} + \text{N}({}^4\text{S})$ revelados bajo condiciones de combustión, sin invocar un MECP entre las superficies de energía potencial doblete y cuadruplete. El punto decisivo de este esquema es que el cambio en el espín del canal de reacción se produce justo cuando se recombinan los radicales $\text{NCN}[\uparrow\uparrow({}^3\Sigma_g^-)] + \text{H}[\uparrow({}^2\text{S}_{1/2})]$, como resultado de la degeneración de las asíntotas doblete y cuadruplete de radicales, que difieren tan sólo en la proyección de espín α o β del H.

6.1.3 ¿Es realmente nuestro esquema un modelo permitido por espín?

Anteriormente hemos afirmado que tras la formación de los fragmentos $\text{NCN} [\uparrow\uparrow ({}^3\Sigma_g^-)]$ y $\text{H} [\downarrow ({}^2S_{1/2})]$ en la primera reacción 1A, la interacción radicalaria $\text{NCN} [\uparrow\uparrow ({}^3\Sigma_g^-)] + \text{H} [\uparrow ({}^2S_{1/2})]$ es igualmente probable que la $\text{NCN} [\uparrow\uparrow ({}^3\Sigma_g^-)] + \text{H} [\downarrow ({}^2S_{1/2})]$. No obstante, como no ofrecemos en su momento una justificación suficientemente sólida para afirmar tal cosa, uno podría oponerse argumentando que para obtener los radicales cuadruplete $\text{NCN} [\uparrow\uparrow ({}^3\Sigma_g^-)] + \text{H} [\uparrow ({}^2S_{1/2})]$ a partir de los doblete $\text{NCN} [\uparrow\uparrow ({}^3\Sigma_g^-)] + \text{H} [\downarrow ({}^2S_{1/2})]$, necesariamente debe suceder una inversión del espín electrónico del H, relegando así, nuestro esquema propuesto al grupo de modelos no adiabáticos prohibidos por espín.

Transición hiperfina del átomo de hidrógeno

Ambos protones y electrones son partículas con espín 1/2. Cuando el átomo de H (${}^2S_{1/2}$) se encuentra en el estado fundamental, los espines del electrón y el protón pueden orientarse en la misma dirección o en dirección opuesta. El arreglo paralelo de espines ($F = 1$, F representa el momento angular total de espín) tiene ligeramente mayor energía que aquél con los espines en dirección opuesta ($F = 0$) [142]. La diferencia energética entre ambas disposiciones es minúscula: 60 veces la millonésimas parte de la diferencia de energía entre el estado basal y el primer estado excitado del H. Aún así, esta ínfima diferencia de energía significa que el estado con espines paralelos es inestable respecto al que tiene los espines opuestos. De esta manera, el electrón tiende a cambiar su dirección de espín para que el átomo de H alcance el estado de mayor estabilidad. La energía siempre se conserva, así que cuando un electrón efectúa tal transición en el átomo de hidrógeno, un fotón es emitido. Los físicos han sido capaces de detectar la emisión de este fotón y medir su frecuencia con notable precisión [143]: $\nu = 1\,420\,405\,751.786$ Hz (que corresponde a una longitud de onda aproximada de 21 cm)[‡].

La relación de poblaciones de radicales H en los niveles $F = 1$ y $F = 0$ viene dada por la ley de Boltzmann [145]

$$\frac{n_1}{n_0} = \frac{g_1}{g_0} e^{-h\nu_{10}/kT}, \quad (6.4)$$

donde g_1 y g_0 son los pesos estadísticos de los niveles[§], $g_1 = 3$, $g_0 = 1$. A elevadas temperaturas, la diferencia de energía entre los dos niveles será mucho más pequeña que la energía cinética de las colisiones: $\Delta E_{10} = h\nu_{10} \ll kT$, y por tanto, los dos niveles estarán igualmente poblados, salvo la degeneración de los niveles, tendremos que $n_1/n_2 = 3$.

[‡]La línea de 21 cm que permite observar el hidrógeno atómico fue predicha en 1945 por Van de Hulst y detectada casi simultáneamente por los grupos de investigación de Harvard (Ewen y Purcell), de Leiden (Muller y Oort) y de Sidney (Christiansen y Hindman) [144]. Fue la primera línea espectral detectada en radioastronomía y su observación permitió detectar por primera vez el hidrógeno neutro interestelar en forma atómica y estudiar la estructura global de la galaxia.

[§]Los espines del protón y el electrón pueden arreglarse de cuatro formas distintas dentro de un átomo de hidrógeno, a saber, $|\uparrow\uparrow\rangle$, $\frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle)$, $|\downarrow\downarrow\rangle$ y $\frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle)$. Estas cuatro configuraciones constituyen los estados hiperfinos del átomo de hidrógeno en el estado fundamental. Los tres primeros corresponden a $F = 1$, y el último corresponde a $F = 0$.

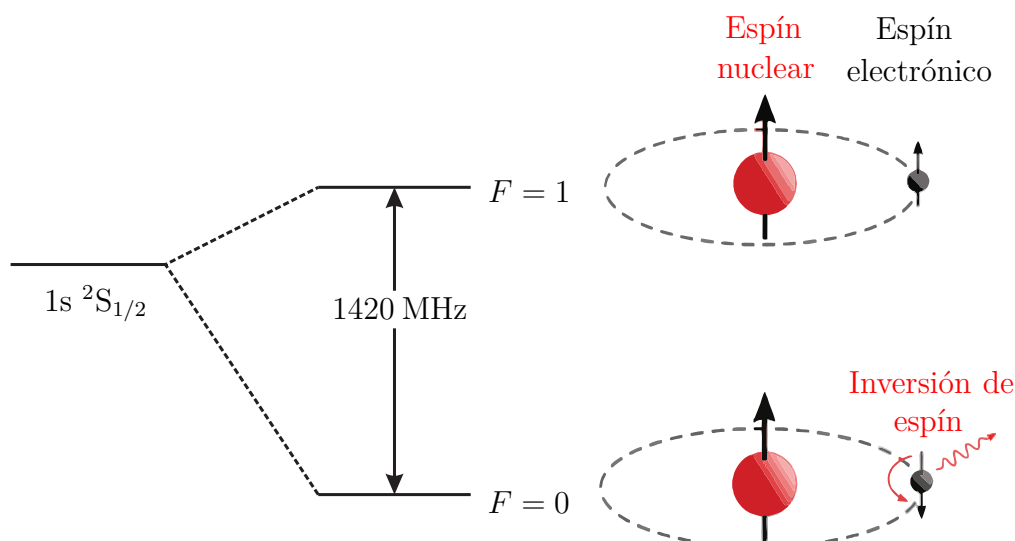
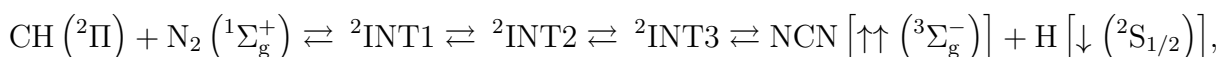


Figura 6.7: Transición hiperfina del átomo de hidrógeno.

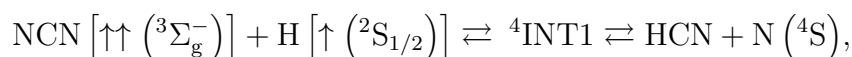
Como vemos, dicha inversión en el espín electrónico del $\text{H} ({}^2\text{S}_{1/2})$ efectivamente ocurre, pero a pesar de ello, podemos seguir hablando de un esquema permitido por espín considerando, por una parte, que las dos reacciones secuenciales son independientes, esto es, que los productos de la reacción 1A no tienen que ser exactamente los mismos que entran en el canal de reacción 1B como reactivos, y por otra, que tal cambio en el espín es una consecuencia de que a las elevadas temperaturas de combustión, la transición hiperfina del H puebla prácticamente de manera idéntica los niveles de energía correspondientes a los estados $\text{H} [\uparrow ({}^2\text{S}_{1/2})]$ y $\text{H} [\downarrow ({}^2\text{S}_{1/2})]$. Así entonces, un fragmento $\text{NCN} [\uparrow\uparrow ({}^3\Sigma_g^-)]$ originado en la reacción 1A puede concertarse después con un radical $\text{H} [\uparrow ({}^2\text{S}_{1/2})]$ que se formó originalmente como $\text{H} [\downarrow ({}^2\text{S}_{1/2})]$ también en la reacción 1A, pero que antes de interactuar con el NCN , experimentó una transición hiperfina $\text{H} [\downarrow ({}^2\text{S}_{1/2})] \rightarrow \text{H} [\uparrow ({}^2\text{S}_{1/2})]$.

6.1.4 El esquema secuencial de dos reacciones radicalarias frente al esquema de reacción prohibido por espín en el modelado de $\text{CH} + \text{N}_2$

Desde una perspectiva general, nuestra descripción teórica de la interacción $\text{CH} + \text{N}_2$ indica que los productos $\text{HCN} + \text{N} ({}^4\text{S})$ están relacionados con las interconversiones permitidas por espín que tienen lugar primero en la PES doblete:



y luego en la PES cuádruplete:



en lugar de las transiciones prohibidas por espín propuestas por otros autores [47–50].

Retomando brevemente algunos puntos de la discusión expuesta en la sección 2.1.4, recordemos que Manna y Yarkony [47] afirman, apoyados por un análisis de sus datos de

estructura electrónica a nivel MRCI, que la interacción $\text{CH} + \text{N}_2$ se produce inicialmente a lo largo de la PES doblete y posteriormente un MECP con estructura aproximadamente C_{2v} situado a $\sim 7.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ por encima de la energía de los reactivos, conduce a un intermediario cuadruplete que procede hasta la formación final de los productos $\text{HCN} + \text{N}(^4\text{S})$ [¶]. Estos mismos autores estimaron un acoplamiento espín-órbita de $\sim 11 \text{ cm}^{-1}$ entre los estados doblete y cuadruplete en el MECP C_{2v} , utilizando el Hamiltoniano Breit-Pauli completo. Dicho valor les lleva a concluir que el acoplamiento espín-órbita es la fuerza impulsora detrás del cambio en el estado de espín del sistema $\text{CH} + \text{N}_2$. Sin embargo, se debe poner especial énfasis en que el acoplamiento espín-órbita es un efecto relativista. De hecho, para una dada capa atómica, la fuerza de acoplamiento^{||} escala aproximadamente con la cuarta potencia de la carga nuclear Z [140]. Por tanto, uno podría esperar que el SOC sea relevante en la descripción de sistemas de reacción sólo si átomos de elementos pesados participan, y que tales cambios en el estado de espín en las reacciones de moléculas ligeras sucedan de manera excepcional (siempre que no intervengan procesos de foto-excitación del estado electrónico basal de la molécula). En efecto, la experiencia dicta que la transición no radiativa entre dos estados de diferente multiplicidad es mucho más lenta que la *conversión interna* (la transición no radiativa entre dos estados de igual multiplicidad de espín) [141]. Invocar un cruce entre sistemas de distinta multiplicidad de espín representa en consecuencia, un importante inconveniente en el modelado teórico de este tipo de sistemas puesto que no se prevé que los efectos derivados del acoplamiento espín-órbita sean significativos en interacciones químicas que involucren átomos ligeros como H, C y N.

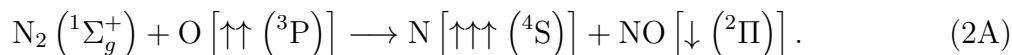
En contraposición con los estudios teóricos precedentes, nosotros no pretendemos describir esta interacción en términos de transiciones entre estados electrónicos de distinta multiplicidad de espín, en su lugar, proponemos un esquema que consta de dos reacciones de radicales libres consecutivas, pero independientes, cada una permitida por espín. A pesar de que este modelo se ha aplicado originalmente en la descripción de interacciones en medios de alto confinamiento [17, 18] (donde la recombinación radicalaria es altamente probable), su adaptación al problema $\text{CH} + \text{N}_2$ es factible (aún sin tomar en cuenta las condiciones de combustión explícitamente), y puede usarse satisfactoriamente para dar cuenta de la distribución de productos detectados experimentalmente sin necesidad de contemplar un MECP entre las superficies doblete y cuadruplete. La información mecanística que se desprende de nuestro estudio parece estar en buen acuerdo con los datos experimentales de Smith [44] y Sutton [45] et al. (quienes detectaron el radical NCN haciendo uso de la técnica LIF en flamas de hidrocarburos a baja presión), Vasudevan et al. [quienes confirmaron la existencia de la reacción $\text{CH}(^2\Pi) + \text{N}_2(^1\Sigma_g^+) \rightarrow \text{NCN}(^3\Sigma_g^-) + \text{H}(^2\text{S}_{1/2})$ y efectuaron las primeras mediciones cinéticas a temperaturas relativamente altas para la reacción $\text{H} + \text{NCN} \rightarrow \text{HCN} + \text{N}$], y con las mediciones de NO en flamas [37, 40] y tubos de choque [38, 39] que evidencian la producción de HCN y $\text{N}(^4\text{S})$ en la combustión de hidrocarburos.

[¶]Más aún, Cui et al. [50] recalcularon ambos canales doblete y cuadruplete a nivel G2M (RCC) y también ubican un paso de cruce entre sistemas de distinta multiplicidad C_{2v} , apoyando con ello, el mecanismo de reacción prohibido por espín.

^{||}Los valores típicos oscilan entre unas décimas de meV en elementos con capas de valencia 2p a varios eV en elementos con valencias 6p [139].

6.2 Segunda Parte: Estudio Teórico de la Reacción $\text{N}_2 + \text{O} (^3\text{P}) \rightarrow \text{N}_2\text{O}$

Los cálculos MCQDPT/Def2TZVP efectuados permiten proponer que el proceso global $\text{N}_2 + \text{O} \rightarrow \text{N}_2\text{O}$, que está en principio prohibido por espín, puede describirse en términos de una reacción radicalaria en cadena que comprende cuatro pasos. Basados en la determinación de la porción relevante de la PES triplete del sistema $[\text{N}_2, \text{O}]$, inferimos que el paso de iniciación de la cadena debe ser la reacción:



Aquí, la formación de los productos requiere el rompimiento de los enlaces σ y π NN con la formación simultánea de los enlaces σ y π NO.



A temperaturas elevadas, las colisiones reactivas de alta energía que son responsables de la reacción (2A) suceden sobre las dos superficies triplete de más baja energía: la del estado basal ${}^3\text{A}''$ y la del primer estado excitado ${}^3\text{A}'$ [146]. Los niveles de energía correspondientes a los puntos estacionarios situados a lo largo del camino de reacción sobre la superficie de energía potencial ${}^3\text{A}''$ se muestran en la figura 6.8. Como ha sido informado anteriormente [147], la reacción inversa de (2A) no presenta barrera de energía sobre la PES del estado electrónico fundamental ${}^3\text{A}''$, tal como se muestra también en la figura 6.8.

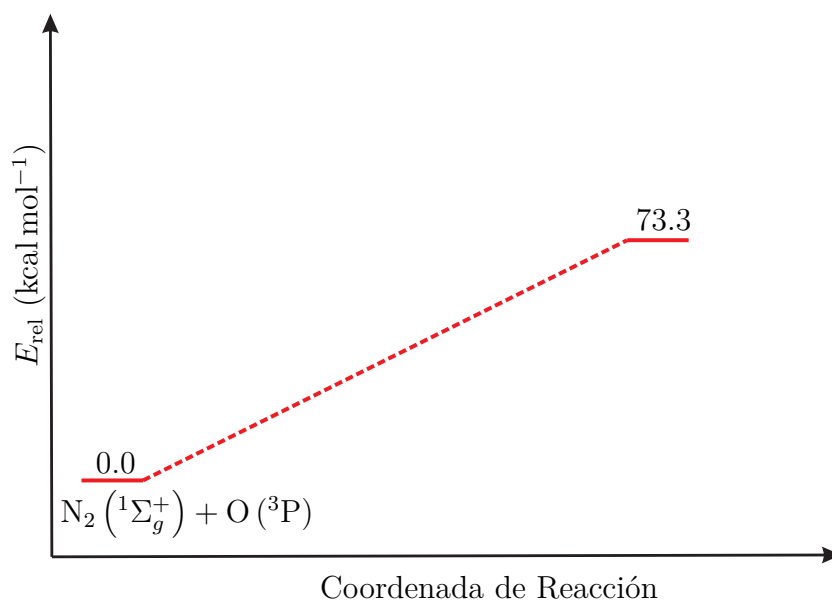


Figura 6.8: Perfil de energía a lo largo de la trayectoria de reacción $\text{N}_2 ({}^1\Sigma_g^+) + \text{O} ({}^3\text{P}) \rightarrow \text{N} ({}^4\text{S}) + \text{NO} ({}^2\Pi)$ para el estado electrónico fundamental ${}^3\text{A}''$.

El diagrama de energía electrónica de los puntos críticos localizados a lo largo de la trayectoria de reacción de mínima energía del estado electrónico ${}^3\text{A}'$ [véase figura (6.9)],

pone de manifiesto que el mecanismo de la reacción (2A) consiste en la sustitución del átomo de oxígeno por el de nitrógeno, donde la reacción sigue el canal



Conforme el sistema $\text{N}_2 + \text{O}$ evoluciona a través de este camino, la distancia $\text{N} - \text{N}$ se hace cada vez más larga durante el ataque del átomo de oxígeno, hasta la eventual formación del enlace $\text{N} - \text{O}$. La reacción (2A) exhibe una primera barrera de energía asociada con la etapa elemental $\text{N}_2 + \text{O} \rightarrow {}^3\text{INT1}$, en la que el átomo de oxígeno ataca y queda enlazado a uno de los átomos de nitrógeno. Mientras que nuestros cálculos indican que esta primera barrera es de aproximadamente $42.7 \text{ kcal mol}^{-1}$, otros autores la sitúan a $\sim 40.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ [148]. Una vez alcanzado el estado ${}^3\text{INT1}$, el sistema requiere alrededor de $54.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ para superar una segunda barrera y cruzar a través del ${}^3\text{TS2}$ con la elongación paulatina del enlace $\text{N} - \text{N}$ hasta el límite de disociación, formando así los productos $\text{N} + \text{NO}$. Nuestra superficie calculada suministra una energía para el ${}^3\text{TS2}$ que es $19.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ mayor que la de la asíntota de radicales libres $\text{N} + \text{NO}$.

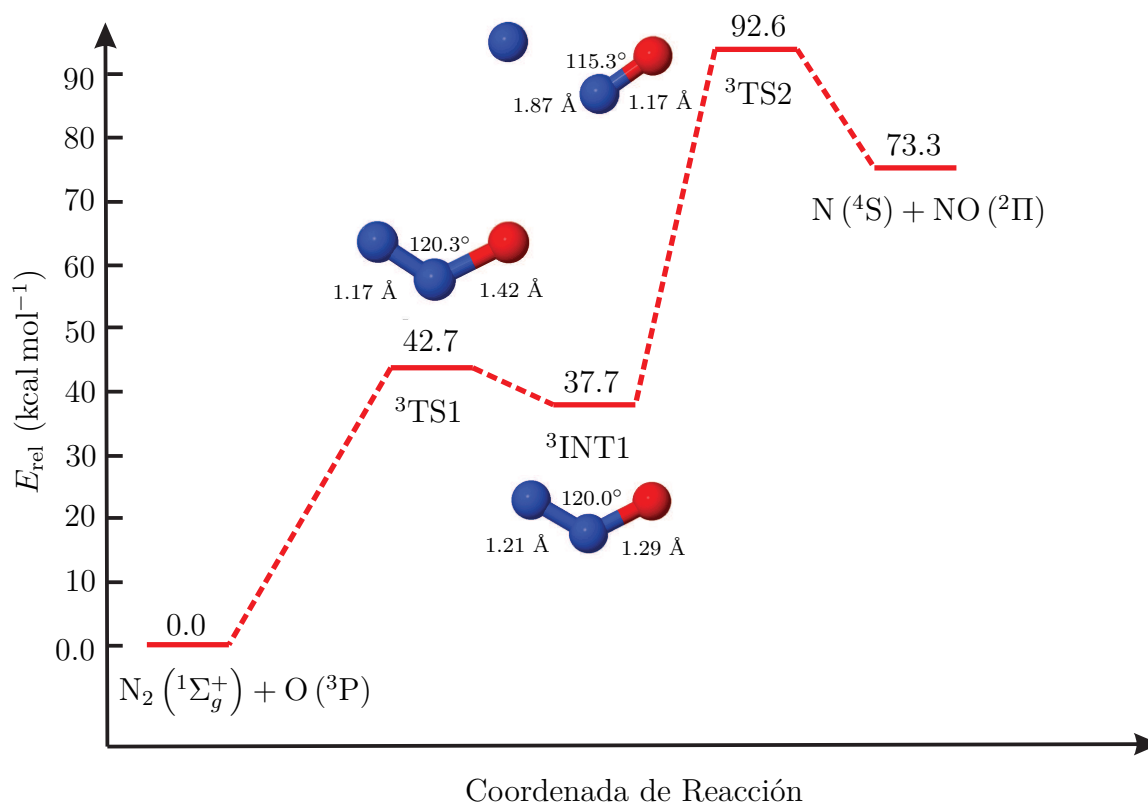


Figura 6.9: Perfil de energía y geometrías de los puntos estacionarios localizados en la $\text{PES } {}^3A'$. Las energías relativas se dan en kcal mol^{-1} con respecto a la energía potencial de la asíntota $\text{N}_2 ({}^1\Sigma_g^+) + \text{O} ({}^3\text{P})$.

${}^3\text{TS2}$ es una especie de especial interés puesto que es la estructura de transición de más alta energía de la trayectoria calculada; de modo que su energía relativa puede vincularse directamente con la energía de activación aparente de la reacción (2A).

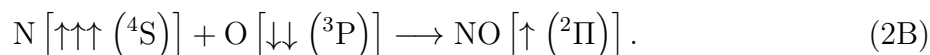
La reacción (2A) es marcadamente endotérmica por $\sim 73.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ a nivel MCQD-PT/Def2TZVP comparado con un valor experimental de $\Delta_r H_0^\circ \sim 75 \text{ kcal mol}^{-1}$ [149].

Un punto interesante para resaltar es que la energía relativa del primer estado de transición, ${}^3\text{TS1}$, en nuestra superficie es $1.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ mayor que la calculada en trabajos

anteriores a nivel MRCI/mTZ por Thrular et al [148]., mientras que el segundo estado de transición, $^3\text{TS}_2$, posee una energía relativa aproximadamente $6.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ menor que la correspondiente en la referencia [148].

Reacción 2B: $\text{N} [\uparrow\uparrow\uparrow (^4\text{S})] + \text{O} [\downarrow\downarrow (^3\text{P})] \longrightarrow \text{NO} [\uparrow (^2\Pi)]$

En el segundo paso de la reacción en cadena propuesta, el nitrógeno atómico formado en (2A) puede asociarse con el otro átomo de oxígeno producto de la disociación de O_2 para formar NO:



Una forma conveniente de proceder en orden de describir tal proceso consiste en calcular la curva de energía potencial del NO como función de la distancia internuclear. Pese a que las configuraciones y estados electrónicos del óxido nítrico son bien conocidos, el cálculo preciso de la superficie de energía potencial del estado electrónico basal NO ($^2\Pi$) (y en general, el cálculo de las superficies de energía potencial para sistemas compuestos por átomos de nitrógeno y oxígeno), ha sido un duro desafío durante varias décadas**, esencialmente porque los átomos de estos elementos poseen capas abiertas.

En el presente estudio, la curva de potencial para el estado NO ($^2\Pi$) ha sido reexaminada computacionalmente, con energías calculadas usando la función de onda multireferencial MCQDPT a segundo orden (figura 6.10).

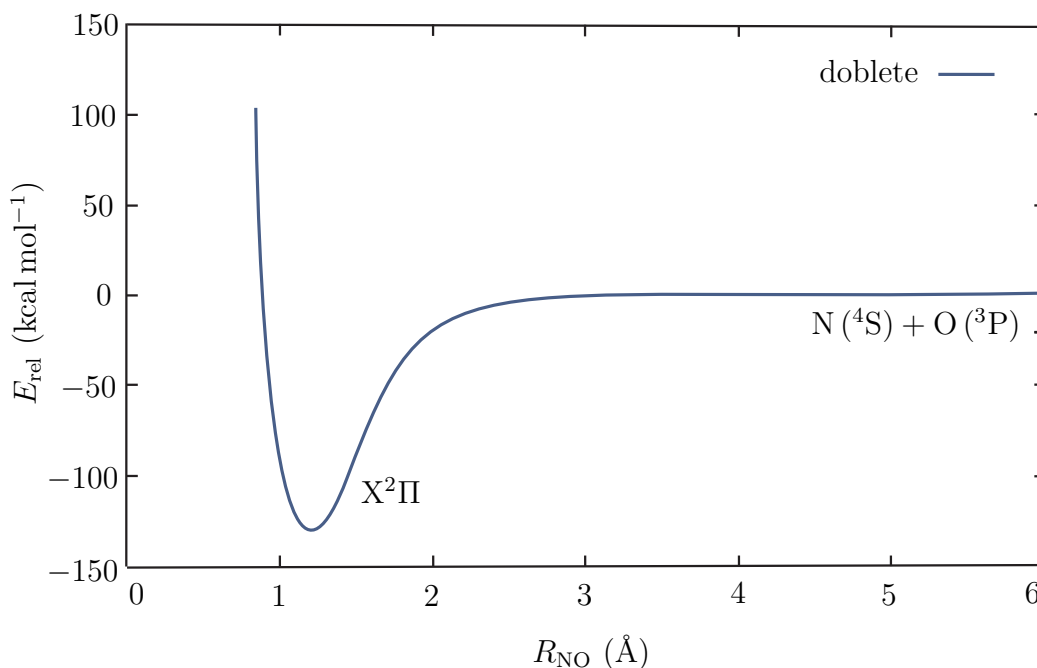


Figura 6.10: Energía electrónica incluyendo la repulsión internuclear en función de la distancia R_{NO} para el estado electrónico fundamental $X^2\Pi$ del radical NO. La curva exhibe el comportamiento convencional en forma de función simple de Morse y se ha calculado a partir de la función de onda MCQDPT. La dimensión del espacio de configuraciones seleccionado es de 29 040 CSFs.

**Debido a la estructura de capa abierta del radical NO y a sus estados de Rydberg bajos, el tratamiento de la estructura electrónica y su cambio con la separación internuclear hasta el límite de disociación es difícil de lograr mediante cálculos químico-cuánticos.

El estado NO ($^2\Pi$) con $R_{\text{NO}} = 1.159 \text{ \AA}$ representa un mínimo global sobre la PES doblete. La configuración electrónica dominante de este estado enlazante es

$$(\sigma_{1s})^2 (\sigma_{1s}^*)^2 (\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\sigma_{2pz})^2 (\pi_{2p})^2 (\pi'_{2p})^2 (\pi_{2p}^*)^1, \quad (6.6)$$

y se esquematiza en la figura 6.11. En los cálculos MCQDPT, se da con frecuencia la inclusión de estados electrónicamente excitados caracterizados por dos tipos distintos de excitaciones, una del orbital molecular π^* a orbitales de Rydberg y la otra desde orbitales enlazantes a orbitales moleculares π^* o σ^* .

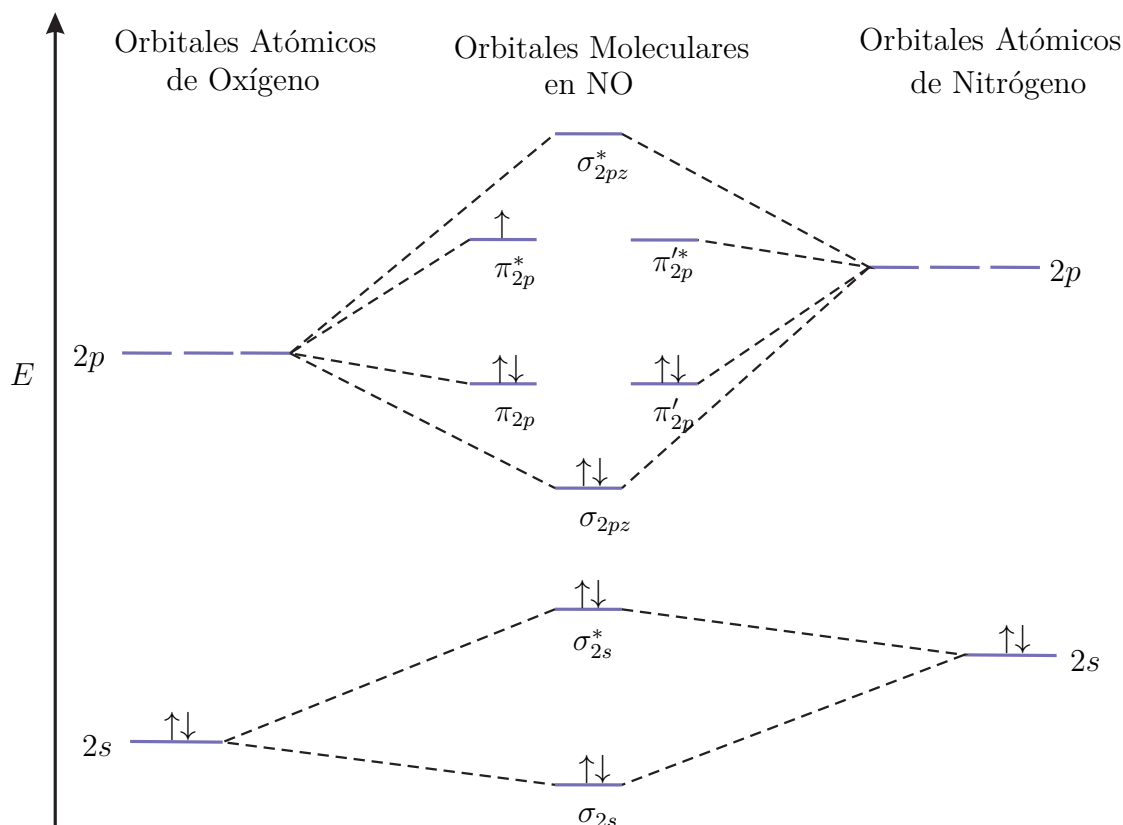


Figura 6.11: Diagrama esquemático de niveles de energía de los orbitales moleculares para la configuración electrónica dominante del óxido nítrico NO en su geometría de equilibrio.

El estado fundamental X ($^2\Pi$) cambia su carácter (CSF principal) dos veces con la separación de los núcleos. La configuración electrónica de capa abierta $\pi^4 \pi^*$, propia de la geometría de equilibrio ($R_e = 1.159 \text{ \AA}$), debe conectarse con el límite de disociación N (4S) + O (3P), mismo que requiere una descripción de la configuración $\sigma \pi^3 \pi_x^* \pi_y^* \sigma^*$ con cinco electrones desapareados. Esta correlación es la principal razón por la cual la descripción precisa de los estados de simetría $^2\Pi$ empleando un conjunto limitado de CSFs sobre toda la región de separaciones internucleares supone una labor virtualmente imposible. La ocupación estándar $\pi^4 \pi^*$ es dominante hasta 1.85 \AA , seguida por la configuración $\pi^3 \pi_x^* \pi_y^*$ que posee tres orbitales con un solo electrón, mientras que el cambio a la configuración principal con cinco electrones desapareados característica del límite de disociación más bajo del NO, ocurre alrededor de 2.35 \AA .

Algunas propiedades moleculares calculadas para el radical NO se presentan en la Tabla 6.3. También se incluyen resultados procedentes de estudios teóricos ab initio previos y valores obtenidos de los experimentos con el propósito de evaluar la calidad de nuestros

cálculos. Como se puede apreciar, nuestros mejores resultados MCQDPT para la longitud de enlace en equilibrio y la energía de disociación de enlace están bastantes próximos a los valores experimentales.

Tabla 6.3: *Propiedades del radical NO optimizado a varios niveles de teoría. Los errores relativos se muestran entre paréntesis.*

| Método | R_e (Å) | D_e^a (kcal mol ⁻¹) |
|---------------------------|-----------------|-----------------------------------|
| Este trabajo | 1.1590 (0.71 %) | 147.23 (3.47 %) |
| CASSCF (9,7) ^b | 1.1606 (0.85 %) | 126.32 (17.18 %) |
| /6-311G(2d) ^b | | |
| /cc-pVTZ ^b | 1.1583 (0.65 %) | 128.04 (16.05 %) |
| CASPT2 (9,7) ^b | 1.1598 (0.78 %) | 141.27 (7.38 %) |
| /6-311G(2d) ^b | | |
| Experimental ^c | 1.1508 | 152.53 |

^a Energía de disociación con respecto a $\text{N} (^4\text{S}) + \text{O} (^3\text{P})$ a 10 Å .

^b Referencia [150].

^c Referencias [151–153]

Las desviaciones con respecto a la longitud de enlace y energía de disociación medidas están dadas por errores estándar de 0.0082 Å y 5.3 kcal mol⁻¹, lo cual constituye un claro indicativo de que la descripción de los estados $\text{N} [\uparrow\uparrow\uparrow (^4\text{S})] + \text{O} [\downarrow\downarrow (^3\text{P})]$ y $\text{NO} [\uparrow (^2\Pi)]$ con nuestro procedimiento teórico es bastante fiable.

6.2.1 Reacción 2C: $\text{NO} [\uparrow (^2\Pi)] + \text{NO} [\uparrow (^2\Pi)] \longrightarrow \text{ON} - \text{NO} (\uparrow\uparrow)$

El tercer paso de la cadena consiste en la reacción de recombinación del fragmento NO generado en la etapa (2A) con aquél producido en (2B) para formar la especie dimérica ON – NO:



Para la descripción de (2C), se calcularon los cortes unidimensionales sobre la PES 6-dimensional de los estados electrónicos triplete y singulete de $\text{NO} + \text{NO}$ correlacionados con el dímero ON – NO a través de una trayectoria de recombinación adiabática^{††}. Los cálculos de estructura electrónica para esta interacción se realizaron en el grupo puntual C_1 (sin restricciones en la simetría espacial) pues existen graves problemas numéricos (como la ruptura de la simetría) al tratar el sistema N_2O_2 usando la opción natural que es el grupo puntual C_{2v} . La elección del espacio activo para el estudio de la especie ONNO puede hacerse considerando la estructura orbital de los monómeros de NO. La configuración electrónica del radical NO en el estado fundamental $X^2\Pi$ es:

$$(\sigma_{1s})^2 (\sigma_{1s}^*)^2 (\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\sigma_{2pz})^2 (\pi_{2p})^2 (\pi'_{2p})^2 (\pi_{2p}^*)^1 (\pi'_{2p})^0 (\sigma_{2pz}^*)^0, \quad (6.7)$$

^{††}Recordemos de la sección 3.0.2 que en el medio de reacción encontraremos al monóxido de nitrógeno en cualquiera de los estados electrónicos, $\text{NO} [\downarrow (^2\Pi)]$ y $\text{NO} [\uparrow (^2\Pi)]$, de modo que la reacción $\text{NO} [\uparrow (^2\Pi)] + \text{NO} [\downarrow (^2\Pi)] \longrightarrow \text{ON} - \text{NO} (\uparrow\downarrow)$ sobre el canal singulete también puede ocurrir.

donde se ha indicado el carácter de cada uno de los orbitales moleculares. Ciertos orbitales moleculares desocupados también se muestran, con la finalidad de ilustrar la elección del espacio activo para las funciones de onda CASSCF de referencia. Las funciones de onda empleadas, denotadas como (14, 12) (esto es, 14 electrones activos distribuidos en 12 orbitales activos con la apropiada simetría y espín), surgen de la distribución de siete electrones de cada monómero NO (14 electrones activos en total) en las combinaciones lineales + o - de dos de los siguientes orbitales: σ_{2pz} , π_{2p} , π'_{2p} , π^*_{2p} , π^{l*}_{2p} , y σ^*_{2pz} .

Las figuras 6.12 y 6.13 muestran curvas de energía potencial MCQDPT/Def2TZVP de las PESs 6D de los estados electrónicos triplete (3B_2) y singulete (1A_1) más bajos de NO ($X^2\Pi$) + NO ($X^2\Pi$) a lo largo de la distancia internuclear N – N (R_{N-N}). En cada punto de estas curvas de potencial, se mantuvo fija R_{NN} , mientras que las coordenadas internas restantes se optimizaron. Obsérvese que ambas curvas exhiben un mínimo correspondiente al estado electrónico enlazante de ONNO en una configuración simétrica plana *cis* (simetría C_{2v}), que es consistente con la geometría en equilibrio del isómero más estable^{‡‡} de ONNO determinada en fase gaseosa [154] (se han determinado parámetros estructurales experimentales de $R_{NN} = 2.2630$ Å, $R_{NO} = 1.1515$ Å y $\angle ONN = 97.17^\circ$ para el dímero *cis*-ONNO plana, asumiendo que el estado electrónico fundamental es el estado 1A_1).

Cabe señalar además que las curvas de energía potencial 1A_1 y 3B_2 coinciden para separaciones grandes internucleares N – N. En particular, para el estado triplete se determinó un pozo de potencial poco profundo justo en $R_{NN} \sim 3.1$ Å para *cis*-ON – NO, en buen acuerdo con lo hallazgos de Sayos et al. [150].

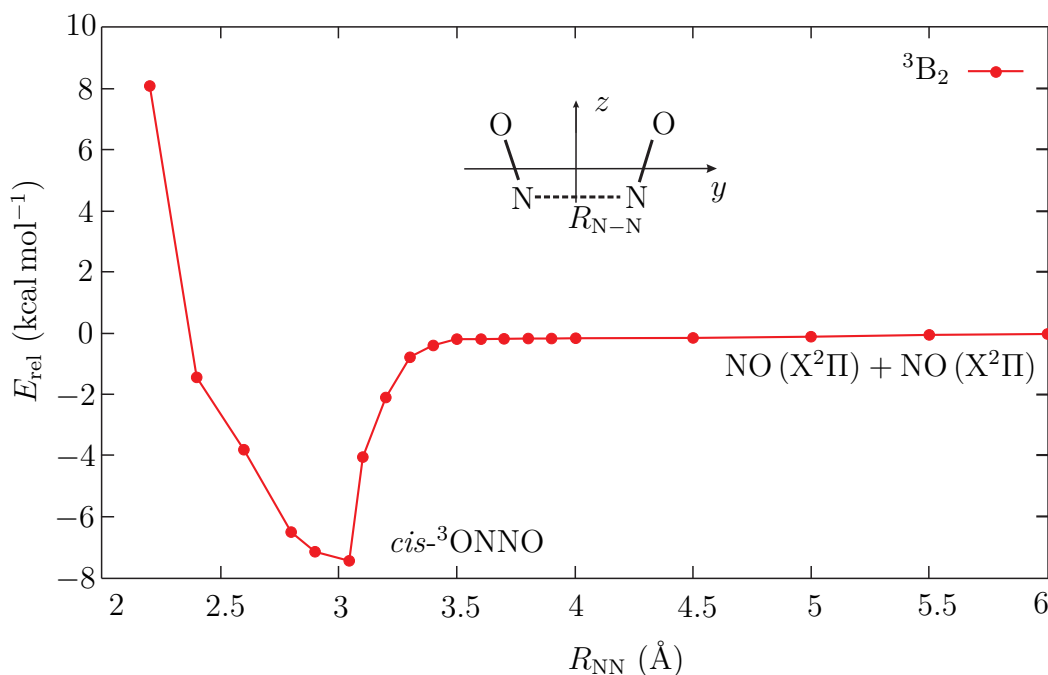


Figura 6.12: Curva de energía potencial MCQDPT/Def2TZVP del dímero *cis*- 3 ONNO en función de la distancia internuclear NN. Los valores óptimos para las distancias de enlace N – N, N – O y el ángulo NNO son: $R_{NN} = 3.0961$ Å, $R_{NO} = 1.1588$ Å y $\angle NNO = 96.9^\circ$.

^{‡‡}Canty et al. [155] encontraron una estabilidad del dímero *cis*-ONNO con respecto al dímero *trans*-ONNO dentro del rango de 3.2 – 5.4 kcal mol⁻¹ dependiendo del método DFT, y una estimación de la barrera de energía *trans* → *cis* de aproximadamente 1.9 kcal mol⁻¹.

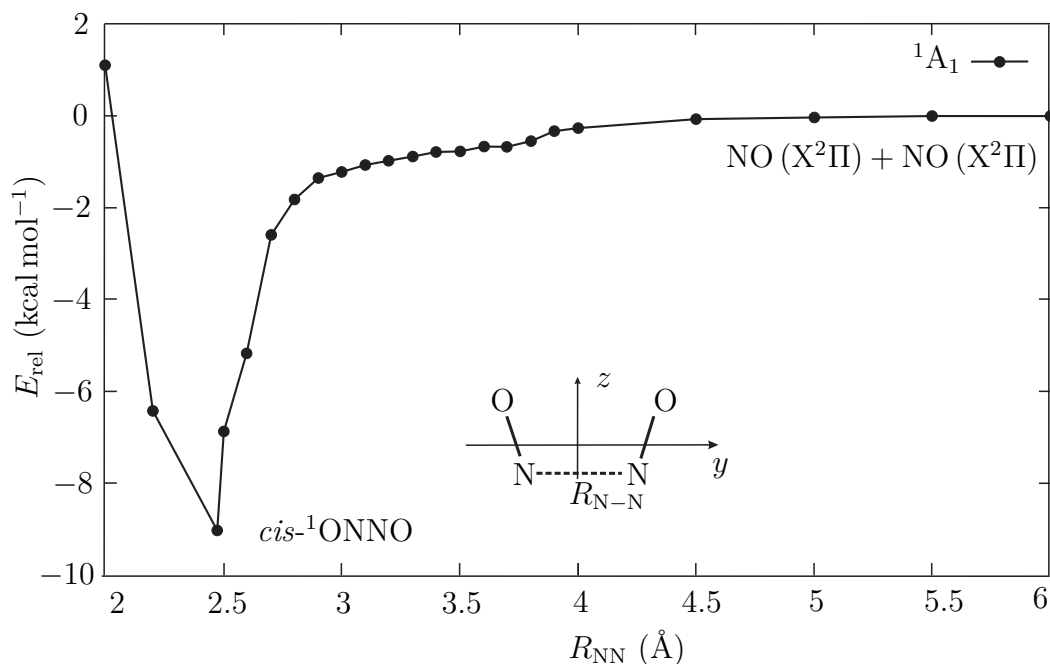


Figura 6.13: Curva de energía potencial *ab initio* MCQDPT/Def2TZVP del dímero $\text{cis-}^1\text{ONNO}$ en función de la distancia internuclear NN. Los valores óptimos para las distancias de enlace N – N, N – O y el ángulo NNO son: $R_{\text{NN}} = 2.4722 \text{ \AA}$, $R_{\text{NO}} = 1.1501 \text{ \AA}$ y $\angle\text{NNO} = 95.9^\circ$.

Mientras que el estado $^1\text{A}_1$ se considera repulsivo en otros trabajos computacionales [156], nuestros cálculos revelan la existencia de un pozo de energía potencial de $\sim 9.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ a nivel MCQDPT, en desacuerdo con la energía de dimerización medida que está en el rango de $2.9 - 4.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ [157] [no obstante, este hecho puede justificarse asumiendo que las correcciones del punto cero vibracional pueden jugar un papel relevante en la descripción óptima de la reacción (2C)].

La Tabla 6.4 muestra las configuraciones dominantes de los estados electrónicos triplete y singlete del dímero ONNO que se correlacionan adiabáticamente con la asíntota de radicales $\text{NO} (\text{X}^2\Pi) + \text{NO} (\text{X}^2\Pi)$. Para la designación de la simetría de los estados electrónicos, se situó el dímero en el plano yz donde el eje C_2 del grupo puntual C_{2v} se elige como el eje z . Ambos estados, $^1\text{A}_1$ y $^3\text{B}_2$, están descritos por al menos dos configuraciones, lo cual podría representar un obstáculo bastante serio para adecuar un tratamiento DFT.

Tabla 6.4: Configuraciones electrónicas de los estados electrónicos de interés singlete y triplete de ON – NO (configuraciones en la geometría de equilibrio de cis-ONNO).

| Estado | Configuración electrónica dominante | Coefficiente |
|----------------|---|--------------|
| $^1\text{A}_1$ | $\dots(5a_1)^2(6a_1)^2(5b_2)^2(1b_1)^2(1a_2)^2(6b_2)^2(7a_1)^2$ | 0.81 |
| | $\dots(5a_1)^2(6a_1)^2(5b_2)^2(1b_1)^2(1a_2)^2(6b_2)^2(7b_2)^2$ | 0.49 |
| $^3\text{B}_2$ | $\dots(5a_1)^2(6a_1)^2(5b_2)^2(1b_1)^2(1a_2)^2(6b_2)^2(2b_1)^1(2a_2)^1$ | 0.95 |

Por su parte, la tabla 6.5 resume las propiedades calculadas del dímero $\text{cis-N}_2\text{O}_2$ para los estados singlete y triplete. Los resultados se hacen acompañar de valores experimentales con la finalidad de comparar. El alargamiento de la distancia de enlace NN en $\text{cis-}^3\text{N}_2\text{O}_2$ es notable con respecto al mínimo de la curva singlete análoga. También es

evidente una menor estabilidad del dímero $cis\text{-N}_2\text{O}_2$ $^3\text{B}_2$ en relación con el $cis\text{-N}_2\text{O}_2$ $^1\text{A}_1$ en sus geometrías óptimas, comportamiento contrario al encontrado en otros trabajos teóricos [158], y en buen acuerdo cualitativo con la suposición habitual que se hace a nivel experimental de que el estado fundamental del dímero cis es singulete [159, 160]. En cualquier caso, nuestros resultados apuntan a que una mezcla de dímeros singulete y triplete puede encontrarse en el ambiente experimental.

Tabla 6.5: *Propiedades de los dímeros $cis\text{-N}_2\text{O}_2$ singulete y triplete a nivel de teoría MCQDPT/Def2TZVP. Los errores relativos se muestran entre paréntesis.*

| Estado | R_{NN} (Å) | R_{NO} (Å) | $\angle\text{NNO}$ (grados) | D_e^a (kcal mol $^{-1}$) |
|------------------|---------------------|---------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| $^1\text{A}_1$ | 2.4722 (9.24 %) | 1.1501 (0.12 %) | 95.9 (1.30 %) | 9.03 (92.12 %) |
| $^3\text{B}_2$ | 3.0969 | 1.1588 | 96.9 | 7.44 |
| Exp. | | | | |
| $^1\text{A}_1^b$ | 2.2630 | 1.1515 | 97.17 | 2.9 – 4.7 |
| $^3\text{B}_2$ | ... | ... | ... | ... |

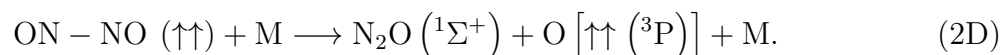
^a Esta energía se asocia con la descomposición de la especie dimérica N_2O_2 en dos monómeros de NO. D_e se calculó utilizando la asíntota $\text{NO} + \text{NO}$ a 10 Å de las curvas $^1\text{A}_1$ y $^3\text{B}_2$.

^b Referencias [154] y [157].

La menor estabilidad y la mayor distancia de enlace en equilibrio NN del dímero $cis\text{-N}_2\text{O}_2$ triplete ($^3\text{B}_2$) con respecto al singulete ($^1\text{A}_1$) podría explicarse por el hecho de que la función de onda del estado triple difiere de la singulete esencialmente por dos excitaciones simples, a saber, siguiendo la notación de la tabla 6.4, $7a_1 \rightarrow 2b_1$ (σ y π de unión, respectivamente, con respecto al enlace NN), y $7a_1 \rightarrow 2a_2$ (σ y π de antienlace), lo que implica un debilitamiento del enlace NN (se espera que un enlace π sea más débil que uno σ) y un incremento en la energía del estado triplete en su geometría de equilibrio.

6.2.2 Reacción 2D: $\text{ON} - \text{NO} (\uparrow\uparrow) + \text{M} \longrightarrow \text{N}_2\text{O} ({}^1\Sigma^+) + \text{O} [\uparrow\uparrow ({}^3\text{P})] + \text{M}$

En la etapa de terminación, el dímero $cis\text{-}^3\text{N}_2\text{O}_2$ colisiona con cualquier especie M, obteniendo la energía para descomponerse en óxido nitroso y oxígeno atómico:



Si bien se ha encontrado experimentalmente que la reacción anterior ocurre fácilmente en superficies de $\text{Ag}(1, 1, 1)$ a bajas temperaturas [161], no se tiene información sobre su comportamiento cinético y la trayectoria de reacción (2D) de mínima energía sobre la PES triplete no ha sido caracterizada todavía en modelos tipo fase gas.

Así, uno de los componentes más importantes de la reacción en cadena, el canal para la descomposición del dímero $cis\text{-}^3\text{N}_2\text{O}_2$ en $\text{N}_2\text{O} ({}^1\Sigma^+) + \text{O} ({}^3\text{P})$, ha sido investigado. A partir de la trayectoria hallada sobre la PES triplete del estado electrónico fundamental, se desprende que la disociación ${}^3\text{ON} - \text{NO} \rightarrow \text{N}_2\text{O} ({}^1\Sigma^+) + \text{O} ({}^3\text{P})$ involucra una primera etapa elemental que da origen a un complejo asimétrico ${}^3\text{MIN}$ a través de la estructura

de transición $^3\text{TS1}'$, tal y como muestra la Figura 6.14. Los cálculos revelan que la altura de la barrera energética asociada es considerable ($\sim 59.1 \text{ kcal mol}^{-1}$). En el intermediario asimétrico plano ^3MIN , hay una disminución pronunciada de la distancia internuclear N – N respecto al dímero y una acentuada labilización de uno de los enlaces N – O (ver Figura 6.15). Tras superar una barrera pequeña de aproximadamente 6 kcal mol^{-1} , la estructura ^3MIN evoluciona por elongación gradual del enlace N – O directamente a los productos $\text{N}_2\text{O} (^1\Sigma^+) + \text{O} (^3\text{P})$ por medio del estado de transición $^3\text{TS2}'$.

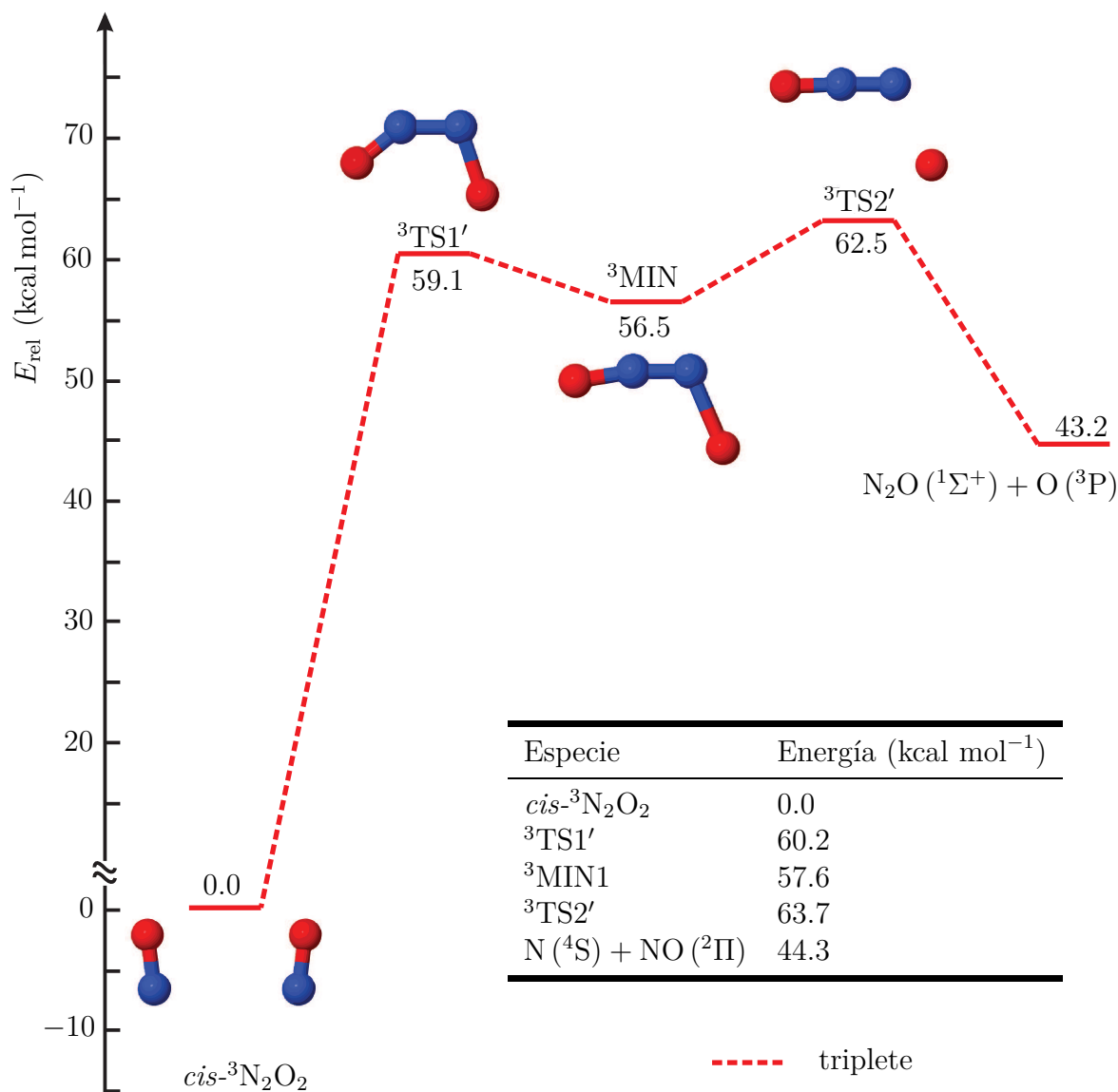
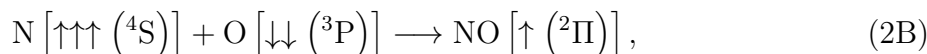
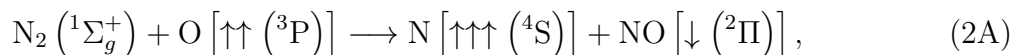
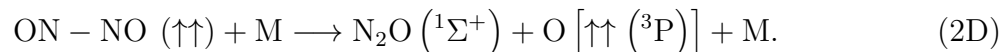


Figura 6.14: Perfil de energía a lo largo de la trayectoria de reacción triplete $\text{cis-N}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O} (^1\Sigma^+) + \text{O} (^3\text{P})$ y niveles MCQDPT a segundo orden correspondientes a los puntos críticos implicados en la vía.

En la perspectiva que aquí se adopta, la reacción $\text{N}_2 + \text{O} (^3\text{P}) \rightarrow \text{N}_2\text{O}$ implica cuatro pasos:





La suma de las reacciones individuales (2A), (2B), (2C) y (2D), da la ecuación química del proceso global para la reacción neta $\text{N}_2 + \text{O} ({}^3\text{P}) \rightarrow \text{N}_2\text{O}$ (Ley de Hess). Por tanto, esperamos que lo mismo pueda decirse de los respectivos cambios de energía electrónica ΔE de cada una de estas reacciones, esto es, que la suma de ΔE para cada etapa de la cadena sea igual al cambio en la energía electrónica neta para la reacción global. Tenemos que

$$\Delta E_{2\text{A}} + \Delta E_{2\text{B}} + \Delta E_{2\text{C}} + \Delta E_{2\text{D}} = (73.3 - 147.23 - 7.44 + 43.2) \text{ kcal mol}^{-1} = -38.17 \text{ kcal mol}^{-1},$$

resultado que apoya fuertemente la calidad de nuestros cálculos ya que está en completo acuerdo con la variación de entalpía^{§§} medida para la reacción global inversa, la descomposición unimolecular del N_2O ($\Delta_r H_0^\circ = 39 \text{ kcal mol}^{-1}$) [66].

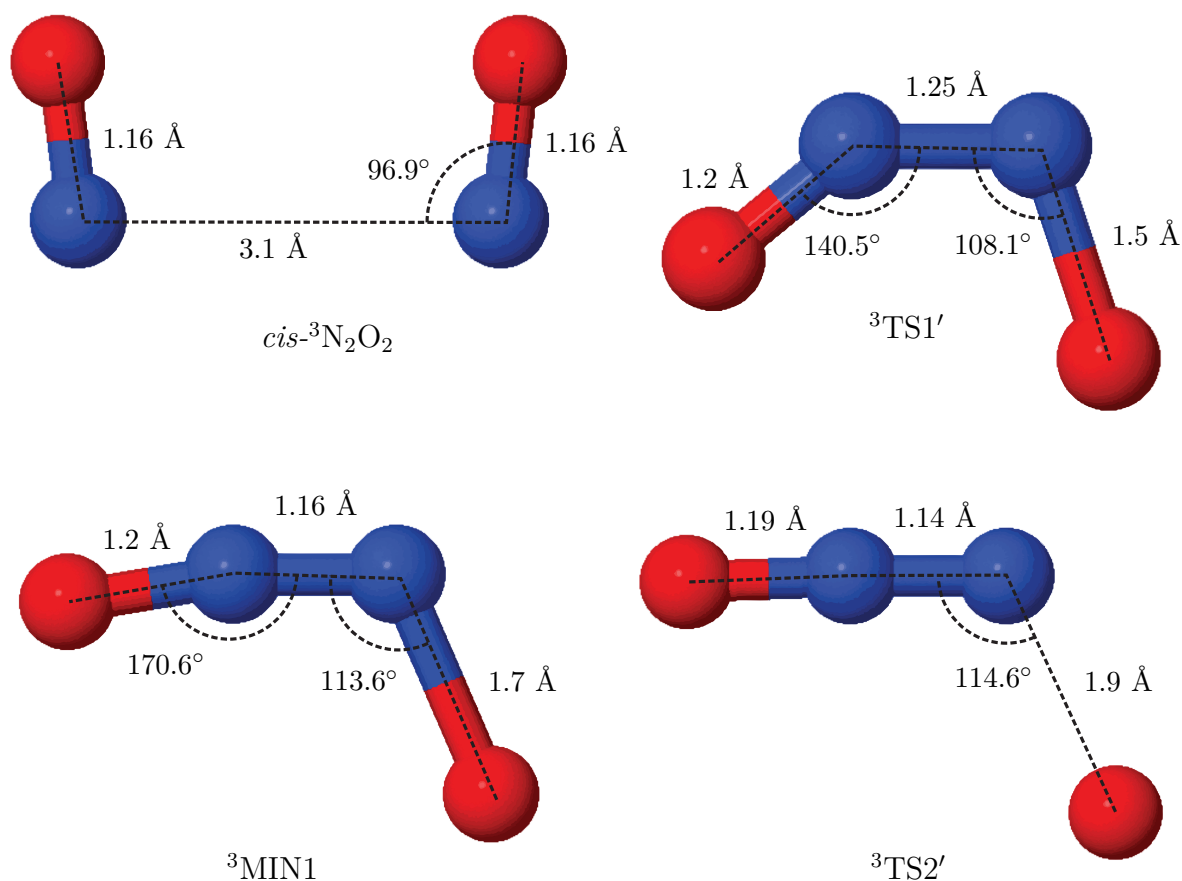


Figura 6.15: Estructuras optimizadas de los puntos estacionarios asociados al proceso $\text{cis-}^3\text{N}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O} ({}^1\Sigma^+) + \text{O} ({}^3\text{P})$ sobre la trayectoria de reacción triplete.

^{§§}La implementación computacional a nivel MCQDPT de correcciones del punto cero vibracional aún no es posible en GAMESS, por ello, éstas no se incluyen en la energía de cada punto estacionario. En trabajos de alta precisión sin embargo, se calcula esta corrección en un intento de proporcionar energías relativas mejoradas que representen diferencias de entalpías a 0 K [105].



7 Conclusiones

Con base en el objetivo planteado para esta investigación se enuncian las siguientes conclusiones:

- El estudio MCQDPT a segundo orden efectuado en la presente contribución de la interacción $\text{CH} + \text{N}_2$ usando un modelo tipo gas, sugiere que la misma obedece un esquema de dos reacciones secuenciales: la formación de las especies radicales $\text{NCN} \left({}^3\Sigma_g^- \right) + \text{H} \left({}^2\text{S}_{1/2} \right)$ en una primera etapa, y su posterior recombinación en un proceso subsecuente. Sobre la base de dicho enfoque, que se encuentra también respaldado por determinaciones experimentales, fue posible explicar tanto la distribución de productos detectada a nivel experimental ($\text{HCN} + \text{N}$), como la multiplicidad de espín asignada a los mismos, sin considerar cruces entre estados electrónicos de distinta multiplicidad de espín.
- A partir de los resultados de la segunda parte de nuestra investigación teórica, se infiere que la ruta cinética de la reacción $\text{N}_2 + \text{O} \rightarrow \text{N}_2\text{O}$ no es compatible con un evento bimolecular de formación de enlace a través de un paso elemental sencillo. En su lugar, nuestros cálculos muestran que dicho proceso y el cambio de espín inherente al mismo, pueden explicarse en términos de una reacción en cadena de cuatro etapas con intervención de radicales libres.

7.1 Perspectivas

Dado que las reacciones aquí estudiadas son relevantes en la química de combustión, nuestras superficies de energía potencial pueden utilizarse en un estudio complementario, destinado a calcular las constantes de velocidad a las temperaturas usuales de combustión. Dichas determinaciones mecano-estadísticas aportarían evidencia indispensable en la confirmación del esquema aquí propuesto para ambas reacciones.

A Correlación Electrónica

Se dice que el movimiento de dos partículas no está correlacionado estadísticamente si la función de distribución de probabilidad del par se expresa como el producto de las funciones de distribución para las partículas individuales [162]:

$$P_{12}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = P_1(\mathbf{x}_1) P_2(\mathbf{x}_2). \quad (\text{A.1})$$

Cuando la relación anterior no se cumple, decimos que las partículas están estadísticamente correlacionadas. Si las partículas son distinguibles, entonces $P_1(\mathbf{x})$ y $P_2(\mathbf{x})$ pueden diferir entre sí y $P_{12}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)$ puede ser diferente para cada par de partículas. Los electrones, sin embargo, son indistinguibles, y por lo tanto, para cada par de electrones tenemos que

$$P_1(\mathbf{x}) = P_2(\mathbf{x}) = \frac{1}{N} \rho(\mathbf{x}), \quad (\text{A.2})$$

$$P_{12}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \frac{1}{N(N-1)} \rho_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2), \quad (\text{A.3})$$

donde $\rho(\mathbf{x})$ es la densidad electrónica y $\rho_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)$ es la densidad de pares:

$$\rho(\mathbf{x}) = N \int d\mathbf{x}_2 \cdots \int d\mathbf{x}_N \Psi^*(\mathbf{x}, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) \Psi(\mathbf{x}, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N), \quad (\text{A.4})$$

$$\rho_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = N(N-1) \int d\mathbf{x}_3 \cdots \int d\mathbf{x}_N \Psi^*(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) \Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N). \quad (\text{A.5})$$

$\rho_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)$ es la probabilidad de encontrar de manera simultánea un electrón en la posición \mathbf{x}_1 y otro electrón en la posición \mathbf{x}_2 . Puesto que los electrones son contables, si hay un electrón en \mathbf{x}_1 entonces sólo pueden haber $N-1$ electrones en \mathbf{x}_2 y ρ_2 integra para $N(N-1)$. Así, en un sistema N-electrónico, los electrones están estadísticamente no correlacionados si [163]

$$\rho_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \frac{N-1}{N} \rho(\mathbf{x}_1) \rho(\mathbf{x}_2). \quad (\text{A.6})$$

Obsérvese que \mathbf{x} es una coordenada generalizada, $\mathbf{x} = (x, y, z, s)$.

A.1 Energía de Correlación

La evaluación precisa y cuantitativa de las estructuras y energías de las moléculas a partir de primeros principios ha sido siempre una de las grandes metas de la química cuántica. El obstáculo que impide alcanzar tan ambicioso objetivo es la presencia de fuentes de error en los cálculos ab initio de estructura electrónica molecular que incluyen [106]: (1) despreciar la *correlación electrónica* o un tratamiento deficiente de la misma, (2) el truncamiento del conjunto de funciones de base, (3) ignorar los efectos relativistas, y (4) desviaciones de la aproximación de Born-Oppenheimer. Dado que las desviaciones de la aproximación de Born-Oppenheimer y los efectos relativistas son por lo general insignificantes para el estado fundamental de las moléculas, en cálculos de moléculas sin átomos pesados, (1) y (2) son las principales fuentes de error dominantes.

Típicamente, un modelo orbital tal como la teoría de HF proporciona la mayor parte ($\sim 99\%$) de la energía total de la molécula. Sin embargo, el componente de la energía restante en este modelo, que resulta de despreciar las interacciones instantáneas (correlaciones) entre electrones, es crucial para la adecuada descripción de la formación y rompimiento de enlaces químicos. Convencionalmente, la **energía de correlación electrónica** se define como la diferencia entre el valor propio exacto del Hamiltoniano no relativista y la energía de HF no relativista calculada con un conjunto de base completo [164]:

$$E_{\text{correlación}} \equiv E_{\text{exacta}} - E_{\text{HF}}^{\infty}. \quad (\text{A.7})$$

A.2 Correlación Dinámica y Estática

La existencia de una $E_{\text{correlación}}$ no nula se atribuye a la incapacidad de la teoría de HF de describir las correlaciones instantáneas entre los movimientos de los electrones a corta distancia interelectrónica (recordemos que en el modelo de HF, el orbital que describe el movimiento de un electrón dado se determina en un campo promedio de los otros electrones del sistema). Esta fuente de $E_{\text{correlación}}$ se llama **correlación dinámica** [165].

Hay una segunda razón por la que E_{HF} puede diferir de E_{exacta} : en algunas situaciones, la función de onda monodeterminantal de HF (o monoconfiguracional de UHF para sistemas de capa abierta) es una representación pobre del estado del sistema, ocasionando que la E_{HF} se desvíe considerablemente del valor propio exacto del Hamiltoniano no relativista E_{exacta} , y en consecuencia, haciendo $E_{\text{correlación}}$ sustancial. Esta contribución a la $E_{\text{correlación}}$ suele denominarse **correlación estática** (también llamada **no dinámica** o de **cuasi degeneración**). La correlación estática ocurre en situaciones donde varias funciones de configuración electrónicas están muy cercanas en energía como consecuencia de que todas ellas se construyen a partir de la ocupación de un conjunto de orbitales degenerados o cuasidegenerados.

Para hacer frente a la correlación estática y obtener una descripción cualitativamente correcta de la estructura electrónica, se sustituye el único determinante de Slater (o única CSF) utilizado en el método de HF por una expansión lineal de CSFs que contribuyen de manera significativa a la función de onda, es decir, los efectos de correlación estática pueden ser tratados usando funciones de onda multiconfiguracionales. Para tratar la correlación dinámica por su parte, es adecuado el uso de métodos tales como: interacción

de configuraciones, cúmulos acoplados, teoría de perturbaciones e incluso la teoría del funcional de la densidad. La combinación de las funciones de onda multiconfiguracionales con la teoría de perturbaciones a segundo orden fue el enfoque utilizado en este trabajo de tesis para recuperar la correlación dinámica.

Pese a que la partición de la correlación electrónica en dinámica y estática no es del todo clara, pues carece de una justificación teórica precisa, ambos efectos de correlación en moléculas difieren cualitativamente en que, la correlación estática se utiliza para describir efectos de correlación que surgen de la separación en el espacio de un par de electrones* (de hecho, esta separación da lugar a que varias configuraciones electrónicas estén cercanas en energía, situación que la función de onda de HF es incapaz de describir), mientras que los efectos de correlación dinámica describen la situación en la que interactúan instantáneamente dos electrones a una distancia interelectrónica corta. Los efectos de correlación electrónica, tal como se han definido anteriormente, no son directamente observables. La correlación electrónica no es una perturbación que pueda “activarse” o “desactivarse” para disponer de alguna consecuencia física analizable; más bien, es una medida de los errores inherentes a la teoría de HF.



*Algunos sistemas para los cuales se presenta correlación estática son los compuestos que contienen átomos de metales de transición, especies que tienen capa abierta, o varias estructuras de resonancia aceptables, moléculas con enlaces múltiples, estados de transición y estados excitados [117].



B Segunda Cuantización

En la descripción de métodos multiconfiguracionales, tanto las funciones de onda como los operadores (que actúan sobre éstas), se representan sobre la base del formalismo matemático conocido como **segunda cuantización**[†] [166] introducido por Paul M. Dirac. Éste se refiere al uso de combinaciones lineales de funciones que pertenecen a un tipo especial de espacio vectorial, llamado el *espacio de Fock* [167]. Dicho espacio consta de todas las funciones de onda con 0, 1, 2, ... partículas que pueden formarse a partir de un conjunto dado de funciones de base mono-electrónicas. Para nuestros propósitos, asumiremos que tales partículas son electrones. Resulta claro que el conjunto de base puede ser infinito en el tratamiento formal, pero es, evidentemente, finito en los cálculos prácticos. Dentro de la formulación de segunda cuantización, la función de onda única con 0 electrones representa el *estado vacío* ($|\text{vac}\rangle$), a partir del cual, todos los demás estados se definen por medio del uso de operadores de creación.

B.1 El Espacio de Fock

Supóngase que se cuenta con un conjunto de base de M espín-orbitales ortonormales $\{\phi_P(\mathbf{x})\}$; donde la coordenada generalizada \mathbf{x} representa colectivamente la coordenada espacial \mathbf{r} y la coordenada de espín σ del electrón. Cada ϕ_{P_i} de este conjunto bien podría describir un estado físicamente aceptable de un electrón, pero podría no hacerlo, y ser en cambio, simplemente una función de base computacionalmente conveniente. En cualquier caso, podemos formar un conjunto de $(2^M - 1)$ *determinantes de Slater (SDs)* a partir de estos espín-orbitales. Podríamos construir por ejemplo, un SD normalizado para N

[†]Al efectuar manipulaciones con un conjunto base compuesto por determinantes de Slater, se da con frecuencia la situación de enfrentarnos con un inmenso número de elementos de matriz que incluyen operadores de uno y dos electrones. A este respecto, por medio de integrales mono y bielectrónicas, las reglas de Condon-Slater cumplen la función de expresar estos elementos de matriz en **primera cuantización** [106]. A pesar de ser poco intuitiva, la herramienta básica de segunda cuantización es fundamentalmente equivalente a las reglas de Condon-Slater y se caracteriza por poseer mayor simplicidad.

electrones:

$$|\phi_{P_1}\phi_{P_2}\cdots\phi_{P_N}\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_{P_1}(\mathbf{x}_1) & \phi_{P_2}(\mathbf{x}_1) & \cdots & \phi_{P_N}(\mathbf{x}_1) \\ \phi_{P_1}(\mathbf{x}_2) & \phi_{P_2}(\mathbf{x}_2) & \cdots & \phi_{P_N}(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_{P_1}(\mathbf{x}_N) & \phi_{P_2}(\mathbf{x}_N) & \cdots & \phi_{P_N}(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix}. \quad (\text{B.1})$$

Por su parte, cada SD de ese conjunto de $2^M - 1$, está representado en un espacio vectorial abstracto denominado **espacio de Fock** por un *vector de número de ocupación* $|\mathbf{k}\rangle$ [168],

$$|\mathbf{k}\rangle = |k_1, k_2, \dots, k_M\rangle, \quad k_P = \begin{cases} 1 & \text{si } \phi_P \text{ está ocupado} \\ 0 & \text{si } \phi_P \text{ está desocupado} \end{cases} \quad (\text{B.2})$$

Así pues, el número de ocupación k_P toma el valor 1 si ϕ_P está presente en el determinante y 0 si está ausente. Existe una correlación uno a uno entre los SDs (con los espín-orbitales en orden canónico) y los vectores de número de ocupación del espacio de Fock, una vez fijada la base de espín-orbitales [169]. Por ello, una buena parte de la terminología asociada a los SDs es empleada también para los vectores de número de ocupación. Sin embargo, es preciso puntualizar que los vectores de número de ocupación no son SDs (en contraste con los SDs, los vectores de número de ocupación no poseen estructura espacial alguna, tan sólo son elementos de un espacio vectorial abstracto). El espacio de Fock así concebido, puede entonces manipularse como se haría con cualquier espacio vectorial estándar en el que esté definido el producto interno de dos vectores [168]. Así por ejemplo, para dos vectores o estados arbitrarios en el espacio de Fock,

$$|\mathbf{c}\rangle = \sum_{\mathbf{j}} c_{\mathbf{j}} |\mathbf{j}\rangle, \quad (\text{B.3})$$

$$|\mathbf{d}\rangle = \sum_{\mathbf{j}} d_{\mathbf{j}} |\mathbf{j}\rangle, \quad (\text{B.4})$$

el producto interior está dado por

$$\langle \mathbf{c} | \mathbf{d} \rangle = \sum_{\mathbf{ij}} c_{\mathbf{i}}^* \langle \mathbf{i} | \mathbf{j} \rangle d_{\mathbf{j}} = \sum_{\mathbf{i}} c_{\mathbf{i}}^* d_{\mathbf{i}}. \quad (\text{B.5})$$

Así mismo, la resolución de la identidad se puede escribir de la manera usual como

$$1 = \sum_{\mathbf{j}} |\mathbf{j}\rangle \langle \mathbf{j}| \quad (\text{B.6})$$

donde la suma se extiende sobre el conjunto completo de vectores de número de ocupación para todos los números de electrones. Cuando el estado de vacío $|\text{vac}\rangle = |0_1, 0_2, \dots, 0_M\rangle$ es añadido al conjunto de $2^M - 1$ vectores de número de ocupación de la ecuación (B.2), se obtiene la base ortonormal para el espacio de Fock 2^M -dimensional.

B.2 La Creación y Aniquilación de Electrones

En tanto que la formulación común de la mecánica cuántica representa los estados por funciones de onda y los observables por operadores, el formalismo de segunda cuantización, representa ambos, estados y observables, en términos de operadores: los operadores

de creación y aniquilación [170], que actúan sobre el estado de vacío. Partiendo de los operadores de creación y aniquilación, se construyen funciones de onda antisimétricas y los operadores de la mecánica cuántica (en su representación de segunda cuantización por supuesto). Esta descripción unificada de estados y observables en términos de un conjunto elemental único de operadores de creación y aniquilación reduce gran parte de la manipulación formal de la mecánica cuántica a simple álgebra simple, permitiéndonos desarrollar las relaciones importantes de una manera elegante. Más aún, con este formalismo de cuantización, las funciones de base multi-partícula, usualmente SDs o funciones de configuración de estado (CSFs), se representarán de una manera más conveniente para su implementación computacional en códigos químico-cuánticos [171]. En síntesis, *en segunda cuantización todos los operadores y estados pueden construirse a partir de un conjunto único de operadores elementales de creación y aniquilación*. En esta sección presentamos estos operadores y exploramos sus propiedades fundamentales.

Antes de proceder a definir los operadores de creación y aniquilación, introduzcamos un estado de referencia representado por un SD (la función de onda de Hartree-Fock, por ejemplo) compuesto por N espín-orbitales ortonormales, donde N es el número de electrones. Denotaremos a esta función como $|\Phi_0\rangle$, y la representaremos en el espacio de Fock por un vector de número de ocupación $|0\rangle = |\Phi^N(k_1, k_2, \dots, k_M)\rangle$. Esta última notación significa que tenemos un vector de número de ocupación normalizado de N electrones, y entre paréntesis damos la lista de ocupación ($k_P = 0, 1$) para los M espín-orbitales ortonormales considerados en la base. Esto simplemente indica cuáles espín-orbitales están presentes en el determinante $|\Phi_0\rangle$ ($k_P = 1$), y cuáles ausentes ($k_P = 0$). De aquí que $\sum_{P=1}^M k_P = N$. El subíndice 0 en $|\Phi_0\rangle$ advierte que estamos considerando una aproximación mono-determinantal del *estado basal*.

Consideremos ahora operadores que modifican el número de electrones en el sistema. Definimos el *operador de creación*[‡] \hat{a}_P^\dagger asociado con el electrón que ocupará el espín-orbital ϕ_P y el *operador de aniquilación* \hat{a}_P del electrón que abandona el espín-orbital ϕ_P como sigue [173]:

$$\hat{a}_P^\dagger |\Phi^N(\dots k_P \dots)\rangle = \theta_P (1 - k_P) |\Phi^{N+1}(\dots 1_P \dots)\rangle, \quad (\text{B.7})$$

$$\hat{a}_P |\Phi^N(\dots k_P \dots)\rangle = \theta_P k_P |\Phi^{N-1}(\dots 0_P \dots)\rangle, \quad (\text{B.8})$$

donde $\theta_P = (-1)^{\sum_{j < P} k_j}$. El símbolo 1_P significa que el espín-orbital ϕ_P está presente en el determinante de Slater correspondiente, mientras que 0_P significa que este espín-orbital se encuentra vacío, es decir, no está presente en el determinante de Slater. Los factores $(1 - k_P)$ y k_P garantizan una propiedad importante de estos operadores, a saber, *cualquier intento de crear un electrón en un espín-orbital ya ocupado nos da cero, de igual modo, cualquier intento de aniquilar un electrón en un espín-orbital vacío también da cero*.

Se puede demostrar fácilmente[§], que (como sugiere el símbolo) \hat{a}_P^\dagger es simplemente el operador adjunto de \hat{a}_P .

[‡]Richard Feynman, a modo de broma plantea en su libro *Mecánica Cuántica e Integrales de Trayectoria* [172], que no podía terminar de entender el sentido de los operadores que cambian el número de electrones de un sistema dado, “... si se crea o aniquila un electrón, ¿qué pasa con la electroneutralidad del sistema?...” Felizmente, estos operadores siempre actúan en pares creador-aniquilador.

[§]*Demostración.* Tomemos dos vectores de número de ocupación $|\mathbf{k}\rangle = |\dots 1_P \dots\rangle$ y $|\mathbf{m}\rangle = |\dots 0_P \dots\rangle$, de manera que ambos tengan idénticas ocupaciones de los restantes espín-orbitales. Escribamos la condición de normalización para $|\mathbf{m}\rangle$ de la siguiente manera: $1 = \langle \mathbf{m} | \theta_P \hat{a}_P |\mathbf{k}\rangle = \theta_P \langle \mathbf{m} | \hat{a}_P |\mathbf{k}\rangle = \theta_P \langle \hat{a}_P^* \mathbf{m} | \mathbf{k}\rangle$, donde \hat{a}_P^* ha sido usado para denotar al operador adjunto de \hat{a}_P , θ_P aparece para compensar la θ_P producida por el operador de aniquilación. Por otra parte, a partir de la condición de normalización de $|\mathbf{k}\rangle$ vemos que $1 = \langle \mathbf{k} | \mathbf{k}\rangle = \theta_P \langle \hat{a}_P^\dagger \mathbf{m} | \mathbf{k}\rangle$. Por lo tanto, $\theta_P \langle \hat{a}_P^* \mathbf{m} | \mathbf{k}\rangle = \theta_P \langle \hat{a}_P^\dagger \mathbf{m} | \mathbf{k}\rangle$ o $\hat{a}_P^* = \hat{a}_P^\dagger$, que es lo que se quería demostrar.

Los operadores anteriores tienen las siguientes propiedades fundamentales llamadas *relaciones de anticonmutación*:

$$[\hat{a}_P, \hat{a}_Q]_+ = 0, \quad (\text{B.9})$$

$$[\hat{a}_P^\dagger, \hat{a}_Q^\dagger]_+ = 0, \quad (\text{B.10})$$

$$[\hat{a}_P^\dagger, \hat{a}_Q]_+ = \delta_{PQ}, \quad (\text{B.11})$$

donde el símbolo $[\hat{A}, \hat{B}]_+ = \hat{A}\hat{B} + \hat{B}\hat{A}$ es llamado el *anticonmutador*[¶]. A partir de estas relaciones simples, se deducen todos los resultados de la teoría de segunda cuantización esenciales para una eficiente descripción de sistemas electrónicos en el límite no relativista.

B.3 Operadores en Segunda Cuantización

Los valores esperados mecanocuánticos corresponden a observables y por tanto, deben ser independientes de la representación que demos a los operadores y estados. En vista de que los valores esperados se expresan como sumas de elementos de matriz de operadores [174], exigimos que el elemento de matriz de un operador en segunda cuantización entre dos vectores de número de ocupación sea igual a su contraparte en primera cuantización. De allí pues, que un operador en el espacio de Fock se construya requiriendo que sus elementos de matriz entre dos vectores de número de ocupación sean iguales que los correspondientes elementos de matriz entre dos SDs de un operador de primera cuantización [168].

Recordemos que los elementos de matriz entre SDs dependen de la forma espacial de los espín-orbitales. Puesto que los vectores de número de ocupación son independientes de la forma espacial de los espín-orbitales, concluimos pues, que los operadores de segunda cuantización deben depender de la forma espacial de los espín-orbitales (a diferencia de sus contrapartidas de primera cuantización).

Los operadores de creación y aniquilación pueden ser utilizados para representar operadores de uno y dos electrones. Como comprobaremos más adelante, los elementos de matriz de operadores de segunda cuantización entre dos vectores de número de ocupación concuerdan exactamente con las reglas de Condon-Slater [175].

B.3.1 Operadores Monoelectrónicos

Sea el operador $\hat{F}^{\text{FQ}} = \sum_i \hat{h}^{\text{FQ}}(i)$ la suma de los operadores monoelectrónicos^{||} $\hat{h}^{\text{FQ}}(i)$ que actúan sobre funciones de las coordenadas del electrón i , donde el superíndice FQ indica que estamos trabajando en la representación de primera cuantización. Entonces, la regla I de Condon-Slater establece que para el SD $|\Phi_0\rangle$ de espín-orbitales ortogonales ϕ_{P_i} , el elemento de matriz $\langle \Phi_0 | \hat{F}^{\text{FQ}} | \Phi_0 \rangle = \sum_i h_{ii}$, donde $h_{ij} = \langle \phi_i | \hat{h}^{\text{FQ}}(i) | \phi_j \rangle$. El análogo de

[¶]Las fórmulas (B.9), (B.10) y (B.11), son válidas bajo la suposición de que los espín-orbitales son ortonormales. Si esta suposición no es verdadera, sólo el último anticonmutador cambia a la forma $[\hat{a}_P^\dagger, \hat{a}_Q]_+ = S_{PQ}$ donde S_{PQ} representa la integral de traslape de los espín-orbitales ϕ_P y ϕ_Q .

^{||}Algunos ejemplos son el operador de energía cinética, el operador de atracción nuclear, la interacción con el campo externo o el momento multipolar.

\hat{F}^{FQ} en segunda cuantización tiene la estructura

$$\hat{F} = \sum_{ij} h_{ij} \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_j. \quad (\text{B.12})$$

La suma se extiende sobre todos los pares de espín-orbitales para asegurar la mayor flexibilidad posible en la descripción y por tanto, el operador \hat{F} es independiente del número de electrones del sistema. El orden de los operadores de creación y aniquilación en cada término, asegura que el operador monoeléctrico \hat{F} produce cero cuando se hace actuar sobre el estado vacío. Comprobemos entonces, si la evaluación del elemento de matriz $\langle 0|\hat{F}|0\rangle$ (recordemos que el vector de número de ocupación $|0\rangle$ representa al SD $|\Phi_0\rangle$ en el espacio de Fock) coincide con la regla primera de Condon-Slater. Para ello, insertemos pues $\hat{F} = \sum_{ij} h_{ij} \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_j$ en $\langle 0|\hat{F}|0\rangle$, tenemos

$$\langle 0|\hat{F}|0\rangle = \left\langle 0 \left| \sum_{ij} h_{ij} \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_j \right| 0 \right\rangle = \sum_{ij} h_{ij} \langle 0|\hat{a}_i^\dagger \hat{a}_j|0\rangle = \sum_{ij} h_{ij} \delta_{ij} = \sum_i h_{ii}, \quad (\text{B.13})$$

que es consistente.

Por otra parte, analicemos qué pasa con la regla II de Condon-Slater (los SDs $|\Phi_0\rangle$ y $|\Phi_1\rangle$ difieren en un sólo espín-orbital: el espín-orbital i en $|\Phi_0\rangle$ es reemplazado por el espín-orbital i' en $|\Phi_1\rangle$). Tenemos

$$\langle 0|\hat{F}|1\rangle = \sum_{ij} h_{ij} \langle 0|\hat{a}_i^\dagger \hat{a}_j|1\rangle = h_{ii'}. \quad (\text{B.14})$$

De este modo, vemos que el operador de la forma $\hat{F} = \sum_{ij} h_{ij} \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_j$ asegura la equivalencia con todas las reglas de Condon-Slater** para elementos de matriz que involucran operadores monoeléctricos.

B.3.2 Operadores Bielectrónicos

Podemos utilizar simultáneamente, los operadores de creación y aniquilación para representar los operadores bielectrónicos $\hat{G}^{\text{FQ}} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \hat{g}^{\text{FQ}}(i, j)$. En la gran mayoría de los casos $\hat{g}^{\text{FQ}}(i, j) = 1/r_{ij}$ y \hat{G}^{FQ} toma la siguiente forma en segunda cuantización:

$$\hat{G} = \frac{1}{2} \sum_{ijkl} \langle ij|kl\rangle \hat{a}_j^\dagger \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_k \hat{a}_l. \quad (\text{B.15})$$

Nótese que aquí las integrales bielectrónicas $\langle ij|kl\rangle$ aparecen explícitamente y que la forma del operador es independiente del número de electrones.

La prueba de la regla I de Condon-Slater para el caso bielectrónico se basa en la siguiente cadena de igualdades:

$$\begin{aligned} \langle 0|\hat{G}|0\rangle &= \frac{1}{2} \sum_{ijkl} \langle ij|kl\rangle \langle 0|\hat{a}_j^\dagger \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_k \hat{a}_l|0\rangle = \frac{1}{2} \sum_{ijkl} \langle ij|kl\rangle \langle \hat{a}_i \hat{a}_j 0|\hat{a}_k \hat{a}_l 0\rangle \\ &= \frac{1}{2} \sum_{ijkl} \langle ij|kl\rangle (\delta_{ik} \delta_{jl} - \delta_{il} \delta_{jk}) = \frac{1}{2} \sum_{ij} [\langle ij|ij\rangle - \langle ij|ji\rangle], \end{aligned} \quad (\text{B.16})$$

**Si los vectores de número de ocupación $|0\rangle$ y $|1\rangle$ se diferencian en más de un espín-orbital, obtendríamos cero al evaluar los respectivos elementos de matriz monoeléctricos.

debido a que la integral de traslape $\langle \hat{a}_i \hat{a}_j 0 | \hat{a}_k \hat{a}_l 0 \rangle$ de los dos vectores $\hat{a}_i \hat{a}_j |0\rangle$ y $\hat{a}_k \hat{a}_l |0\rangle$ es no nula solamente en los dos casos: (i) si $i = k, j = l$ o (ii) si $i = l, j = k$ (entonces el signo tiene que cambiar). Esto es también lo que resulta de las reglas de Condon-Slater.

Para la regla II de Condon-Slater tenemos (en lugar del espín-orbital i en $|\Phi_0\rangle$ tenemos el espín-orbital i' en $|\Phi_1\rangle$):

$$\langle 0 | \hat{G} | 1 \rangle = \frac{1}{2} \sum_{Ijkl} \langle Ij | kl \rangle \langle 0 | \hat{a}_j^\dagger \hat{a}_I^\dagger \hat{a}_k \hat{a}_l | 1 \rangle = \frac{1}{2} \sum_{Ijkl} \langle Ij | kl \rangle \langle \hat{a}_I \hat{a}_j 0 | \hat{a}_k \hat{a}_l 1 \rangle, \quad (\text{B.17})$$

donde se ha introducido el índice de suma I con el fin de no confundir con el espín-orbital i . En la integral de traslape $\langle \hat{a}_I \hat{a}_j 0 | \hat{a}_k \hat{a}_l 1 \rangle$ los conjuntos de espín-orbitales ocupados de los vectores $\hat{a}_I \hat{a}_j |0\rangle$ y $\hat{a}_k \hat{a}_l |1\rangle$ tienen que ser idénticos, de lo contrario, la integral será igual a cero. Sin embargo, en $|0\rangle$ y $|1\rangle$ ya se tiene una diferencia de un espín-orbital. Por consiguiente, primero tenemos que deshacernos de estos espín-orbitales (i e i'). Para que la integral sobreviva, ha de satisfacerse al menos una de las siguientes condiciones:

- $I = i$ y $k = i'$ (y entonces $j = l$),
- $j = i$ y $k = i'$ (y entonces $I = l$),
- $I = i$ y $l = i'$ (y entonces $j = k$),
- $j = i$ y $l = i'$ (y entonces $I = k$).

En consecuencia, teniendo en cuenta los casos anteriores, en la ecuación (B.17) nos queda

$$\begin{aligned} \langle 0 | \hat{G} | 1 \rangle &= \frac{1}{2} \sum_j \langle ij | i'j \rangle \langle \hat{a}_i \hat{a}_j 0 | \hat{a}_{i'} \hat{a}_j 1 \rangle + \frac{1}{2} \sum_l \langle li | i'l \rangle \langle \hat{a}_l \hat{a}_i 0 | \hat{a}_{i'} \hat{a}_l 1 \rangle \\ &\quad + \frac{1}{2} \sum_j \langle ij | ji' \rangle \langle \hat{a}_i \hat{a}_j 0 | \hat{a}_j \hat{a}_{i'} 1 \rangle + \frac{1}{2} \sum_k \langle ki | ki' \rangle \langle \hat{a}_k \hat{a}_i 0 | \hat{a}_k \hat{a}_{i'} 1 \rangle \\ &= \frac{1}{2} \sum_j \langle ij | i'j \rangle - \frac{1}{2} \sum_l \langle li | i'l \rangle - \frac{1}{2} \sum_j \langle ij | ji' \rangle + \frac{1}{2} \sum_k \langle ki | ki' \rangle \\ &= \frac{1}{2} \sum_j \langle ij | i'j \rangle - \frac{1}{2} \sum_j \langle ji | i'j \rangle - \frac{1}{2} \sum_j \langle ij | ji' \rangle + \frac{1}{2} \sum_j \langle ji | ji' \rangle \\ &= \frac{1}{2} \sum_j \langle ij | i'j \rangle - \frac{1}{2} \sum_j \langle ij | ji' \rangle - \frac{1}{2} \sum_j \langle ij | ji' \rangle + \frac{1}{2} \sum_j \langle ij | i'j \rangle \\ &= \sum_j \langle ij | i'j \rangle - \sum_j \langle ij | ji' \rangle, \end{aligned} \quad (\text{B.18})$$

al pasar del cuarto al quinto miembro en la ecuación (B.18) simplemente hemos intercambiado las coordenadas de los electrones 1 y 2. Nótese que las integrales de traslape

$$\langle \hat{a}_i \hat{a}_j 0 | \hat{a}_{i'} \hat{a}_j 1 \rangle = \langle \hat{a}_k \hat{a}_i 0 | \hat{a}_k \hat{a}_{i'} 1 \rangle = 1, \quad (\text{B.19})$$

debido a que los vectores $\hat{a}_i |0\rangle$ y $\hat{a}_{i'} |1\rangle$ son idénticos. Con base en las relaciones básicas de anticonmutación también tenemos que

$$\langle \hat{a}_l \hat{a}_i 0 | \hat{a}_{i'} \hat{a}_l 1 \rangle = \langle \hat{a}_i \hat{a}_j 0 | \hat{a}_j \hat{a}_{i'} 1 \rangle = -1. \quad (\text{B.20})$$

Así pues, la ecuación (B.18) reproduce correctamente la regla II de Condon-Slater:

$$\langle 0 | \hat{G} | 1 \rangle = \sum_j [\langle ij | i'j \rangle - \langle ij | ji' \rangle]. \quad (\text{B.21})$$

Para concluir, diremos que, efectivamente, la definición de los operadores de creación y aniquilación y las relaciones básicas de anticonmutación son equivalentes a las reglas familiares de Condon-Slater. Esto es de suma importancia, ya que nos abre la posibilidad de trabajar cómodamente con un conjunto de base conformado por SDs (o sus combinaciones lineales), habida cuenta de que todas las integrales que implican SDs se pueden transformar fácilmente en integrales de uno y dos electrones.





Bibliografía

- [1] D. SCHRÖDER, S. SCAIK, H. SCHWARZ, *Two-State Reactivity in Organometallic Gas-Phase Ion Chemistry*, *Helv. Chim. Acta*, 78, 1393 (1995).
- [2] S. SHAIK, D. DANOVICH, A. FIEDLER, D. SCHRÖDER, H. SCHWARZ, *Two-State Reactivity as a New Concept in Organometallic Chemistry*, *Acc. Chem. Res.*, 33, 139-145 (2000).
- [3] J. N. HARVEY, *Spin-forbidden reactions: computational insight into mechanisms and kinetics*, *WIREs Comput Mol Sci* (2013).
- [4] J. N. HARVEY, *Understanding the kinetics of spin-forbidden chemical reactions*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 9, 331–343, (2007).
- [5] S. SHAIK, M. FILATOV, D. SCHRÖDER, H. SCHWARZ, *Electronic Structure Makes a Difference: Cytochrome P-450 Mediated Hydroxylations of Hydrocarbons as a Two-State Reactivity Paradigm*, *Chem. Eur. J.* 1998, 4, 193.
- [6] M. REIHER, A. WOLF, *Relativistic Quantum Chemistry*, WILEY-VCH Verlag GmbH and Co. KGaA, Weinheim, (2009).
- [7] D. G. FEDOROV, S. KOSEKI, M. W. SCHMIDT, M. S. GORDON, *Spin-orbit coupling in molecules: chemistry beyond the adiabatic approximation*, *International Reviews in Physical Chemistry*, 22:3, 551-592, (2012).
- [8] *McGraw-Hill Dictionary of Scientific and Technical Terms*, 6E. (2003). Retrieved (2017).
- [9] P. A. M. DIRAC, *The quantum theory of the electron*, *Proc. Roy. Soc.*, 117:610–624, (1998).
- [10] W. PAULI, *Zur quantenmechanik des magnetischen elektrons*, *Phys*, 43:601–623, (1927).
- [11] C. M. MARIAN, *Spin-orbit coupling and intersystem crossing in molecules*, *WIREs Comput Mol Sci*, 2: 187–203, (2012).

- [12] A. K. CHANDRA, *Introductory Quantum Chemistry*, McGraw-Hill Education; 3Rev Ed edition (1989).
- [13] C. ZENER, *Non-adiabatic crossing of energy levels*, Proc R Soc London, Ser A, 137:696–702, (1932).
- [14] B. A. HESS, C. M. MARIAN, *Relativistic effects in the calculation of electronic energies*, Jensen P, Bunker PR, eds. Computational Molecular Spectroscopy. Sussex: John Wiley and Sons; 152–278, (2000).
- [15] N. KOGA, K. MOROKUMA, *Determination of the lowest energy point on the crossing seam between two potential surfaces using the energy gradient*, Chem Phys Lett, 119:371–374, (1986).
- [16] M. J. BEARPARK, M. A. ROBB, H. B. SCHLEGEL, *A direct method for the location of the lowest energy point on a potential surface crossing*, Chem Phys Lett, 223: 269–274, (1994).
- [17] A.E. TORRES, O. MENDEZ, F. COLMENARES, *Two-step radical reactions that switch low multiplicity channels leading to the carbene and carbyne species detected for Ru + CH_{4-n}F_n (n = 1 – 4) interactions under matrix isolation conditions*, RSC Advances, 3,11607, (2013).
- [18] A.E. TORRES, G. CASTRO, R. PABLO-PEDRO, F. COLMENARES, *A two-step reaction scheme leading to singlet carbene species that can be detected under matrix conditions for the reaction of Zr with either CH₃F or CH₃CN*, J. Comput. Chem.
- [19] M. LIBERMAN, *Introduction to Physics and Chemistry of Combustion*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, (2008).
- [20] J. WARNATZ, U. MAAS, R. W. DIBBLE, *Combustion. Physical and Chemical Fundamentals, Modeling and Simulations, Experiments, Pollutant Formation*, Springer, Berlin, (2001).
- [21] L. P. RANGEL, L. M. FLETCHER, M. POURKASHANIAN, A. WILLIAMS, *Fundamental Studies of a Partial Premixed Counter-Flow Combustion System and its Effect on NO_x Emissions*, Combust. Sci. Technol. **178** (8), 1457–1476 (2006).
- [22] K. K. KENNETH, *Principles of Combustion*, John Wiley and Sons, Inc., (2006).
- [23] A. M. BRIONES, S. SOM, S. AGGARWAL, *Effect of Multistage Combustion on NO_x Emissions in Methane–Air Flames*, Combust. Flame **149**, 448–462 (2007).
- [24] B. DIMITRIADES, *Effects of hydrocarbon and nitrogen oxides on photochemical smog formation*, Environmental Science and Technology, ACS Publications, (1972).
- [25] M. J. MOLINA, F. S. ROWLAND, *Stratospheric sink for chlorofluoromethanes: chlorine atom-catalysed destruction of ozone*, Nature, (1974).
- [26] T. S. CHENG, Y. C. CHAO, D. C. WU, ET AL., *Effects of Fuel-Air Mixing on Flame Structures and NO_x Emissions in Swirling Methane Jet Flames*, The Combust. Inst., (1998).
- [27] R. W. SCHEFER, D. M. WICKSALL, AND A. K. AGRAWAL, *Combustion of Hydrogen-Enriched Methane in a Lean Premixed Swirl-Stabilized Burner*, Proc. Combust. Inst. **29**, 843–851 (2002).

- [28] J. Y. REN, F. N. EGOLFOPOULOS, T. T. TSOTSIS, *NO_x Emission Control of Lean Methane-Air Combustion with Addition of Methane Reforming Products*, Combust. Sci. Technol. **174** (4), 181–205 (2002).
- [29] J. A. MILLER, C. T. BOWMAN, *Mechanism and Modeling of Nitrogen Chemistry in Combustion*, Prog. Energy Combust. Sci. 1989, Vol. 15. pp. 287–338.
- [30] B. ZEL'DOVICH, P. SADOVNIKOV, D. A. FRANK-KAMENETSKY, *Oxidation of nitrogen in combustion*, translated by M. Shetef, Academy of Sciences of the USSR, Moscow (1947).
- [31] S. M. CORREA, *A Review of NO_x Formation Under Gas-Turbine Combustion Conditions*, Combustion Science and Technology, 87:1-6, 329-362 2007.
- [32] C. P. FENIMORE, *Formation of Nitric Oxide in Premixed Hydrocarbon Flames*, J. Phys. Chem. 61,654 (1979).
- [33] M. R. BERMAN, M. C. LIN, *Kinetics and mechanism of the methylidyne + molecular nitrogen reaction. Temperature- and pressure-dependence studies and transition-state-theory analysis*, J. Phys. Chem., 87 (20), pp 3933–3942 (1983).
- [34] K. H. BECKER, B. ENGELHARDT, H. GEIGER, R. KURTENBACH, G. SCHREY, P. WEISEN, *Chem. Phys. Lett.* 195:322–328 (1992).
- [35] L. J. MEDHURST, N. L. GARLAND, H. H. NELSON, *J. Phys. Chem.* 97:12275 (1993).
- [36] R. A. BROWNSWORD, S. D. GATENBY, L. B. HERBERT, I. W. M. SMITH, D. W. A. STEWARTT, A. C. SYMONDS, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 92:723–727 (1996).
- [37] J. BLAUWENS, B. SMETS, J. PEETERS, *J., Proc. Combust. Inst.* 16:1055–1062 (1977).
- [38] A. J. DEAN, R. K. HANSON, C. T. BOWMAN, *High temperature shock tube measurements of reactions of CH and C-atoms with N₂*, Proc Combust Inst 1990;23:259–65.
- [39] D. LINDACKERS, M. BURMEISTER, P. ROTH, *Perturbation studies of high temperature C and CH reactions with N₂ and NO*, Combust Inst 1990;23:251–7.
- [40] Y. MATUSI, A. YUUKI, *Radical Concentrations and Prompt NO Formation in Hydrocarbon-Air Premixed Flames*, Japanese Journal of Applied Physics, Volume 24, Part 1, Number 5 (1985).
- [41] L. V. MOSKALEVA, M. C. LIN, *The Spin-Conserved Reaction CH(²Π) + N₂(¹Σ_g⁺) → NCN(³Σ_g⁻) + H(²S_{1/2}): a Major Pathway to Prompt NO Studied by Quantum/Statistical Theory Calculations and Kinetic Modeling of Rate Constant*, Proceedings of the Combustion Institute, Volume 28, pp. 2393–2401 (2000).
- [42] M. J. FRISCH, G. W. TRUCKS, H. B. SCHLEGEL, G. E. SCUSERIA, M. A. ROBB, J. R. CHEESEMAN, G. SCALMANI, V. BARONE, G. A. PETERSSON, H. NAKATSUJI, X. LI, M. CARICATO, A. MARENICH, J. BLOINO, B. G. JANESKO, R. GOMPERTS, B. MENNUCCI, H. P. HRATCHIAN, J. V. ORTIZ, A. F. IZMAYLOV, J. L. SONNENBERG, D. WILLIAMS-YOUNG, F. DING, F. LIPPARINI, F. EGIDI, J. GOINGS, B. PENG, A. PETRONE, T. HENDERSON, D. RANASINGHE, V. G.

- ZAKRZEWSKI, J. GAO, N. REGA, G. ZHENG, W. LIANG, M. HADA, M. EHARA, K. TOYOTA, R. FUKUDA, J. HASEGAWA, M. ISHIDA, T. NAKAJIMA, Y. HONDA, O. KITAO, H. NAKAI, T. VREVEN, K. THROSSELL, J. A. MONTGOMERY, JR., J. E. PERALTA, F. OGLIARO, M. BEARPARK, J. J. HEYD, E. BROTHERS, K. N. KUDIN, V. N. STAROVEROV, T. KEITH, R. KOBAYASHI, J. NORMAND, K. RAGHAVACHARI, A. RENDELL, J. C. BURANT, S. S. IYENGAR, J. TOMASI, M. COSSI, J. M. MILLAM, M. KLENE, C. ADAMO, R. CAMMI, J. W. OCHTERSKI, R. L. MARTIN, K. MOROKUMA, O. FARKAS, J. B. FORESMAN, J. FOX, *Gaussian 09*, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016.
- [43] MATERIAL MEASUREMENT LABORATORY / CHEMICAL SCIENCES DIVISION, *Thermodynamics Functions from Gaussian Output Files*, world wide web, Created January 12, (2010), Updated August 25, (2016).
- [44] G. P. SMITH, *Evidence of NCN as a flame intermediate for prompt NO*, Chemical Physics Letters, Volume 367, Issues 5–6, 10 (2003).
- [45] J. A. SUTTON, B. A. WILLIAMS, J. W. FLEMING, *Laser-induced fluorescence measurements of NCN in low-pressure CH₄/O₂/N₂ flames and its role in prompt NO formation*, Combustion and Flame, Volume 153, Issue 3, (2006).
- [46] V. VASUDEVAN, R. K. HANSON, C. T. BOWMAN, D. M. GOLDEN, D. F. DAVIDSON, *Shock Tube Study of the Reaction of CH with N₂: Overall Rate and Branching Ratio*, J. Phys. Chem., 111, 11818-11830 (2007).
- [47] M. R. MANAA, D. R. YARKONY, *On the mechanism of the reaction CH (²Π) + N₂ (¹Σ_g⁺) → NCN (³Σ_g⁻) + H (²S_{1/2}). I. A theoretical treatment of the electronic structure aspects of the intersystem crossing*, The Journal of Chemical Physics 95, 1808 (1991).
- [48] J. M. L. MARTIN, P. R. TAYLOR, *The mechanism of the reaction CH (²Π) + N₂ (¹Σ_g⁺) → NCN (³Σ_g⁻) + H (²S_{1/2})*, Chemical Physics Letters, Volume 209, Issues 1–2, (1993).
- [49] T. SEIDEMAN, S. P. WALCH, *Two-dimensional potential energy surfaces for CH (²Π) + N₂ (¹Σ_g⁺) → NCN (³Σ_g⁻) + H (²S_{1/2})*, The Journal of chemical physics, (1994).
- [50] Q. CUI, K. MOROKUMA, *The spin-forbidden reaction CH (²Π) + N₂ (¹Σ_g⁺) → NCN (³Σ_g⁻) + H (²S_{1/2}) revisited I. Ab initio study of the potential energy surfaces*, Theoretical Chemistry Accounts, (1999).
- [51] A. R. RAVISHANKARA, J. S. DANIEL, R. W. PORTMANN, *Nitrous oxide (N₂O): the dominant ozone-depleting substance emitted in the 21st century*, science science.sciencemag.org, (2009).
- [52] D. J. WUEBBLES, *Nitrous Oxide: No Laughing Matter*, science science.sciencemag.org, (2009).
- [53] R. G. GILBERT, I. G. ROSS, *Unimolecular reactions as radiationless transitions. Calculation of the rate of decomposition of N₂O*, Australian Journal of Chemistry, (1971).

- [54] R. G. GILBERT, I. G. ROSS, *Concept of Activation Energy in Unimolecular Reactions*, The Journal of Chemical Physics 57, 2299 (1972).
- [55] J. TROE, H. G. WAGNER, *Unimolecular Dissociation of Small Molecules*, Physical Chemistry of Fast Reactions, Springer, (1973).
- [56] J. E. DOVE, J. TROE, *Theory of transient phenomena in thermal unimolecular reactions*, Chemical Physics, Elsevier, (1978).
- [57] H. ENDO, K. GLANZER, J. TROE, *Shock wave study of collisional energy transfer in the dissociation of nitrogen dioxide, nitrosyl chloride, ozone, and nitrous oxide*, Journal of Physical Chemistry, ACS Publications, (1979).
- [58] W. FORST, A. P. PENNER, *Analytic solution of relaxation in a system with exponential transition probabilities. II. The initial transients*, The Journal of Chemical Physics, (1980).
- [59] R. G. GILBERT, S. C. SMITH, *Theory of unimolecular and recombination reactions*, - agris.fao.org, (1990).
- [60] H. O. PRITCHARD, S. R. VATSYA, *Shapes of unimolecular fall-off curves*, J. Phys. Chem., (1992).
- [61] A. H. H. CHANG, D. R. YARKONY, *On the electronic structure aspects of spin-forbidden processes in N₂O*, The Journal of chemical physics, (1993).
- [62] W. LIN, Z. VARGA, G. SONG, Y. PAUKKU, D. G. TRUHLAR, *Global triplet potential energy surfaces for the N₂ (X¹Σ) + O (3P) → NO (X²Π) + N (4S) reaction*, The Journal of chemical physics, 144, 024309 (2016).
- [63] E. R. FISHER, *On the Quenching of O(1D) by N₂ and Related Reactions*, The Journal of Chemical Physics 57, 1966 (1972).
- [64] W. D. BRESHEARS, *Falloff behavior in the thermal dissociation rate of N₂O*, The Journal of Physical Chemistry, ACS Publications, (1995).
- [65] J. B. DELOS, *On the reactions of N₂ with O*, The Journal of Chemical Physics 59, 2365 (1973).
- [66] D. L. BAULCH, D. D. DRYSDALE, D. G. HORNE, A. C. LLOYD, *Evaluated Kinetic Data for High Temperature Reactions*, Butterworths: London, (1973).
- [67] S. C. BARTON, J. E. DOVE, *Mass spectrometric studies of chemical reactions in shock waves: the thermal decomposition of nitrous oxide*, Canadian Journal of Chemistry, NRC Research Press, (1969).
- [68] G. A. VOMPE, Russ. J. Phys. Chem. (Transl. of Zh. Fiz. Khim.), 47, 788, (1973).
- [69] V. P. BALAKNINE, J. VANDOOREN, P. J. VAN TIGGELEN, Combust. Flame, 28, 165, (1977).
- [70] V. I. GOLOVICHEV, R. I. SOLOUKHIN, *Combustion kinetics of a mixture of hydrogen and nitrous oxide in shock waves*, Combustion, Explosion, and Shock Waves, Springer, (1975).

- [71] E. S. FISHBURNE, R. EDSE, *Reaction between atomic oxygen and nitrous oxide*, The Journal of Chemical Physics, (1966).
- [72] W. H. LIPKEA, D. MILKS, R. A. MATULA, *Nitrous oxide decomposition and its reaction with atomic oxygen*, Combustion Science, (1973).
- [73] S. C. BABER, A. M. DEAN, *N₂O Dissociation behind reflected shock waves*, International Journal of Chemical, Wiley Online Library, (1975).
- [74] S. C. BABER, A. M. DEAN, *N₂O Dissociation behind reflected shock waves*, International Journal of Chemical, Wiley Online Library, (1975).
- [75] M. RÖHRIG, E. L. PETERSEN, D. F. DAVIDSON, *The pressure dependence of the thermal decomposition of N₂O*, Journal of Chemical, Wiley Online Library, (1996).
- [76] M. RÖHRIG, E. L. PETERSEN, D. F. DAVIDSON, *The pressure dependence of the thermal decomposition of N₂O*, Journal of Chemical, Wiley Online Library, (1996).
- [77] M. T. ALLEN, R. A. YETTER, F. L. DRYER, *The decomposition of nitrous oxide at $1.5 \leq P \leq 10.5$ atm and $1103 \leq T \leq 1173$ K*, International journal of chemical, Wiley Online Library, (1995).
- [78] A. M. DEAN, *Shock tube studies of the N₂O/Ar and N₂O/H₂O/Ar systems*, International Journal of Chemical Kinetics, Wiley Online Library, (1976).
- [79] Y. HIDAKA, H. TAKUMA, M. SUGA, *Shock-tube studies of N₂O decomposition and N₂O – H₂ reaction*, Bulletin of the Chemical Society, (1985).
- [80] P. ROTH, F. JUST, Just, Th. Ber Bunsen-Ges. Phys. Chem. 1977, 81, 572.
- [81] K. M. PAMIDIMUKKALA, A. LIFSHITZ, G. B. SKINNER, *Resonance absorption measurements of atom concentrations in reacting gas mixtures. VI. Shapes of the vacuum ultraviolet oxygen (³S – ³P) resonance triplet from microwave sources and empirical calibration in a shock tube*, The Journal of Chemical Physics 75, 1116 (1981).
- [82] P. FRANK, T. JUST, *High Temperature Reaction Rate for H + O₂ → OH + O and OH + H₂ → H₂O + H*, Wiley Online Library, (1985).
- [83] N. FUJII, S. SAGAWAI, T. SATO, Y. NOSAKA, H. MIYAMA, *Study of the thermal dissociation of nitrous oxide and carbon dioxide using oxygen(³P) atomic resonance absorption spectroscopy*, J. Phys. Chem., (1989).
- [84] J. V. MICHAEL, K. P. LIM, *Rate constants for the N₂O reaction system: Thermal decomposition of N₂O; N + NO → N₂ + O; and implications for N₂O; O + N₂ → NO + N*, The Journal of chemical physics, (1992).
- [85] P. GLARBORG, J. E. JOHANSSON, K. DAM-JOHANSEN, *Kinetics of homogeneous nitrous oxide decomposition*, Combustion and Flame, Elsevier, (1994).
- [86] H. LOIRAT, F. CARALP, W. FORST, *Thermal unimolecular decomposition of nitrous oxide at low pressures*, J. Phys. Chem., (1985).
- [87] W. JOST, K. W. MICHEL, J. TROE, H. WAGNER, Naturforsch. A. Phys. Sci. 1964, 19, 59.

- [88] H. A. OLSCHESKI, J. TROE, H. WAGNER, Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem., 70, 450, (1966).
- [89] A. A. BORISOV, G. I. SKACHKOV, Kinet. Catal. (Transl. of Kinet. Katal.) 13, 42, (1972).
- [90] SOLOUKHIN, R. I., Dokl. Phys. Chem. 1972, 207, 912.
- [91] S. C. BABER, DEAN, A. M. Int. J. Chem. Kinet., 7, 381, (1975).
- [92] J. E. DOVE, W. S. NIP, H. TEITELBAUM, Proceedings of the 15th International Symposium on Combustion; The Combustion Institute: Pittsburgh, (1975).
- [93] A. M. DEAN, Int. J. Chem. Kinet., 8, 459, (1976).
- [94] A. M. DEAN, D. C. STEINER, J. Chem. Phys. 1977, 66, 598.
- [95] J. P. MONAT, R. K. HANSON, C. H. KRUGER, Combust. Sci. Technol., 16, 21., (1977).
- [96] H. ENDO, K. GLANZER, J. TROE, J. Phys. Chem., 83, 2083., (1979).
- [97] M. RÖHRIG, E. L. PETERSEN, D. F. DAVIDSON, R. K. HANSON, Int. J. Chem. Kinet., 28, 599, (1996).
- [98] K. G. P. SULZMAN, J. M. KLINE, S. S. PENNER, Proceedings of the 12th International Symposium on Shock Tubes WaVes; University of Washington Press: Seattle, (1980).
- [99] I. S. ZASLONKO, A. S. LOSEV, E. V. MOZZHUKHIN, Y. K. MUKOSEEV, Kinet. Catal. (Transl. of Kinet. Katal.), 21, 311, (1980).
- [100] A. J. MARKS, D. L. THOMPSON, *A phase-space theory and Monte Carlo sampling method for studying nonadiabatic unimolecular reactions*, The Journal of chemical physics, (1992).
- [101] J. WARNATZ, U. MASS, R. W. DIBBLE, *Combustion: Physical and Chemical Fundamentals, Modeling and Simulation, Experiments, Pollutant Formation*, 2nd ed., Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, New York, (1999).
- [102] S. SALIMIAN, R. K. HANSON, C. H. KRUGER, *Ammonia oxidation in shock-heated NH₃/N₂O/Ar mixtures*, Combustion and Flame Volume 56, Issue 1, (1984).
- [103] W. TSANG, J. T. HERRON, *Chemical Kinetic Data Base for Propellant Combustion I. Reactions Involving NO, NO₂, HNO, HNO₂, HCN and N₂O*, Journal of Physical and Chemical Reference Data 20, 609 (1991).
- [104] D. F. DAVIDSON, A. Y. DIROSA, A. Y. CHANG, R. K. HANSON, *Proceedings of the 18th International Symposium on Shock Tubes Waves*, VCH: Weinheim, (1992); p 183.
- [105] E. G. LEWARS, *Computational Chemistry*, Springer Science plus Business Media B.V. (2011).
- [106] I. N. LEVINE, *Quantum Chemistry*, 5th edn. Prentice Hall, 2000.

- [107] H. B. SCHLEGEL, *Exploring Potential Energy Surfaces for Chemical Reactions: An Overview of Some Practical Methods*, Wiley Periodicals, Inc. 2003.
- [108] R. G. WOOLLEY, *Molecular Structure and the Born-Oppenheimer Approximation*, Chemical Physics Letters, Volume 45, 1977.
- [109] C. J. CRAMER, *Essentials of Computational Chemistry Theories and Models*, John Wiley and Sons Ltd, 2004.
- [110] B. O. ROOS, P. R. TAYLOR, P. E. M. SIEGBAHN, *A complete active space SCF method (CASSCF) using a density matrix formulated super-CI approach*, Chem. Phys. 1980;48:157–173.
- [111] D. R. HARTREE, Proc. Cambridge Philos. Soc., **24**, 89 (1928); V. FOCK, Z. Physik, **61**, 126 (1930).
- [112] B. O. ROOS, *The complete active space self-consistent field method and its applications in electronic structure calculations*, Advances in Chemical Physics; Ab Initio Methods in Quantum Chemistry - II. Chichester: JohnWileyandSons, Ltd; 1987.
- [113] H. NAKANO, *Quasidegenerate perturbation theory based on multiconfigurational self-consistent-field (MCSCF) reference functions*, J. Chem. Phys., Vol. 99, No. 10, 15 November 1993.
- [114] J. HINZE, C. C. J. ROOTHAAN, *Multi-Configuration Self-Consistent-Field Theory*, Supplement of the Progress of Theoretical Physics, No. 40, 1967.
- [115] C. D. SHERRILL, H. F. SCHAEFER III, *The Configuration Interaction Method: Advances in Highly Correlated Approaches*, Advances in Quantum Chemistry. **34**. San Diego: Academic Press. pp. 143–269. (1999).
- [116] R. E. CHRISTOFFERSEN, *Basic Principles and Techniques of Molecular Quantum Mechanics*, Springer-Verlag New York Inc, (1989).
- [117] B. O. ROOS, R. LINDH, P. A. MALMQVIST, V. VERYAZOV, P. O. WIDMARK, *Multiconfigurational Quantum Chemistry*, John Wiley and Sons, (2016).
- [118] A. C. WAHL, O. DAS, *Methods of Electronic Structure Theory*, Plenum Press, New York, (1977).
- [119] J. K. L. MACDONALD, *Successive approximations by the Rayleigh-Ritz variation method*, American Physical Society, (1933).
- [120] B. LEVY, G. BERTHIER, *Generalized brillouin theorem for multiconfigurational SCF theories*, International Journal of Quantum Chemistry, Vol II., 307-319 (1968).
- [121] E. DALGAARD, P. JØRGENSEN, *Optimization of orbitals for multiconfigurational reference states*, The Journal of Chemical Physics 69, 3833 (1978).
- [122] I. SHAVITT, *The graphical unitary group approach and its application to direct configuration interaction calculations*, Springer-Verlag; 1981.
- [123] P. R. SURJÁN, *The Brillouin Theorem. In: Second Quantized Approach to Quantum Chemistry*, Springer, Berlin, Heidelberg, (1989).

- [124] P. O. WIDMARK, *European Summer School in Quantum Chemistry*, vols I-III. Lund: Lund University; 2007.
- [125] B. O. ROOS, P. R. TAYLOR, P. E. M. SIEGBAHN, *A complete active space SCF method (CASSCF) using a density matrix formulated super-CI approach*, Chem Phys 1980;48:157–173.
- [126] J. PALDUS, *Theoretical Chemistry: Advances and Perspectives*, Vol. 2, H. Eyring and D. G. Henderson (eds.), Academic Press, NY (1976).
- [127] B. O. ROOS, *The complete active space self-consistent field method and its applications in electronic structure calculations*, In: Lawley KP, editor. *Advances in Chemical Physics; Ab Initio Methods in Quantum Chemistry - II*. Chichester: John Wiley and Sons, Ltd; 1987.
- [128] K. HIRAO, *Recent Advances in Multireference Methods*, World Scientific, Volume 4, 1999.
- [129] I. SHAVITT, *Quasidegenerate perturbation theories. A canonical van Vleck formalism and its relationship to other approaches*, The Journal of Chemical Physics, **73**, 5711 (1980).
- [130] K. ANDERSSON, P. MALMQVIST, B. O. ROOS, *Second-order perturbation theory with a complete active space self-consistent field reference function*, The Journal of Chemical Physics, **96**, 1218 (1992).
- [131] H. NAKANO, *Quasidegenerate perturbation theory with multiconfigurational self-consistent-field reference functions*, Journal of Computational Chemistry **99** (10), 15 1993.
- [132] H. J. WERNER, W. A. MEYER, *A Quadratically Convergent MCSCF Method for the Simultaneous Optimization of Several States*, J. Chem. Phys. 1981, 74 (10), 5794.
- [133] H. NAKANO, R. UCHIYAMA, K. HIRAO, *Quasi-Degenerate Perturbation Theory with General Multiconfiguration Self-Consistent Field Reference Functions*, Vol. 23, No. 12 Journal of Computational Chemistry, 2002.
- [134] C. GONZALEZ, H. B. SCHLEGEL, *An improved algorithm for reaction path following*, The Journal of Chemical Physics 90, 2154 (1989).
- [135] M. W. SCHMIDT, K. K. BALDRIDGE, J. A. BOATZ, S. T. ELBERT, M. S. GORDON, J. H. JENSEN, S. KOSEKI, N. MATSUNAGA, K. A. NGUYEN, S. SU, T. L. WINDUS, M. DUPUIS, J. A. J. MONTGOMERY, *Comput. Chem.*, 14, 1347, (1993).
- [136] F. WEIGEND, 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. 21;7(18):3297-305. (2005)
- [137] D. J. FELLER, *The Role of Databases in Support of Computational Chemistry Calculations*, J. Comp. Chem., 17(13), 1571-1586, (1996).
- [138] K. L. SCHUCHARDT, B. T. DIDIER, T. ELSETHAGEN, L. SUN, V. GURUMOORTHY, J. CHASE, J. LI, T. L. WINDUS, *Basis Set Exchange: A Community Database for Computational Sciences*, J. Chem. Inf. Model., 47(3), 1045-1052, doi:10.1021/ci600510j, (2007).

- [139] P. A. M. DIRAC, *The Quantum Theory of the Electron*, Proc. Roy. Soc., 117:610–624, (1998).
- [140] W. PAULI, *Zur quantenmechanik des magnetischen elektrons*, Z Phys, 43: 601–623, (1927).
- [141] C. M. MARIAN, *Spin–orbit coupling and intersystem crossing in molecules*, WIREs Comput Mol Sci, 2: 187–203 doi: 10.1002/wcms.83, (2012).
- [142] S. WEBB, *Measuring the Universe: The Cosmological Distance Ladder*, Springer, (1999).
- [143] R. ESTALELA, G. ANGLADA, *Introducción a la Física del Medio Interestelar*, Universitat Barcelona, ISBN 978-84-475-3253-7, (2008).
- [144] H. I. EWEN, E. M. PURCELL, *Observation of a line in the galactic radio spectrum*, Nature 168, 356–358 (1951).
- [145] A. MCQUARRIE, *Statistical Mechanics*, University Science Books, California, (2000).
- [146] S. P. WALCH, R. L. JAFFE, *Calculated potential surfaces for the reactions: $O + N_2 \rightarrow NO + N$ and $N + O_2 \rightarrow NO + O$* , J. Chem. Phys. 86 (12), 15 June (1987).
- [147] P. GAMALLO, M. GONZÁLEZ, R. SAYÓS, *Ab initio derived analytical fits of the two lowest triplet potential energy surfaces and theoretical rate constants for the $N(^4S) + NO(X^2\Pi)$ system*, The Journal of Chemical Physics 119, 2545 (2003).
- [148] W. LIN, Z. VARGA, G. SONG, Y. PAUKKU, D. G. TRUHLAR, *Global triplet potential energy surfaces for the $N_2(X^1\Sigma) + O(^3P) \rightarrow NO(X^2\Pi) + N(^4S)$ reaction*, The Journal of Chemical Physics 144, 024309 (2016).
- [149] H. OKABE, *Photochemistry of Small Molecules*, Wiley, New York, (1978).
- [150] R. SAYÓS, R. VALERO, J. M. ANGLADA, M. GONZÁLEZ, *Theoretical investigation of the eight low-lying electronic states of the cis- and trans-nitric oxide dimers and its isomerization using multiconfigurational second-order perturbation theory (CASPT2)*, J. Chem. Phys., Vol. 112, No. 15, 15 (2000).
- [151] P. W. ATKINS, *TMolecular Quantum Mechanics*, Oxford University Press, Oxford, (1983).
- [152] S. F. BOYS, F. BERNARDI, *The calculation of small molecular interactions by the differences of separate total energies. Some procedures with reduced errors*, Molecular Physics, Taylor and Francis, (1970).
- [153] K. P. HUBER, *Molecular spectra and molecular structure: IV. Constants of diatomic molecules*, Elsevier, (1982).
- [154] A. R. W. MCKELLAR, JKG WATSON, BJ HOWARD, *The NO dimer: ^{15}N isotopic infrared spectra, line-widths, and force field*, Molecular Physics, Taylor and Francis, (1995).
- [155] J. F. CANTY, E. G. STONE, S. B. H. BACH, D. W. BALL, *Matrix isolation and theoretical studies of ONNO: Assignment of a new combination band and density functional calculations*, Chemical physics, Elsevier, (1997).

- [156] S. MAROUANI, M. BAHRI, H. BATIS, M. HOCHLAF, *Reactivity of the NO Dimer: On the Role of the Triplet Electronic States*, J. Phys. Chem. A, 114, 3025–3030, (2010).
- [157] V. MENOUX, R. L. DOUCEN, C. HAEUSLE, *Etude à basse température dans l'infrarouge proche du dimère (NO)₂*, Canadian Journal of Physics, (1984).
- [158] H. A. DUARTE, E. PROYNOV, D. R. SALAHUB, *Density functional study of the NO dimer using GGA and LAP functionals*, The Journal of Chemical Physics 109, 26 (1998).
- [159] C. M. WESTERN, P. R. R. LANGRIDGE-SMITH, B. J. HOWARD, *Molecular beam electric resonance spectroscopy of the nitric oxide dimer*, Molecular Physics, Taylor and Francis, (1981).
- [160] S. G. KUKOLICH, *The structure of the nitric oxide dimer*, Journal of the American Chemical Society, (1982).
- [161] W. A. BROWN, P. GARDNER, D. A. KING, *Very Low Temperature Surface Reaction: N₂O Formation from NO Dimers at 70 to 90 K on Ag(111)*, J. Phys. Chem., 99 (18), pp 7065–7074, (1995).
- [162] R. MCWEENY, Rev. Mod. Phys, 32, 335 1960.
- [163] W. KUTZELNIGG, G. DEL RE, G. BERTHIER, Phys. Rev. 1968, 172, 49.
- [164] C. E. DYKSTRA, G. FRENKING, K. S. KIM, G. E. SCUSERIA, *Theory and Applications of Computational Chemistry: The First Forty Years*, Elsevier, 2005.
- [165] K. RAGHAVACHARI, J. B. ANDERSON, *Electron Correlation Effects in Molecules*, J. Phys. Chem., 100, 12960-12973 1996.
- [166] I. SHAVITT, *The graphical unitary group approach and its application to direct configuration interaction calculations*, Springer-Verlag, 1981.
- [167] J. PALDUS, *Group theoretical approach to the configuration interaction and perturbation theory calculations of atomic and molecular systems*, J Chem Phys 1974;61:5321–5330.
- [168] T. HELGAKER, P. JØRGENSEN, J. OLSEN, *Molecular Electronic Structure Theory*, John Wiley and Sons, Ltd, 2000.
- [169] P. JØRGENSEN, J. SIMONS, *Second Quantization-Based Methods in Quantum Chemistry*, Academic Press, 1981.
- [170] J. AVERY, *Creation and Annihilation Operators*, McGraw-Hill, 1976.
- [171] H. C. LONGUET-HIGGINS, *Second quantization in the electronic theory of molecules*, Academic Press, 1966, p. 105.
- [172] R. P. FEYNMAN, A. R. HIBBS, *Quantum Mechanics and Path Integrals*, Emenden Edition, 2010.
- [173] L. PIELA, *Ideas of Quantum Chemistry*, Elsevier, 2007.
- [174] A. SZABO, N. S. OSTLUND, *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, Dover Publications, 1982.

- [175] P. R. SURJÁN, *Second Quantized Approach to Quantum Chemistry*, Springer-Verlag, 1989.
- [176] P. A. M. DIRAC, *The Principles of Quantum Mechanics*, 4th edn, Oxford University Press, 1958.