



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

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

**ANÁLISIS ENERGÉTICO Y DE LA DENSIDAD ELECTRÓNICA  
DE INTERMEDIARIOS DE WHELAND**

TESIS  
PARA OPTAR POR EL GRADO DE

**DOCTOR EN CIENCIAS**

PRESENTA

Q.F.B. MARCO ANTONIO GARCÍA REVILLA



TUTOR: DR. JESÚS HERNÁNDEZ TRUJILLO

2010



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

# Agradecimientos

Un sincero agradecimiento a:

- Mi tutor Dr. Jesús Hernández Trujillo. Su compromiso con mi trabajo de investigación, entereza y calidad humana fueron fundamentales en el desarrollo de mi proyecto doctoral.
- Los miembros de mi comité tutorial, Dra. Patricia Guadarrama Acosta y Dr. José Andrés Cedillo Ortiz. Sus comentarios durante las reuniones semestrales e incluso fuera de ellas, fueron determinantes en el desarrollo de este trabajo doctoral.
- Dr. Fernando Colmenares Landín por sus valiosas asesorías sobre una parte importante de la metodología químico-cuántica de esta tesis.
- Los miembros de mi jurado de examen de grado, Dr. Juan Raúl Álvarez Idaboy, Dr. Gabriel Eduardo Cuevas González-Bravo, Dr. José Andrés Cedillo Ortiz, Dr. Rodolfo Gómez Balderas y Dr. Jorge Peón Peralta por el valioso tiempo y empeño que comprometieron en la lectura de esta tesis y por las discusiones y sugerencias para mejorarla.
- El CONACyT, por su financiamiento a través de la beca 181763, los Apoyos Integrales para la Formación de Doctores en Ciencias 2006, y el proyecto 50093Q; la DGEP-UNAM, por su apoyo económico por medio de una beca complementaria en la primera parte de este trabajo y por el apoyo económico para los congresos en donde se presentó este trabajo; el proyecto DGAPA-UNAM IN101306. Sin las becas provenientes de los proyectos de CONACYT, DGEP-UNAM y DGAPA-UNAM, el desarrollo de este trabajo no hubiera sido posible. Los fondos procedentes del proyecto fueron de gran ayuda para la adquisición de la infraestructura necesaria para realizar la investigación que fundamenta esta tesis.
- La Dirección General de Cómputo Académico de la UNAM, DGSCA, por proporcionar los recursos de supercómputo, por medio de los

cuales se pudieron realizar gran parte de los cálculos teóricos, que son la base de la investigación presentada en esta tesis.

Marco Antonio García Revilla  
Ciudad de México, enero de 2010.

*A mis padres, Antonio y Mireya, mi madre-abuela Semiramis  
y a Natty. Por ser los pilares indestructibles de mi vida.*

Este trabajo se llevó a cabo en el Departamento de Física y Química Teórica de la Facultad de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México. Los resultados más importantes fueron presentados en:

- La IV Reunión Mexicana de Fisicoquímica Teórica. Chihuahua, Chihuahua. Del 17 al 19 de noviembre de 2005.
- El congreso “Gordon Research Conferences Electron Distribution & Chemical Bonding”. Mount Holyoke College South Hadley, Massachusetts. Del 1 al 6 de julio de 2007.

# Índice general

<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
<b>2. Objetivos</b>	<b>7</b>
<b>3. Marco teórico</b>	<b>8</b>
3.1. Teoría multiconfiguracional de campo	
autoconsistente . . . . .	11
3.1.1. El espacio de configuración MCSCF . . . . .	12
3.1.2. Interpretación de las funciones MCSCF . . . . .	12
3.1.3. Generación de las CSF's . . . . .	13
3.2. Teoría de perturbaciones de muchos cuerpos a segundo orden . . . . .	14
3.2.1. Fundamentos de Teoría de perturbaciones: Rayleigh-Schrödinger. . . . .	14
3.2.2. Teoría de perturbaciones Møller-Plesset, MP . . . . .	16
3.3. Teoría de Perturbaciones Multireferencial (MRMP) . . . . .	18
3.4. Constantes de acoplamiento indirectas espín espín, $J_{A,B}$ . . . . .	20
3.5. Teoría Cuántica de Átomos en Moléculas(TCAEM) . . . . .	26
3.5.1. La densidad electrónica . . . . .	26
3.5.2. Sistemas dinámicos . . . . .	27
3.5.3. La topología de la densidad electrónica. . . . .	29
3.5.4. Propiedades atómicas . . . . .	33
3.5.5. Cambios en la estructura molecular . . . . .	33
3.6. Deslocalización electrónica . . . . .	44
<b>4. Resultados. Ión Bencenio</b>	<b>51</b>
4.1. Detalles computacionales . . . . .	51

4.2.	Superficie de Energía Potencial del Ión Bencenio . . . . .	51
4.3.	Evolución de la estructura molecular . . . . .	60
4.4.	Campos escalares y propiedades atómicas. . . . .	65
4.5.	Aromaticidad en la SEP del catión bencenio . . . . .	71
4.6.	Constantes de acoplamiento C-H indirectas. . . . .	74
<b>5.</b>	<b>Resultados. Bencenos monosustituidos protonados</b>	<b>76</b>
5.1.	Detalles computacionales. . . . .	76
5.2.	Superficie de Energía Potencial de los bencenos monosustituidos protonados: fluo- robencenio, toluenio y benzonitrolo protonado. . . . .	77
5.3.	Geometría de los mínimos de la SEP de los bencenos monosustituidos protonados al nivel de teoría MP2. . . . .	81
5.4.	Evolución estructural sobre la SEP. . . . .	82
5.5.	Deslocalización electrónica . . . . .	84
5.6.	Evolución de los descriptores topológicos de $\rho(r)$ a lo largo de las migraciones in- tramoleculares. . . . .	88
5.7.	Isosuperficies de la densidad electrónica en los Bencenos monosustituidos protonados	90
5.8.	Potenciales electrostáticos. . . . .	91
<b>6.</b>	<b>Conclusiones</b>	<b>95</b>
<b>7.</b>	<b>Trabajo Futuro</b>	<b>97</b>
.1.	Generación de CSF's . . . . .	99
.2.	Espectros IR del bencenio. . . . .	102
.3.	Espacio activo 6/6 del benceno. . . . .	103
.4.	Comparativo energético entre los métodos HF, CASSCF(6/6), MRMP2 y MP2 . .	104
.5.	Resumen gráfico . . . . .	105
.6.	Glosario de Términos . . . . .	106
.7.	Artículo . . . . .	107

## Resumen

Se estudió la estructura electrónica de los intermediarios de Wheland benzenio, toluenio, fluorobenzenio y benzonitrilo protonado en términos de las propiedades de la densidad electrónica. Este estudio se realizó con funciones de onda obtenidas de métodos multiconfiguracionales para el catión benzenio y de la teoría de perturbaciones de muchos cuerpos a segundo orden, MP2, para los bencenos monosustituídos protonados. Se calcularon las constantes de acoplamiento C-H y sus contribuciones físicas para el benceno protonado y fueron racionalizadas en términos de la deslocalización electrónica entre átomos topológicos cuánticos en la molécula. También se estudió la evolución de la estructura electrónica para la migración protónica intramolecular de los intermediarios de Wheland y para las disociaciones del catión benzenio en  $[\text{C}_6\text{H}_6]^+ + \text{H}$ , o  $[\text{C}_6\text{H}_5]^+ + \text{H}_2$ . Se encontró que la superficie de energía potencial del benzenio para las migraciones intramoleculares cuenta con seis estados de transición equivalentes y dos sillas de segundo orden también equivalentes, mientras que los procesos de disociación ocurren sin estados de transición. Las barreras energéticas calculadas de 9.5, 80.3 y 72.4 kcal/mol para la migración protónica intramolecular y las eliminaciones de H y  $\text{H}_2$ , respectivamente, concuerdan con los reportes experimentales. Las características energéticas de las especies estables para los isómeros de los bencenos monosustituídos protonados concuerdan con el reporte experimental de la tendencia ante una sustitución en *orto*, *meta* o *para*. Sin embargo, las correspondientes barreras energéticas de las migraciones intramoleculares son demasiado bajas comparadas con el experimento. Los descriptores químicos cuantitativos basados en la densidad electrónica de los intermediarios de Wheland proveen entendimiento sobre la naturaleza del enlace químico, incluyendo la deslocalización y su evolución durante las transformaciones químicas de la molécula.

## Abstract

The electronic structure of Wheland intermediates benzenium, toluenium, fluorobenzenium and protonated benzonitrile, was analyzed in terms of the properties of electron densities obtained, for the benzenium cation, from multiconfigurational quantum theoretical methods and, for the protonated monosubstituted benzenes, from the second order many body perturbation Theory, MP2. For the case of the protonated benzene, the indirect CH coupling constants and the physical contributions to their values were calculated and rationalized in terms of the electron delocalization between the quantum topological atoms in the molecule. The evolution of the electronic structure in the intramolecular proton migration for the Wheland intermediates and the dissociation of benzenium cation into  $[\text{C}_6\text{H}_6]^+ + \text{H}$ , or  $[\text{C}_6\text{H}_5]^+ + \text{H}_2$  was also studied. In the case of benzenium, the potential energy surface for intramolecular H migration has six equivalent transition states and two equivalent two-fold saddles, whereas each dissociation process occurs without the presence of any transition state. The calculated energy barriers of 9.5, 80.3 and 72.4 kcal/mol for the intramolecular proton migration, H and H<sub>2</sub> eliminations, respectively, agree with experimental reports. The energetic characteristics of the stable species for the isomers of the protonated monosubstituted benzenes agree with the experimental behavior of *ortho-meta-para* substitution tendencies. Nevertheless, the energetic barriers are too low compared with the experiment. The quantitative chemical descriptors based on the electron density of the Wheland intermediates provide insight on the nature of the chemical bond, including electron delocalization, and its evolution during the molecular chemical transformations.

# Capítulo 1

## Introducción

Las reacciones de sustitución electrofílica aromática, RSEA, son de las más importantes y más estudiadas en Química [1, 2, 3, 4, 5, 6]. En su estudio se utilizan conceptos fundamentales para el entendimiento del comportamiento de sistemas químicos, más allá de las RSEA. Tales conceptos son: aromaticidad, deslocalización electrónica y reactividad química, los modelos empíricos que intentan explicar estas ideas han sido desarrolladas gracias a la experiencia en el laboratorio y han demostrado su relevancia en el análisis y predicción de fenómenos químicos. Por ello no se duda de su utilidad, sin embargo, es necesario utilizar las herramientas teóricas con las que se cuenta en la actualidad para comprender las bases físicas y entender el soporte teórico de los patrones empíricos utilizados para explicar las transformaciones químicas. Aunque existen desarrollos teóricos que han aportado información sobre las RSEA y respecto de los modelos ocupados en su descripción, es necesario profundizar en el estudio teórico de estas reacciones químicas ya que hay muchas preguntas pendientes relacionadas con las características energéticas y electrónicas de las especies involucradas en la reacción y la manera en que se transforman. Existe una basta cantidad de estudios sobre las RSEA [1, 2, 3, 4, 5, 6] que hacen evidente que los productos de las RSEA están determinados por: las propiedades del grupo entrante, los procesos que se llevan a cabo en el intermediario como migraciones intramoleculares y disociaciones, y por las características del grupo saliente. En los libros de texto se establece que la estructura clave para estas reacciones es un complejo sigma llamado intermediario de Wheland, [6] el cual es un carbocatión no aromático deslocalizado. [6] Éste es usualmente entendido como el producto de la interacción de un electrófilo altamente reactivo y la nube  $\pi$  del compuesto aromático. Por su importancia en la descripción de las RSEA los intermediarios de Wheland han sido objeto de gran variedad de estudios teóricos

y experimentales. [7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24]. El presente trabajo se centra en el análisis teórico de intermediarios de Wheland y sus transformaciones ante la migración protónica intramolecular y las deshidrogenaciones para el caso del bencenio y no en el modelado de las RSEA en sí.

El bencenio, Figura 1, es el caso más simple de un intermediario de Wheland, ya que es el resultado de la protonación del benceno, además de que el grupo entrante y saliente es el electrófilo por excelencia, el  $H^+$ .

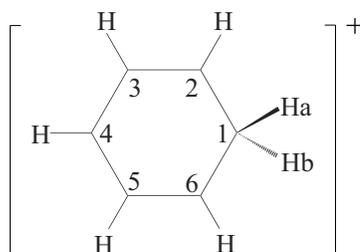


Figura 1.1: Esquema del bencenio y numeración.

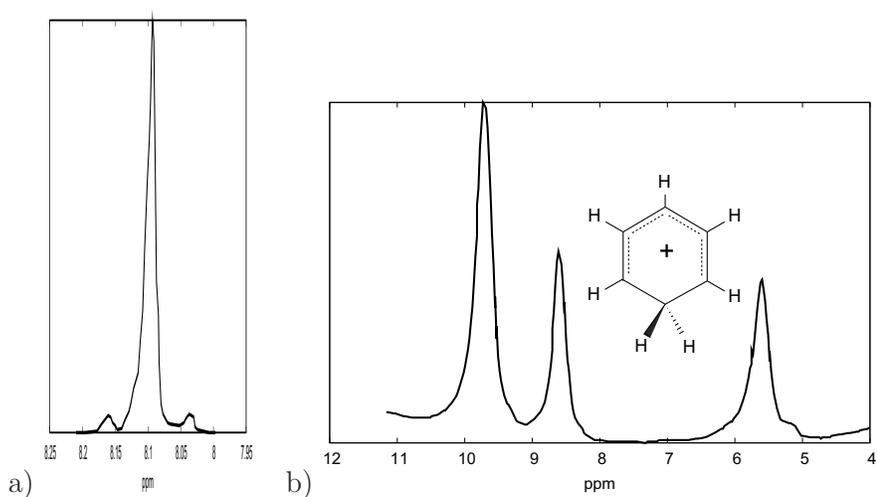


Figura 1.2: Espectros de RMN del benceno protonado a  $-80$  y  $-140$  °C, (a) y (b), respectivamente.

El catión bencenio es una molécula poco estable en solución, de ahí que ha sido complicado su estudio experimental y caracterización estructural. Entre 1972 y 1978, Olah y colaboradores [7, 8, 9] presentaron un análisis con RMN del benceno protonado en una solución de  $SbF_5-FSO_3H$  y  $SOCIF$ . En dicho estudio se hace evidente la dificultad de la detección en solución de este catión, y muestra que la información estructural de la RMN es limitada ya que la barrera de migración

intramolecular es muy pequeña. A  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$  se obtiene una sola señal con "satélites CH" de donde se calcula una constante de acoplamiento CH de 26 Hz. Olah asigna este espectro a un conjunto degenerado de iones bencenio promediados en el tiempo y propone una fórmula empírica para obtener la constante de acoplamiento promediada.

$$J_{\text{C-H}} = \frac{(4 \times 167) + (2 \times 123) + (1 \times 169)}{6 \times 7} = 26\text{Hz} \quad (1.1)$$

La fórmula contiene valores de constantes de acoplamientos de sistemas medidos experimentalmente para los tres tipos distintos de carbonos que se presentan en el bencenio, los cuales muestran cuatro acoplamientos CH de carbonos de tipo olefínico,  $J_{\text{C-H}} = 167$ , dos de la clase metileno,  $J_{\text{C-H}} = 123$ , y un carbenio,  $J_{\text{C-H}} = 169$ . Cuando la temperatura es disminuida se resuelven los desplazamientos químicos para tres distintos carbonos e hidrógenos en el bencenio, pero los acoplamientos quedan inmersos en las señales de los desplazamientos y no son legibles. El hecho de que las constantes de acoplamiento no estén disponibles se debe a los problemas de viscosidad a temperaturas tan bajas, por lo que la información disponible de las  $J_{\text{C-H}}$  es únicamente el valor promedio. La asignación de las señales, figura 1.2 (b), se hace de la siguiente manera: la señal que aparece alrededor de las 9.7 ppm es asignada a los hidrógenos en los carbonos 2, 4 y 6, la que se encuentra alrededor de las 8.5 corresponde a los hidrógenos en 3 y 5 y la que se encuentra alrededor de los 5.7 se asigna a los hidrógenos Ha y Hb. En el mismo estudio, Olah propone una barrera para la migración intramolecular de  $10 \pm 1$  kcal/mol basada en un ajuste de datos de espectros experimentales dependientes de la temperatura a la ecuación de Arrhenius. El modelo de ajuste utilizado por Olah toma al catión bencenio con una simetría axial  $\text{C}_{2v}$ . Tal geometría resultó la adecuada al comparar los desplazamientos químicos de  $^{13}\text{C}$  de los distintos carbonos del benceno protonado con los del benceno, 1,3-ciclohexadieno, ciclohexeno y el catión biciclo[3.1.0]-hexenil.

Estudios posteriores a los de Olah [14, 15, 18, 25] mostraron que el bencenio y algunos bencenos monosustituidos protonados pueden ser estudiados y preservados en fase gas. Mason *et. al.* [14] realizaron un estudio en el que el bencenio en fase gas es expuesto a deshidrogenación mediante un experimento de descomposición inducida por colisiones. En ese estudio se discutió sobre la estabilidad del intermediario y se propuso que la estructura más estable es el complejo  $\pi$  en el que el protón está situado sobre el anillo aromático. Este resultado generó controversia y una nueva serie de estudios teóricos y experimentales surgieron. Jones *et. al.* [15] realizaron un estudio teórico-experimental de IR, en donde se confirmó la existencia en fase gas del complejo  $\sigma$ , dicho resultado fue confirmado por Douberly en mediciones de IR en matrices de Argón [24]. Además

de que otros estudios teóricos indican que el complejo  $\sigma$  es el estable [16, 15, 17, 19, 22, 26, 23, 27, 21, 28, 29, 30, 31, 20]. Los estudios teóricos citados se han centrado en el análisis de la estabilidad de los complejos  $\pi$  y  $\sigma$ , los intermediarios de Wheland, y no en el estudio detallado de sus transformaciones químicas. En el 2008, Reed y colaboradores [32] realizaron la cristalización del catión bencenio con carboranos como contraiones, en estos estudios se observa cómo, incluso en fase cristalina, el bencenio tiene la simetría molecular  $C_{2v}$  dentro del error experimental.

Gracias a los estudios experimentales reportados en la literatura, [14, 33, 34] se cuenta con las energías de formación de las especies involucradas en las disociaciones, además de la confirmación de los costos energéticos de estos procesos realizados en fase gas, [14] aunque la interpretación de Mason en su experimento de descomposición inducida por colisiones sobre la estabilidad del complejo  $\pi$  es discutible. Los resultados de las deshidrogenaciones del bencenio en fase gas son un soporte experimental para un estudio teórico de alto nivel, realizado con la finalidad de entender más sobre la naturaleza energética y electrónica de este intermediario sin perder de vista los modelos tradicionales utilizados con antelación.

La información que se obtiene de un cálculo de química cuántica: posiciones nucleares, energía del sistema y función de onda, es complementada por el análisis de la densidad electrónica. Para la interpretación de fenómenos químicos es deseable analizar la distribución electrónica y su evolución a lo largo de una reacción química, ya que la distribución de carga es responsable de manera importante de las interacciones entre los átomos involucrados en una reacción química. Además de que fenómenos como la resonancia magnética nuclear y la transferencia de carga están ligados directamente a la distribución electrónica. También se sabe que la densidad electrónica es un observable desde el punto de vista de la mecánica cuántica, y la cristalografía de difracción de rayos X es el experimento mediante el cual se obtienen datos que son utilizados para modelar densidades electrónicas. Por lo antes expuesto en este párrafo, está justificado el análisis de la densidad electrónica y su uso en la obtención de información útil para definir modelos de: enlace químico, estructura molecular, transferencia de carga, deslocalización electrónica, aromaticidad, reactividad química, propiedades magnéticas, etc. En este sentido, la Teoría cuántica de átomos en moléculas, TCAEM, es una herramienta útil para estudiar las propiedades de la distribución de carga y su implementación para el estudio de una gran variedad de sistemas está reportada ampliamente en la literatura. [35]

Uno de los tópicos importantes en el estudio de los intermediarios de Wheland es su aromati-

cidad. No existe una definición formal de aromaticidad, sin embargo, los compuestos aromáticos cumplen con algunas características mostradas a continuación.

- Experimentan transformaciones químicas denominadas reacciones de sustitución electrofílica aromática. En donde, un compuesto aromático es transformado en otro del mismo tipo. Esto sucede cuando un electrófilo ataca el anillo aromático y después se elimina un grupo funcional, que se encontraba antes de su ataque.
- El desplazamiento químico de proton está alrededor de las 7 ppm, debido a que están desprotegidos de un campo magnético externo respecto de un protón de un alqueno. Se ha propuesto que esto se debe a corrientes de anillo generadas en la molécula, por la existencia de  $4n + 2$  electrones del tipo  $\pi$  en el sistema. [36].
- La energía de estabilización debida a efectos resonantes. Ésta es muy importante, ya que un compuesto aromático tiene una energía mucho menor a la de un isómero no cíclico.
- Tienen propiedades geométricas especiales, en particular la presencia de anillos de átomos que presentan distancias de enlace regulares.

Estas características magnéticas, geométricas y energéticas de los compuestos aromáticos se han atribuido a la *deslocalización electrónica*. [6] Desde el punto de vista de la teoría de orbitales moleculares, la deslocalización puede ser explicada como la propiedad de una molécula de distribuir la densidad de carga de orbitales de simetría  $\pi$  de manera uniforme en un sistema de  $4n + 2$  electrones  $\pi$ .

Existe en la literatura gran cantidad de estudios teóricos que tratan de describir y explicar la aromaticidad desde el punto de vista electrónico. [37, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44] Estos tratamientos teóricos han estudiado los patrones geométricos, energéticos y electrónicos en las moléculas aromáticas y proponen métodos para medir la aromaticidad, ejemplos de ello son: los índices NICS [42], que miden el desplazamiento químico de un pseudo-núcleo, HOMA [43] el cual toma parámetros geométricos para definir la aromaticidad, y otros con base en reglas geométricas simples como los propuestos por Clar. [44].

En la presente tesis se realizó un análisis de la aromaticidad de los intermediarios de Wheland desde el punto de vista electrónico y se realizó una conexión de los cálculos obtenidos con los datos observados y los modelos empíricos utilizados. Además de que se procuró ir más allá del cálculo

de las posiciones nucleares, energías y sus correspondientes funciones de onda. Ya que el estudio de las transformaciones químicas de un sistema requiere el análisis de los cambios en su estructura electrónica a lo largo de la reacción, se privilegió la interpretación de las características electrónicas en términos de las propiedades químicas observadas, como las constantes de acoplamiento C-H de la RMN, y las modeladas anteriormente, como las estructuras resonantes de Lewis.

# Capítulo 2

## Objetivos

El objetivo general de este trabajo es la caracterización de la superficie de energía potencial, SEP, de los intermediarios de Wheland: benceno protonado y de bencenos monosustituidos protonados (fluorobenceno, tolueno y benzonitrilo) y el estudio de la evolución de su estructura electrónica y aromaticidad a lo largo de la SEP.

Para ello se proponen los siguientes objetivos particulares:

- Determinación de las estructuras estables, estados de transición, puntos de silla de orden superior y de la Coordenada Intrínseca de Reacción (CIR) que los conecta.
- Caracterización de la estructura electrónica para las especies estables y la evolución de ésta a lo largo de las CIR.
  - Estudio de la evolución de la estructura molecular a lo largo de las CIR.
  - Análisis de las propiedades de los átomos, en el marco de la TCAEM, a lo largo de la CIR.
  - Evolución de los descriptores químicos de la densidad electrónica y estudio de su evolución a lo largo de la CIR.
  - Estudio de la evolución de la aromaticidad en la SEP basado en los descriptores químicos de la densidad electrónica.
  - Interpretación de las características electrónicas en términos de las propiedades químicas observadas experimentalmente.

# Capítulo 3

## Marco teórico

Los procesos químicos en los que se presentan migraciones y eliminaciones, en general, son un problema de gran reto en Química Computacional ya que se necesitan métodos con una elevada demanda de cómputo para realizar un modelado adecuado. Los métodos monoreferenciales (Hartree-Fock, Teoría de Funcionales de la Densidad, Cúmulos Acoplados, etc) son utilizados tradicionalmente por ser robustos para el cálculo de energías de distintos isómeros de un sistema, en la obtención de las diferencias de energías entre reactivos y productos de un proceso, y para modelar reacciones que incluyen movimientos nucleares pequeños respecto a las moléculas involucradas. Pero dichas metodologías usualmente fallan en la descripción de la evolución de una reacción de disociación en donde se alcanzan distancias grandes y ocurren cambios importantes en la estructura electrónica. [31, 45, 46] Para este tipo de procesos la configuración basal no es suficiente para la descripción de la estructura electrónica a lo largo de la reacción. Por ejemplo, en la apertura, con simetría  $C_{2v}$ , del ángulo entre los hidrógenos en el radical metileno [47], Figura 3.1, sucede que para ángulos cercanos a la geometría estable, la configuración basal(singulete), orbital HOMO ( $a_1$ ) doblemente ocupado, contribuye en mayor medida a la función de onda. Sin embargo, conforme se incrementa el ángulo HCH, la energía de este orbital crece. Durante este proceso la configuración con una excitación (triplete) que incluye al orbital LUMO ( $b_1$ ), el cual tiene carácter  $p$ , permanece prácticamente con la misma energía a lo largo del proceso. De tal forma que exactamente a  $180^\circ$  los dos orbitales, HOMO y LUMO, se convierten en orbitales degenerados  $\pi$ . Cuando se tienen ángulos H-C-H cercanos a la geometría de equilibrio, la función de onda formada con el orbital HOMO es adecuada para describir el estado basal. En el límite de configuración lineal, la función de onda adecuada para el estado singulete incluirá ambas contribuciones de configuraciones, una

con el HOMO doblemente ocupado y otra con el LUMO doblemente ocupado. Esta función de onda biconfiguracional constituye un ejemplo simple de funciones de onda multiconfiguracionales, las cuales serán utilizadas en este trabajo para describir disociaciones y migraciones de átomos de manera correcta.

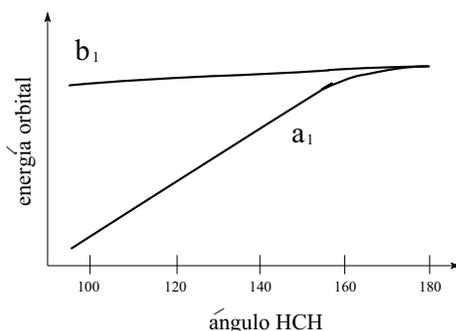


Figura 3.1: Energías orbitales para el  $\text{CH}_2$  con el nivel de teoría RHF/6-31G(d)

En otras ocasiones, las disociaciones van acompañadas de un cambio de multiplicidad en los fragmentos involucrados en una reacción. Esto sucede en el caso de la disociación del benceno de la cual se hablará de manera más extensa en los capítulos posteriores. Los cambios de multiplicidad en alguno o varios de los fragmentos no pueden caracterizarse por las metodologías monoreferenciales. Además, la consideración de la correlación con metodologías como cúmulos acoplados o la teoría de perturbaciones de muchos cuerpos a segundo orden no resuelve este problema, ya que la naturaleza de estas metodologías impide monitorear otras configuraciones electrónicas a lo largo de la coordenada de reacción. Los métodos multiconfiguracionales permiten incluir distintas configuraciones en la función de onda del sistema y son adecuados para describir reacciones de disociación.

En la aproximación de Hartree-Fock la correlación de electrones del mismo espín está considerada por las propiedades de antisimetría de la función de onda. Sin embargo, la correlación electrónica no está tomada en cuenta en su totalidad.

En el desarrollo de metodologías robustas para el estudio energético y de estructura electrónica de sistemas de interés químico se han definido dos tipos de correlación: la correlación *estática* y la *dinámica*, las cuales son maneras de aproximarse al entendimiento de un solo fenómeno llamado *correlación electrónica*.

- La correlación estática, también conocida como correlación por degeneración cercana, es

la contribución a la función de onda debida a la aparición de configuraciones electrónicas cercanas en energía a lo largo de un proceso químico, esta interacción no es considerada por una función monorreferencial.

- La correlación dinámica, está asociada a la parte de la correlación que no es tomada en cuenta por el método de Hartree-Fock. Helgaker la refiere como una interacción que surge de la repulsión mutua entre los electrones. [45] <sup>1</sup>

Ambas correlaciones se incluyen en la metodología multiconfiguracional mediante la construcción de funciones de onda con más de una configuración. La diferencia entre correlación estática y dinámica es evidente cuando se estudia la evolución de una reacción de disociación. Para la molécula  $H_2$  en equilibrio, en general no existen configuraciones cercanas en energía, por lo que la repulsión mutua entre los electrones es la que contribuye de mayor manera a la función de onda. Esta interacción es referida como *correlación dinámica*, que al no incluirse se obtienen energías demasiado elevadas. Existen casos en los que a distancias grandes se presentan configuraciones electrónicas con energías muy cercanas. En el caso del límite de la disociación molecular del  $H_2$ , éstas son las configuraciones de enlace y antienlace, las cuales son cercanas en energía. Esta es una característica llamada *degeneración cercana*, y es necesaria la inclusión de las dos configuraciones para describir una función de onda adecuada del sistema. De no incluirse la *correlación estática* se corre el riesgo de obtener un perfil energético erróneo. Una de las maneras de incluir ambos tipos de correlación es construyendo la función de onda con el conjunto completo de configuraciones posibles, llamado CI completo, pero esta metodología es inasequible para los sistemas que se pretenden modelar en esta tesis. Por ello, se ha propuesto utilizar la metodología multiconfiguracional para resolver este problema.

De la discusión anterior podemos concluir que hay procesos en los que es necesario incluir la correlación estática, como en el caso de la disociación del benceno. Posteriormente, ésta debe ser acompañada por la inclusión de correlación dinámica, para que la descripción de las características energéticas sean adecuadas y por lo tanto el análisis de la estructura electrónica sea válido.

---

<sup>1</sup>Cohen, A. *et. al.* [48] mencionan que esta correlación es evidenciada por la reducción en el valor de la probabilidad de pares, que proviene de la matriz de densidad de segundo orden, conforme dos electrones se aproximan uno al otro.

### 3.1. Teoría multiconfiguracional de campo autoconsistente

La metodología multiconfiguracional presenta una flexibilidad elevada en el cálculo de sistemas con más de un estado electrónico importante y es, en estos casos, una manera adecuada de describir el rompimiento de enlaces y disociaciones, como es el caso de las eliminaciones de H y H<sub>2</sub> a partir de Benceno protonado que son estudiadas en este trabajo.

En la teoría multiconfiguracional de campo autoconsistente, MCSCF, la función de onda se parametriza como una combinación lineal de determinantes de Slater o de funciones de configuración de estado, [45] CSF<sup>2</sup> por sus siglas en inglés. Las configuraciones o los determinantes de Slater  $|i\rangle$ , cual sea el caso, son escogidas *ad hoc* para la solución del problema químico a tratar.

$$|\boldsymbol{\kappa}, \mathbf{C}\rangle = e^{-\hat{\kappa}} \sum_i C_i |i\rangle \quad (3.1)$$

La función de onda es calculada variacionalmente minimizando el valor esperado de la energía

$$E_{\text{MC}} = \min_{\boldsymbol{\kappa}, \mathbf{C}} \frac{\langle \boldsymbol{\kappa}, \mathbf{C} | \hat{H} | \boldsymbol{\kappa}, \mathbf{C} \rangle}{\langle \boldsymbol{\kappa}, \mathbf{C} | \boldsymbol{\kappa}, \mathbf{C} \rangle} \quad (3.2)$$

en donde las variaciones son realizadas sobre  $\boldsymbol{\kappa}$ , el factor de rotación orbital<sup>3</sup>, y los coeficientes de las configuraciones  $C_i$ . La optimización simultánea de los orbitales y de los coeficientes de

<sup>2</sup>Una CSF es una función adaptada por espín. Esto significa que es simultáneamente función propia de operadores orbitales de número de ocupación, así como del operador total de espín ( $\hat{S}^2$ ) y de su componente en  $z$  ( $\hat{S}_z$ ). La construcción de una CSF,  $|\mathbf{t}\rangle$ , con un espín total  $S$  y componente en  $z$   $M$ , es realizada como una combinación lineal de determinantes de Slater,  $|p\rangle$ , de la misma configuración orbital pero de diferentes configuraciones de espín. La expansión tiene la forma:  $|\mathbf{t}\rangle = \sum_i d_i |p\rangle$ . La principal ventaja de las CSF es que su uso impone la simetría correcta de espín a una función de onda aproximada.

<sup>3</sup> $\hat{\kappa} = \sum_{PQ} k_{PQ} a_P^\dagger a_Q$  es un operador antihermitiano que realiza transformaciones unitarias de los orbitales mediante excitaciones, para adaptarlos en la expansión configuracional conservando su simetría espacial y de espín. Esto es crucial para sistemas con varios estados electrónicos relevantes y con una correlación estática importante. Al realizar la optimización de los orbitales se realizan variaciones que conserven las propiedades de ortonormalidad de éstos. Esto es, es necesario tener estados con números de ocupación referidos a un conjunto ortonormal de espín orbitales obtenidos de otro conjunto mediante transformaciones unitarias. La transformación  $e^{-\hat{\kappa}}$  modifica los operadores de creación y aniquilación de manera congruente con la transformación unitaria de los espín orbitales. Si  $\hat{\kappa}$  es cero, como sucede usualmente al converger la función de onda MCSCF, la expansión es idéntica que una interacción de configuraciones, CI.

la expansión multiconfiguracional es un problema no lineal difícil de resolver, lo que restringe severamente el tamaño de la expansión. Para llegar a la convergencia de la función de onda MCSCF y de la energía es crucial realizar una selección adecuada de las configuraciones de la expansión. Además, es importante la inspección cuidadosa de la función de onda que resulte del cálculo para asegurar que se describe el estado electrónico que se desea. A pesar de su flexibilidad, los métodos MCSCF incluyen sólo una pequeña parte de la correlación dinámica, por ello en este trabajo se consideró la correlación dinámica con teoría de perturbaciones mutireferencial.

### 3.1.1. El espacio de configuración MCSCF

La elección de las configuraciones que formarán parte de la expansión MCSCF es uno de los puntos más importantes dentro de esta metodología. En CI completo, se incluyen todas las configuraciones posibles en el cálculo variacional. La teoría multiconfiguracional ocupa las configuraciones que se consideran importantes para la descripción correcta de un sistema en particular. Para ello son necesarios la intuición física y el conocimiento químico del problema [45], situación que hace complicada la elección por la vaguedad de estos conceptos. La manera de sistematizar el diseño del espacio de configuración MCSCF es dividir el espacio orbital, EO, en subconjuntos, los cuales se caracterizan por cumplir con algunas restricciones respecto a sus ocupaciones en la construcción de la función de onda.

Los métodos del espacio activo son utilizados con éxito para realizar la partición del espacio orbital en subespacios. El método del Espacio Activo Completo, CAS por sus siglas en inglés, divide en tres el EO: los orbitales inactivos, que están doblemente ocupados en todas las configuraciones; los orbitales activos, los cuales no tienen restricciones en su ocupación; y los orbitales virtuales, desocupados en todas las configuraciones.

### 3.1.2. Interpretación de las funciones MCSCF

La interpretación de las funciones de onda multiconfiguracionales puede llegar a complicarse si se considera el análisis de todas las CSF's o determinantes de Slater que llegan a constituir la expansión. Esto se evita enfocando la atención a la parte más importante de la función de onda MCSCF que es el conjunto de orbitales activos y las configuraciones que resultaron con los coeficientes más grandes. [47] En términos de las ocupaciones del espacio activo de las CSF's más

importantes a largo de un proceso se puede discutir sobre la naturaleza de las transformaciones de las especies involucradas en la reacción.

### 3.1.3. Generación de las CSF's

Después de definir la manera en que el EO es dividido, los orbitales del CAS se utilizan para construir la función de onda MCSCF, la cual debe incluir configuraciones linealmente independientes con las restricciones definidas por el esquema del CAS. Es conveniente aprovechar el hecho de que las CSF's imponen la simetría correcta de espín a la función de onda para asegurar que se está describiendo el estado electrónico deseado. [49, 50] Por esta razón, en este trabajo se utilizaron métodos que calculan estados electrónicos de determinada simetría de espín con CSF's.

La construcción de eigenfunciones de espín parte del hecho que se puede escribir la función de onda como un producto de la parte espacial y la de espín, una de las dos debe ser simétrica y la otra antisimétrica ante el cambio de variables. Las funciones de espín que resultan de esta construcción son eigenfunciones del operador total de espín,  $S^2 = \sum_x S_x^2$ , y de la componente en  $z$ ,  $S_z = \sum_i S_z(i)$ .

Para el caso de un sistema de dos electrones las funciones de espín simétricas pueden tomar los valores  $S = 1$ ,  $M = 0, \pm 1$ , que corresponden a las tres posibles componentes de un estado triplete para este sistema, mientras que la antisimétrica  $S = M = 0$  corresponde a un estado singulete. Los espines han sido sumados vectorialmente para dar un momento angular resultante con  $S = 1$  o  $S = 0$ , que corresponden a acoplamientos paralelos o antiparalelos de dos espines con  $S(i) = \frac{1}{2}$ .

Para sistemas con más de dos electrones la generación de los espines cuya suma vectorial siga las reglas de la adición de espines es complicada por el tamaño del problema y se han diseñado estrategias para sistematizar y facilitar su generación. Las propiedades de simetría ante rotaciones de ejes de cuantización de espín y permutaciones de las variables de espín de las eigenfunciones son útiles para esto. El conjunto de eigenfunciones que será construido debe cumplir con las propiedades de simetría espacial y de espín del estado electrónico deseado.<sup>4</sup> Existen métodos que utilizan propiedades gráficas de modelos nemotécnicos como las tablas de Young para construir de manera adecuada y eficiente las eigenfunciones deseadas. Este es el origen de la construcción de CSF's por medio del enfoque del grupo gráfico unitario (Graphical Unitary Group Approach), GUGA.

---

<sup>4</sup>Vease Apéndice I

## 3.2. Teoría de perturbaciones de muchos cuerpos a segundo orden

El cálculo de las migraciones protónicas intramoleculares puede ser realizado mediante la teoría de perturbaciones de muchos cuerpos a segundo orden en el esquema de Møller-Plesset, MP2, ya que esta aproximación incluye correlación dinámica. Esta metodología es conveniente en los procesos que no sufren de cambios importantes de simetría de espín y en donde la correlación estática no tenga una contribución importante. Bajo estas circunstancias, las barreras energéticas con correcciones perturbativas son comparables con las barreras experimentales de los procesos estudiados.

### 3.2.1. Fundamentos de Teoría de perturbaciones: Rayleigh-Schrödinger.

La idea fundamental en teoría de perturbaciones es partir de un hamiltoniano formado por un término de orden cero y una perturbación, como se muestra en la ecuación 3.3. [51, 45]

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{U} \quad (3.3)$$

donde se conocen las eigenfunciones y eigenvalores de  $\hat{H}_0$  mediante la ecuación de valores propios:

$$\hat{H}_0|i^{(0)}\rangle = E_i^{(0)}|i^{(0)}\rangle \quad (3.4)$$

Las  $|i^{(0)}\rangle$  son utilizadas para expandir las eigenfunciones  $|0\rangle$  del hamiltoniano exacto:

$$\hat{H}|0\rangle = E|0\rangle \quad (3.5)$$

Para ello,  $|0^{(0)}\rangle$  es el estado basal de  $\hat{H}_0$  y se expanden las diferencias  $|0\rangle - |0^{(0)}\rangle$  y  $E - E_0^{(0)}$  en términos del potencial perturbativo  $\hat{U}$ . Primero, se aproxima la función de onda y la energía exactas a una expansión del tipo:

$$|0\rangle = \sum_{k=0}^{\infty} |0^{(k)}\rangle \quad (3.6)$$

$$E = \sum_{k=0}^{\infty} E^{(k)} \quad (3.7)$$

donde  $k$  es el orden de la perturbación. Los términos de energía, y las funciones de orden superior a cero se obtienen sustituyendo las expansiones en la ecuación de Schrödinger, ecuación 3.5:

$$\left(\hat{H}_0 + \hat{U}\right) \sum_{k=0}^{\infty} |0^{(k)}\rangle = \left(\sum_{k=0}^{\infty} E^{(k)}\right) \sum_{k=0}^{\infty} |0^{(k)}\rangle \quad (3.8)$$

de la que se obtiene una expresión de la función de orden  $n$  en términos de todas las funciones de orden inferior:

$$\left(\hat{H}_0 - E^{(0)}\right) |0^{(n)}\rangle = -\hat{U}|0^{(n-1)}\rangle + \sum_{k=1}^n E^{(k)} |0^{(n-k)}\rangle \quad (3.9)$$

Al aplicar esta ecuación de manera recursiva, se generan correcciones a la función de onda a partir de órdenes inferiores a éstas. Para poder obtener la componente  $|0^{(0)}\rangle$  en  $|0^{(n)}\rangle$  es necesario que las correcciones a la función de onda de orden superior sean ortogonales a la de orden cero, esto es:  $\langle 0^{(0)}|0^{(k)}\rangle = 0$ , para  $k > 0$ .

De la ecuación 3.9 se obtienen los términos perturbativos de orden superior para la energía, al multiplicar por  $\langle 0^{(0)}|$  en ambos lados:

$$E^{(1)} = \langle 0^{(0)}|\hat{U}|0^{(0)}\rangle \quad (3.10)$$

$$E^{(2)} = \langle 0^{(0)}|\hat{U}|0^{(1)}\rangle \quad (3.11)$$

$$E^{(3)} = \langle 0^{(0)}|\hat{U}|0^{(2)}\rangle \quad (3.12)$$

$$\vdots \quad \vdots$$

$$E^{(n)} = \langle 0^{(0)}|\hat{U}|0^{(n-1)}\rangle \quad (3.13)$$

y los términos perturbados de la función de onda a orden  $k$ , los cuales tienen la siguiente forma:

$$|0^{(1)}\rangle = -\hat{P} \left( \hat{H}_0 - E^{(0)} \right)^{-1} \hat{P} \hat{U} |0^{(0)}\rangle \quad (3.14)$$

$$|0^{(2)}\rangle = -\hat{P} \left( \hat{H}_0 - E^{(0)} \right)^{-1} \hat{P} \left( \hat{U} - E^{(1)} \right) |0^{(1)}\rangle \quad (3.15)$$

$$|0^{(3)}\rangle = -\hat{P} \left( \hat{H}_0 - E^{(0)} \right)^{-1} \hat{P} \left[ \left( \hat{U} - E^{(1)} \right) |0^{(2)}\rangle - E^{(2)} |0^{(1)}\rangle \right] \quad (3.16)$$

$$\begin{aligned} & \vdots \\ & \vdots \\ |0^{(n)}\rangle &= -\hat{P} \left( \hat{H}_0 - E^{(0)} \right)^{-1} \hat{P} \left( \hat{U} |0^{(n-1)}\rangle - \sum_{k=1}^{n-1} E^{(k)} |0^{(n-k)}\rangle \right) \end{aligned} \quad (3.17)$$

$\hat{P}$  es el operador  $\hat{P} = 1 - |0^{(0)}\rangle\langle 0^{(0)}|$  que evita la singularidad en el operador  $\left( \hat{H}_0 - E^{(0)} \right)^{-1}$ , cuando es aplicado a una función de onda que contenga un componente de  $|0^{(0)}\rangle$ .

### 3.2.2. Teoría de perturbaciones Møller-Plesset, MP

Para sistemas con contribuciones pequeñas de correlación estática, la función de onda Hartree-Fock es adecuada para representar el estado de orden cero, de aquí que la teoría de Møller-Plesset tome al Hamiltoniano de Hartree-Fock como el de orden cero para el esquema perturbativo.[51, 45]

$$\hat{H}_0^{MP} = \hat{f} = \sum_i \left[ \hat{h}(i) + \hat{v}^{HF}(i) \right] \quad (3.18)$$

El potencial perturbativo tiene la forma:

$$\hat{U}^{MP} = \sum_{i < j} r_{ij}^{-1} - \sum_i \hat{v}^{HF}(i) \quad (3.19)$$

en donde el potencial  $v_{HF}$  es el potencial Hartree-Fock.<sup>5</sup>

El estado de orden cero es la función de onda Hartree-Fock y los determinantes excitados se obtienen respecto al estado de orden cero.

La función de onda Hartree-Fock  $|HF\rangle$  es eigenfunción del Hamiltoniano de orden cero

$$\hat{H}_0 |HF\rangle = E_0^{(0)} |HF\rangle \quad (3.20)$$

---

<sup>5</sup>El potencial HF está definido por:

$$v_{HF} \chi_j(x_1) = \sum_{b \neq a} \langle b | 2r_{12}^{-1} | b \rangle \chi_j(x_1) - \sum_{b \neq a} \langle b | r_{12}^{-1} | j \rangle \chi_b(x_1)$$

donde el primer término es el operador monoeléctrico de Coulomb y el segundo es el operador de intercambio.

en donde el eigenvalor, la corrección a la energía de orden cero, es la suma de las energías orbitales de Hartree-Fock,  $\epsilon_a$

$$E_0^{(0)} = \sum_a \epsilon_a \quad (3.21)$$

La energía de primer orden es:

$$E_0^{(1)} = \langle HF | \hat{U}^{MP} | HF \rangle \quad (3.22)$$

$$= \langle HF | \sum_{i < j} r_{ij}^{-1} | HF \rangle - \langle HF | \sum_i \hat{v}^{HF}(i) | HF \rangle \quad (3.23)$$

La energía de Hartree-Fock es la suma de las energías de orden cero y uno,  $E_0 = E_0^{(0)} + E_0^{(1)}$ , de tal manera que la primera corrección a la energía de HF ocurre al segundo orden en la teoría de perturbaciones. De las ecuaciones 3.11 y 3.14 se escribe la energía a segundo orden como:

$$E_0^{(2)} = \sum_{\substack{a < b \\ r < s}} \frac{\left| \langle HF | \sum_{i < j} r^{-1} |_{ab}^{rs} \rangle \right|^2}{\epsilon_a + \epsilon_b - \epsilon_r - \epsilon_s} \quad (3.24)$$

donde  $|_{ab}^{rs}\rangle$  es una función de onda doblemente excitada. En esta función de onda dos electrones han sido removidos de los orbitales ocupados  $a$  y  $b$  y han sido trasladados a los orbitales  $r$  y  $s$  respectivamente, y las  $\epsilon_a$ ,  $\epsilon_b$ ,  $\epsilon_r$  y  $\epsilon_s$  son las energías de los orbitales involucrados en las excitaciones.

Sustituyendo 3.21 y  $|HF\rangle = |0^{(0)}\rangle$  en la ecuación 3.14 se obtiene la función de onda perturbada a primer orden, MP1, cuya forma es:

$$|MP1\rangle = \hat{T}_2^{(1)} |HF\rangle \quad (3.25)$$

donde  $\hat{T}_2^{(1)}$  es un operador que realiza dobles excitaciones sobre la función de onda HF y está definido por:

$$\hat{T}_2^{(1)} = \sum_{\mu_2} t_{\mu_2}^{(1)} \hat{\tau}_{\mu_2} = \sum_{\substack{A > B \\ I > J}} t_{IJ}^{AB(1)} a_A^\dagger a_I a_B^\dagger a_J \quad (3.26)$$

de donde se observa que  $\hat{T}_2^{(1)}$  es una combinación lineal de operadores de excitación<sup>6</sup>  $\hat{\tau}_{\mu_2}$ , cada uno multiplicado por una amplitud de primer orden definida por:

---

<sup>6</sup>Las determinantes excitadas se pueden escribir de la siguiente manera:

$$\left| \begin{array}{c} A \\ I \end{array} \right\rangle = \hat{\tau}_I^A |HF\rangle = a_A^\dagger a_I |HF\rangle$$

$$t_{IJ}^{AB(1)} = \frac{\langle HF|[a_J^\dagger a_B a_I^\dagger a_A, \hat{H}]|HF\rangle}{\epsilon_A + \epsilon_B - \epsilon_I - \epsilon_J} \quad (3.27)$$

Sustituyendo la corrección a la energía de primer orden, ecuación 3.22, y la función de onda MP de primer orden, 3.25 en la ecuación 3.15, se obtiene la función de onda MP a segundo orden.

$$|MP2\rangle = \left( \hat{T}_1^{(2)} + \hat{T}_2^{(2)} + \hat{T}_3^{(2)} + \hat{T}_4^{(2)} \right) |HF\rangle \quad (3.28)$$

donde  $\hat{T}_1$  realiza monoexcitaciones sobre la función de onda Hartree-Fock,  $\hat{T}_2$  realiza excitaciones dobles,  $\hat{T}_3$  excitaciones triples y  $\hat{T}_4$  excitaciones cuádruples del estado Hartree-Fock. Cada corrección a la función de onda MP2 puede escribirse como:

$$\hat{T}_n^{(2)} = - \sum_{\mu_n} |\mu_n\rangle \epsilon_{\mu_n}^{-1} \langle \mu_n | \hat{U}^{MP} - E_0^{(1)} | MP1 \rangle \quad (3.29)$$

en donde  $\mu_n$  es una función de onda  $n$ -excitada.

### 3.3. Teoría de Perturbaciones Multireferencial (MRMP)

La teoría MP estandar falla con una función de onda de más de una referencia ya que no es evidente cuál es la función adaptada por espín que será el estado de orden cero, las correcciones de orden pequeño serán inexactas y las de orden superior divergentes. [52] Hirao y colaboradores [53, 54, 55] propusieron una metodología para resolver estos problemas. Como la teoría de perturbaciones es eficiente para el caso monoreferencial, se sigue un procedimiento con la función de onda CASSCF para que se asemeje al caso de una sola referencia. En MRMP se busca resolver un hamiltoniano monoeléctrico que pueda ser expresado de la siguiente manera:

$$H_0^i = \sum_c |\phi_c\rangle \epsilon_c \langle \phi_c| + \sum_a |\phi_a\rangle \epsilon_a \langle \phi_a| + \sum_v |\phi_v\rangle \epsilon_v \langle \phi_v| \quad (3.30)$$

en donde  $\epsilon_c$ ,  $\epsilon_a$  y  $\epsilon_v$  son las energías de los orbitales de core, activos y virtuales, respectivamente. Para ello se define un operador monoeléctrico  $\hat{f}$ , análogo al de Hartree-Fock, que tiene la forma:

$$\hat{f} = \hat{h} + \sum_i f_i \left( 2\hat{J}_i - \hat{K}_i \right) - \sum_i (1 - f_i) \hat{K}_i \quad (3.31)$$

---


$$\begin{vmatrix} A & B \\ I & J \end{vmatrix} = \hat{\tau}_{IJ}^{AB} |HF\rangle = a_A^\dagger a_I a_B^\dagger a_J |HF\rangle$$

un determinante no específica puede ser escrita de la forma:  $|\mu\rangle = \hat{\tau}_\mu |HF\rangle$ .

donde  $\hat{h}$  es el operador Hamiltoniano monoeléctrico y  $\hat{J}_i$  y  $\hat{K}_i$  son los operadores coulombico y de intercambio, respectivamente. Las  $f_i$  están dadas por:  $2f_i = D_i^i$  donde  $D_i^i$  son los elementos diagonales de la matriz de densidad de primer orden. La forma de este operador es satisfactoria para representar cualquier estado de espín. Las energías orbitales están dadas por:

$$\epsilon_i = \langle \phi_i | \hat{f} | \phi_i \rangle \quad (3.32)$$

En este esquema perturbativo, se realiza la diagonalización del espacio orbital antes de perturbarlo. La forma diagonal del operador monoeléctrico en términos de orbitales naturales se redefine como:

$$\hat{F} = \sum_i |\lambda_i\rangle \langle \lambda_i | \hat{f} | \lambda_i\rangle \langle \lambda_i|, \quad (3.33)$$

donde  $\{\lambda\}$  es el conjunto de orbitales naturales de la función de onda CASSCF.

Las eigenfunciones  $\phi_I$  y los eigenvalores  $W_I$  del hamiltoniano de orden cero,  $\hat{H}_0$  cumplen con:

$$\hat{H}_0 \phi_I = W_I \phi_I \quad (3.34)$$

$$\hat{H}_0 = \sum_I |\phi_I\rangle \langle \phi_I | \hat{F} | \phi_I\rangle \langle \phi_I| \quad (3.35)$$

La eigenfunción  $\phi_0$  es la función de referencia CASSCF con un eigenvalor:

$$W_0 = 2 \sum_i f_i \langle \lambda_i | \hat{F} | \lambda_i \rangle, \quad (3.36)$$

Las sumas en la ecuación 3.35 corren sobre todas las posibles configuraciones ortonormales  $\{\phi_I\}$  que pueden ser construidas con orbitales ocupados y virtuales. La perturbación se escoge como se hace tradicionalmente en el esquema de Rayleigh-Schrödinger y se sigue con el modelo tradicional de perturbaciones a segundo orden de Møller-Plesset. Se pueden realizar perturbaciones con este esquema de Møller-Plesset combinando más estados electrónicos además del basal. [56, 57]

Dado el costo prohibitivo del uso de métodos con correlación dinámica multireferenciales, en la optimización de geometrías y el cálculo de hessianas es frecuente que se incluya la correlación dinámica mediante puntos simples MRMP2 sobre las geometrías optimizadas al nivel de teoría MCSCF. Esta metodología de perturbaciones sobre funciones de onda CASSCF se utilizó en esta tesis para corregir la energía CASSCF en el cálculo de la SEP del benceno protonado. Con esto

se toma en cuenta la correlación estática, introducida correctamente con la metodología multiconfiguracional, y la correlación dinámica introducida por el esquema perturbativo a segundo orden multiconfiguracional. Por lo anteriormente discutido se espera que los mecanismos de reacción que se obtendrán de la SEP tienen posibilidades de ser correctos.

### 3.4. Constantes de acoplamiento indirectas espín espín,

$$J_{A,B}$$

La espectroscopía de resonancia magnética nuclear es una herramienta indispensable en la elucidación de la estructura molecular. Existe el conocimiento general en la comunidad química de que los desplazamientos químicos y las constantes de acoplamiento espín-espín, CAEE, muestran el entorno químico de los átomos que conforman una molécula en estudio. Además se sabe que la interpretación de la información de los experimentos de RMN es básica para estudiar la estructura electrónica de una molécula desde el punto de vista experimental y teórico. Los resultados de la RMN representan una excelente oportunidad para relacionar los fenómenos químicos observados experimentalmente con el conocimiento químico-cuántico de una molécula.

Existen dos maneras en las que dos núcleos se acoplan mediante sus momentos magnéticos: El mecanismo directo, el que es una interacción que sucede a través del espacio, y el indirecto, en el cual intervienen los electrones. De los dos mecanismos el indirecto es el relevante para el experimento de RMN en fase gas o líquida.

En un experimento de RMN, el desplazamiento energético evidenciado por los patrones de multipletes tiene su origen en el acoplamiento electrónico entre dos momentos angulares de espín  $I_N$  y  $I_{N'}$ , esta interacción es expresada como: [58]

$$E = \sum_{N>N'} J_{NN'} \hat{I}_N \cdot \hat{I}_{N'} \quad (3.37)$$

donde  $J_{NN'}$  es la constante de acoplamiento nuclear espín-espín indirecta, la cual considera que la interacción entre los núcleos se da a través de los electrones. Existe en teoría un acoplamiento directo que no incluye a los electrones, pero este no es medible. La suma de la ecuación 3.37 es sobre todos los pares de núcleos con actividad magnética. Hay cuatro mecanismos electrónicos que contribuyen a las CAEE. [59, 60, 61, 62] Dos de ellos son las interacciones de espín-órbita, que

representan la interacción del campo magnético de los núcleos mediados por el movimiento de los electrones:

- La contribución diamagnética espín-órbita (DSO) es la interacción que muestra la dependencia del Hamiltoniano molecular en los momentos magnéticos nucleares.
- La contribución paramagnética espín-órbita (PSO) refleja la respuesta orbital al campo magnético nuclear.

Los otros dos mecanismos muestran las contribuciones al acoplamiento de interacción entre los electrones y los núcleos.

- El término del contacto de Fermi, FC, es una propiedad que muestra la interacción entre el momento magnético de espín de los electrones cercanos al núcleo y el campo magnético del núcleo.
- El término espín-dipolar, SD, evidencia la interacción entre los momentos magnéticos nucleares mediados por el momento angular de espín de los electrones.

El momento magnético nuclear está definido por:

$$\hat{M}_N = \hbar \gamma_N \hat{I}_N \quad (3.38)$$

donde  $\hat{M}_N$  es el momento magnético del núcleo  $N$ ,  $\gamma_N$  es la razón giromagnética e  $\hat{I}_N$  es el momento angular de espín del núcleo  $N$ . La CAEE indirecta entre los núcleos A y B está dada por la derivada parcial de la energía total con respecto a los momentos angulares de espín de esos dos núcleos de la siguiente manera:

$$\underline{\underline{J}}_{AB} = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial}{\partial I_A} \circ \frac{\partial}{\partial I_B} E(I_A, I_B \dots) |_{I_A=I_B=\dots=0} \quad (3.39)$$

donde el operador  $\circ$  denota un producto tensorial.

En el experimento, únicamente el término escalar o isotrópico es relevante y es la traza del tensor de acoplamiento que está definido por:

$$J_{AB} = \frac{1}{3} \text{Tr} \underline{\underline{J}}_{AB} \quad (3.40)$$

Para analizar las CAEE es necesario incluir en el hamiltoniano molecular la perturbación dada por los momentos magnéticos nucleares. [62]

$$\hat{H} = \frac{1}{2} \sum_n \left[ \hat{\mathbf{p}}_n + \hat{\mathbf{A}}(r_n) \right] \cdot \left[ \hat{\mathbf{p}}_n + \hat{\mathbf{A}}(r_n) \right] + \sum_n \hat{\mathbf{s}}_n \cdot \hat{\mathbf{B}}(r_n) + \hat{V}_{eN} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN} \quad (3.41)$$

donde  $\hat{\mathbf{p}}_n$  es el momento conjugado del electrón  $n$  y  $\hat{\mathbf{s}}_n$  es su espín.

El potencial vectorial  $\hat{\mathbf{A}}(r_n)$  presente por el momento dipolar nuclear y su inducción  $\hat{\mathbf{B}}(r_n) = \nabla \times \hat{\mathbf{A}}(r_n)$  están dados por:

$$\hat{\mathbf{A}}(r_n) = \alpha^2 \sum_N \frac{\hat{\mathbf{M}}_N \times \mathbf{r}_{nN}}{r_{nN}^3} \quad (3.42)$$

$$\hat{\mathbf{B}}(r_n) = \frac{8\pi\alpha^2}{3} \sum_N \delta(\mathbf{r}_{nN}) \hat{\mathbf{M}}_N + \alpha^2 \sum_N \frac{3\mathbf{r}_{nN} \mathbf{r}_{nN}^T - r_{nN}^2 \mathbf{I}_3}{r_{nN}^5} \hat{\mathbf{M}}_N \quad (3.43)$$

donde  $\alpha$  es la constante de estructura fina,  $\mathbf{I}_3$  es una matriz de identidad y  $\mathbf{r}_{nN}$  es la posición del electrón  $n$  relativa al núcleo  $N$ . El primer término de  $\hat{\mathbf{B}}(r_n)$  es impuesto para incluir la inducción debida a un momento magnético generado por la distribución de corriente localizada en el núcleo. Existen varias maneras de realizar la derivación que llevan a la delta de dirac, las más populares son tratadas por Kutzelnigg en su artículo sobre el origen y el significado del contacto de Fermi. [63] Jackson en su libro de electrodinámica clásica [64] menciona que si la densidad de corriente esta contenida en una esfera es necesario incluir el término de la delta de dirac, el cual está relacionado con la estructura hiperfina de los estados atómicos  $s$ .

Sustituyendo 3.42 y 3.43 en 3.41, el Hamiltoniano se escribe de la siguiente manera:

$$\hat{H} = \frac{1}{2} \sum_n \hat{\mathbf{p}}_n^2 + \hat{V}_{eN} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN} + \sum_{NN'} \hat{H}_{DSO}^{NN'} + \sum_N \hat{H}_{PSO}^N + \sum_N \left( \hat{H}_{FC}^N + \hat{H}_{SD}^N \right) \quad (3.44)$$

Los hamiltonianos de las interacciones espín-órbita que conforman las CAEE tienen la siguiente forma: [58]

$$\hat{H}_{DSO} = \frac{e^2}{2m_e^2} \left( \frac{\mu_0}{4\pi} \right)^2 \sum_{nNN'} \gamma_N \gamma_{N'} \times \frac{(\hat{\mathbf{I}}_N \cdot \hat{\mathbf{I}}_{N'}) (\mathbf{r}_{nN} \cdot \mathbf{r}_{nN'}) - (\hat{\mathbf{I}}_N \cdot \mathbf{r}_{nN'}) (\hat{\mathbf{I}}_{N'} \cdot \mathbf{r}_{nN})}{r_{nN}^3 r_{nN'}^3} \quad (3.45)$$

$$\hat{H}_{PSO} = \frac{e}{m_e} \frac{\mu_0}{4\pi} \sum_{nN} \gamma_N \hat{\mathbf{I}}_N \cdot \frac{\hat{\mathbf{I}}_{nN}}{r_{nN}^3} \quad (3.46)$$

en donde  $\hat{\mathbf{I}}_{nN} = r_{nN} \times \hat{p}_n$  es el momento angular orbital del electr[on  $n$  relativo al núcleo  $N$ . Se reconoce a la contribución DSO como el término perturbativo de energía a primer orden, y la PSO como una expresión de la energía del sistema a segundo orden.

Las interacciones espín-dipolar tienen Hamiltonianos de la forma:

$$\hat{H}_{SD} = \frac{\mu_B g_e \mu_0}{\hbar} \frac{1}{4\pi} \sum_{nN} \gamma_N \frac{3(\hat{s}_n \cdot \mathbf{r}_{nN})(\mathbf{r}_{nN} \cdot \hat{\mathbf{I}}_N) - r_{nN}^2 \hat{s}_n \cdot \hat{\mathbf{I}}_N}{r_{nN}^5} \quad (3.47)$$

$$\hat{H}_{FC} = \frac{\mu_B g_e 2\mu_0}{\hbar} \frac{1}{3} \sum_{nN} \gamma_N \delta(\mathbf{r}_{nN}) \hat{s}_n \cdot \hat{\mathbf{I}}_N \quad (3.48)$$

ambos términos contribuyen al segundo orden del esquema perturbativo.

La teoría de respuesta lineal es útil para calcular las correcciones a segundo orden dadas por una perturbación independiente del tiempo  $V$ . Éstas son expresadas en términos de una función de respuesta lineal con frecuencia cero:<sup>7</sup>

$$E^{(2)} = \frac{1}{2} \langle \langle V; V \rangle \rangle_{\omega=0} \quad (3.49)$$

En la evaluación de la función de respuesta lineal para la contribución PSO se incluye un operador de perturbación que actúa sobre singuletes [65], y en el caso de FC y SD se opera sobre tripletes [66].

Dadas las componentes de excitación:

$$\hat{s}_{pq}^1 = -\frac{a_{p\alpha}^\dagger a_{q\beta}}{\sqrt{2}} \hbar \quad (3.50)$$

$$\hat{s}_{pq}^0 = \frac{a_{p\alpha}^\dagger a_{q\alpha} - a_{p\beta}^\dagger a_{q\beta}}{2} \hbar \quad (3.51)$$

$$\hat{s}_{pq}^{-1} = -\frac{a_{p\beta}^\dagger a_{q\alpha}}{\sqrt{2}} \hbar \quad (3.52)$$

$$(3.53)$$

---

<sup>7</sup>Las funciones de respuesta lineal son utilizadas para calcular energías de excitación, momentos de transición y propiedades moleculares a segundo orden. Una función de respuesta lineal tiene la forma: [65, 66, 67]

$$\langle \langle M; V \rangle \rangle_{\omega} = \sum_k \frac{\langle 0|M|k \rangle \langle k|V|0 \rangle}{\omega - \omega_k + i\epsilon} - \frac{\langle 0|V|k \rangle \langle k|M|0 \rangle}{\omega + \omega_k + i\epsilon}$$

donde  $|0\rangle$  es el eigenfunción de  $\hat{H}_0$ ,  $\omega_k = E_k - E_0$ ,  $|k\rangle$  es el complemento ortogonal del estado de referencia MCSCF y la  $i\epsilon$  es un factor que se utiliza para mejorar la convergencia y para asegurar que no exista perturbación alguna en el estado  $|0\rangle$ .

y las componentes esféricas de los operadores nucleares de espín, definidos por:

$$\hat{I}_N^1 = \frac{\hat{I}_N^x + i\hat{I}_N^y}{\sqrt{2}} \quad (3.54)$$

$$\hat{I}_N^0 = \hat{I}_N^z \quad (3.55)$$

$$\hat{I}_N^{-1} = \frac{\hat{I}_N^x - i\hat{I}_N^y}{\sqrt{2}} \quad (3.56)$$

La corrección a la energía FC puede ser escrita de la siguiente manera: [58]

$$E_{FC}^{(2)} = \left( \frac{\mu_B g_e 2\mu_0}{\hbar 3} \right)^2 \sum_{NN'} \gamma_N \gamma_{N'} \sum_{\mu} (-1)^{\mu} \hat{I}_N^{-\mu} \hat{I}_{N'}^{\mu} \times \sum_k \frac{\langle 0 | \sum_{pq} \delta_{N;pq} \hat{s}_{pq}^0 | \psi_k^0 \rangle \langle \psi_k^0 | \sum_{rs} \delta_{N';rs} \hat{s}_{rs}^0 | 0 \rangle}{E_0 - E_k} \quad (3.57)$$

en donde las  $\psi_k^{\sigma}$  son estados excitados tripletes, los índices  $p, q, r$  y  $s$  son los orbitales sobre los que actúan los operadores de excitación y las  $\hat{I}_N^{-\mu}$  son componentes esféricas de los operadores nucleares de espín. Se observa en la corrección a la energía que los momentos magnéticos de espín nucleares aparecen en un producto. Este acoplamiento de espines está mediado por una función de respuesta que incluye de manera explícita el entorno local de cada uno de los núcleos, por las  $\delta_N$  que aparecen en la ecuación. Esto es,  $E_{FC}^{(2)}$  es la contribución al desplazamiento energético por el acoplamiento de espines nucleares debido a la densidad electrónica que se encuentra cerca de los núcleos.

La contribución del contacto de Fermi a la constante de acoplamiento tiene la forma:

$$J_{NN'}^{FC} = N_{FC} g_N g_{N'} \langle \langle \delta_N; \delta_{N'} \rangle \rangle_{\omega=0} \quad (3.58)$$

donde

$$\delta_N = \sum_{pq} \langle p | \delta(r_N) | q \rangle \hat{s}_{pq}^0 \quad (3.59)$$

En la ecuación 3.58 se han reescrito las razones giromagnéticas en términos de los factores adimensionales  $g$ ,  $\gamma_N = g_N \mu_N / \hbar$ , donde  $\mu_N$  es el magnetón nuclear. La constante  $N_{FC}$  tiene la forma:

$$N_{FC} = \left( \frac{\mu_B g_e 2\mu_0 \mu_N}{\hbar 3 \hbar} \right)^2 \quad (3.60)$$

De manera similar, las componentes cartesianas  $kl$  del tensor espín-dipolar:

$$J_{NN'}^{SD;kl} = N_{SD}g_Ng_{N'} \sum_{i=1}^3 \langle \langle \zeta_N^{ki}, \zeta_{N'}^{li} \rangle \rangle_{\omega=0} \quad (3.61)$$

donde

$$\zeta_N^{ki} = \sum_{pq} \langle p | \frac{3\chi_N^k \chi_N^i - r_N^2 \delta^{ki}}{r_N^5} | q \rangle \mathbf{S}_{pq}^0 \quad (3.62)$$

donde  $\delta^{ki}$  es la delta de Kronecker,  $\chi_N^k$  es la  $k$ -ésima componente cartesiana, y la constante  $N_{SD}$  es:

$$N_{SD} = \left( \frac{\mu_B g_e \mu_0 \mu_N}{\hbar 4\pi \hbar} \right)^2 \quad (3.63)$$

La contribución paramagnética está dada por:

$$J_{NN'}^{PSO;kl} = -N_{PSO}g_Ng_{N'} \langle \langle \lambda_N^k; \lambda_{N'}^l \rangle \rangle_{w=0} \quad (3.64)$$

donde la constante es:

$$N_{PSO} = \left( \frac{e \mu_0 \mu_N}{me 4\pi \hbar} \right)^2 \quad (3.65)$$

y el operador

$$\lambda_N^k = \sum_{pq} \langle p | \frac{(r_N \times \nabla)^k}{r_N^3} | q \rangle \hat{E}_{pq} \quad (3.66)$$

es expresado en términos de los operadores de excitación de singletes:

$$\hat{E}_{pq} = a_{p\alpha}^\dagger a_{q\alpha} + a_{p\beta}^\dagger a_{q\beta} \quad (3.67)$$

Finalmente la contribución DSO está dada por el valor esperado:

$$J_{NN'}^{DSO;kl} = N_{DSO}g_Ng_{N'} \langle p | \frac{(\mathbf{r}_N \cdot \mathbf{r}_{N'}) \delta^{kl} - \chi_{N'}^k \chi_N^l}{r_N^3 r_{N'}^3} | q \rangle D_{pq} \quad (3.68)$$

donde ahora la constante es:

$$N_{DSO} = \left( \frac{e \mu_0 \mu_N}{me 4\pi \hbar} \right)^2 \quad (3.69)$$

y la  $D_{pq}$  es la matriz de primer orden reducida.

Las cuatro contribuciones tienen un significado físico importante para el fenómeno de la RMN, y ofrecen información igualmente importante sobre la estructura electrónica de una molécula. El término FC es el que usualmente domina, aunque hay casos como el de la molécula de nitrógeno en la que SD y PSO contribuyen en mayor magnitud que el FC. Sin despreciar las demás contribuciones *a priori* en este trabajo se utiliza la contribución del FC para interpretar los resultados obtenidos del análisis de la estructura electrónica. Se discutirá sobre esto en la sección titulada: "Deslocalización electrónica".

### 3.5. Teoría Cuántica de Átomos en Moléculas(TCAEM)

Los máximos de la densidad electrónica en las posiciones nucleares generan un conjunto de características topológicas que son útiles para estudiar la estructura electrónica de una molécula [68, 69]. Con el fin de caracterizar de manera sistemática la distribución de carga, se recurre a algunas herramientas matemáticas como la teoría de sistemas dinámicos, [70] y la teoría de catástrofes [71, 72]. En las siguientes subsecciones se revisarán algunos resultados relevantes de la TCAEM para el proyecto de tesis doctoral. [68, 35] Además se comentarán brevemente conceptos fundamentales para el desarrollo de la TCAEM.

#### 3.5.1. La densidad electrónica

Uno de los objetivos principales del presente trabajo es el estudio de la estructura electrónica de intermediarios de Wheland. Para ello es necesario tomar la información que se obtiene al resolver la ecuación de Schrödinger e interpretarla desde el punto de vista químico. La información disponible de una molécula se puede extraer de la función de onda,  $\Psi$ , proviene de los métodos aproximados descritos en las secciones 3.1, 3.2 y 3.3. Sin embargo, existe información de un sistema que se desea conocer y que no tiene asociado un operador de la mecánica cuántica, por ejemplo la carga atómica y la deslocalización electrónica entre otros.

Existen herramientas teóricas que extraen información de la estructura electrónica al manipular la densidad electrónica, la cual se obtiene de un análisis probabilístico a partir de la función de onda. La función de onda no tiene un significado físico pero su cuadrado sí lo tiene. En el caso de un sistema de un sólo electrón la probabilidad de encontrar a la partícula en el elemento de volumen

$r$  y con espín  $\omega$  es  $p(x)drd\omega = |\Psi(r, \omega)|^2 drd\omega$ . En un sistema de  $N$  electrones la probabilidad de encontrar al electrón 1 en  $dx_1$ , al electrón 2 en  $dx_2$ , y a cada uno de los  $i$ -ésimos electrones en sus correspondientes elementos  $dx_i$  es

$$p(x_1, x_2 \cdots x_N) dx_1 dx_2 \cdots dx_N = \Psi^*(x_1, x_2 \cdots x_N) \Psi(x_1, x_2 \cdots x_N) dx_1 dx_2 \cdots dx_i \cdots dx_N \quad , \quad (3.70)$$

y la probabilidad de encontrar a un electrón en  $dx_1$  sin importar en donde estén los demás es la integral de  $p(x_1, x_2 \cdots x_N)$  sobre todas las coordenadas a excepción de  $x_1$ ,

$$p(x) dx_1 = \int dx_2 dx_3 \cdots dx_N \Psi^*(x_1, x_2 \cdots x_N) \Psi(x_1, x_2 \cdots x_N) \quad . \quad (3.71)$$

Para un sistema de  $N$  electrones la función de densidad dependiente del espín,  $\rho(x)$ , es

$$\rho(x) = N \int dx_2 dx_3 \cdots dx_N \Psi^*(x_1, x_2 \cdots x_N) \Psi(x_1, x_2 \cdots x_N) = Np(x) \quad . \quad (3.72)$$

El análisis de la densidad electrónica que se ocupó en este trabajo utiliza la función de densidad independiente del espín,  $\rho(r)$ , la cual es la integral sobre la coordenada de espín del electrón 1

$$\rho(r) = \int d\omega_1 \rho(x) \quad , \quad (3.73)$$

esta  $\rho(r)$  es conocida como densidad electrónica.

### 3.5.2. Sistemas dinámicos

Una de las herramientas útiles en el análisis de fenómenos naturales en el contexto de las ecuaciones diferenciales es el análisis de sistemas dinámicos. Mediante ellos es posible estudiar la evolución de un sistema a lo largo de los parámetros que definen su cambio. Las ecuaciones diferenciales son importantes en el entendimiento de fenómenos que se observan en la naturaleza y, como en este caso, son útiles para definir modelos para describir un proceso.

Una ecuación diferencial de primer orden es una expresión de la forma:

$$\dot{\mathbf{y}} = \phi(\mathbf{y}) \quad (3.74)$$

donde  $\dot{\mathbf{y}} = \frac{d\mathbf{y}}{dt}$ ,  $\mathbf{y} \in \mathfrak{R}^n$  es un punto del espacio fase y  $\phi : \mathfrak{R}^n \rightarrow \mathfrak{R}^n$  es una función del espacio fase en sí mismo. [73]. Una solución particular de la ecuación diferencial es una función del parámetro  $t \in \mathfrak{R}$ , en el espacio fase  $E \subset \mathfrak{R}^n$ :

$$\mathbf{y} : \mathfrak{R} \rightarrow \mathfrak{R}^n \quad (3.75)$$

que cumpla con la ecuación 3.74 y con las condiciones iniciales:

$$\mathbf{y}(t_0) = \mathbf{y}_0 \quad (3.76)$$

Es mucho más fácil interpretar el comportamiento de un sistema cuando se analiza su solución en el espacio fase como una curva parametrizada por  $t$ .<sup>8</sup> Si no existen singularidades en el sistema, al definir el parámetro  $t_0$  y un cierto punto en el espacio fase  $\mathbf{y}_0$  si se incrementa el parámetro en  $t'$  el sistema llegará al punto  $\mathbf{y}'$ . Esto sucede para cualesquiera valores de  $t$  y de  $\mathbf{y}$ . Entonces, se puede establecer una función del espacio fase en sí mismo,  $\phi_t : \mathfrak{R}^n \rightarrow \mathfrak{R}^n$  definido por  $\phi_t : \mathbf{y} \rightarrow \mathbf{y}'$ , en donde a cada  $\mathbf{y} \in \mathfrak{R}^n$  y a cada parámetro  $t \in \mathfrak{R}$  se le asocia uno y sólo uno de los puntos del espacio fase  $\mathbf{y}' \in \mathfrak{R}^n$ .

Las funciones representan al conjunto de soluciones del sistema y cada una de esas soluciones es única, es decir no existen intersecciones entre ellas en el espacio fase. Si se conocen las soluciones es posible construir las funciones y viceversa.

Por la semejanza a la descripción del comportamiento de un líquido, a estas funciones se les llama el flujo en el espacio fase. El parámetro  $t$ , la variedad diferencial que representa el espacio fase y la función que produce el flujo en el espacio fase es lo que se conoce como sistema dinámico.

El conjunto de funciones  $\phi_t : \mathfrak{R}^n \rightarrow \mathfrak{R}^n$  tiene propiedades interesantes, como por ejemplo:

- $\phi_0$  es la función identidad, ya que el punto al que apunta es el mismo después de incrementado el parámetro  $t$  en cero unidades.
- La composición de dos funciones  $\phi_{t_1} \circ \phi_{t_2}$  es una tercer función  $\phi_{t_3} = \phi_{t_1+t_2}$ . Como consecuencia de este punto, dada una función  $\phi_t$  existe otra que equivale a recorrer la trayectoria en sentido negativo de  $t$ ,  $\phi_{-t}$ , tal que componerlo con el original es equivalente a la función identidad.
- La operación de composición es asociativa.

---

<sup>8</sup>El aspecto histórico está presente en el parámetro  $t$ , ya que originalmente se desarrolla esta teoría para la mecánica clásica en donde las ecuaciones diferenciales se escriben como variaciones del sistema respecto del tiempo  $t$ .

Formalmente, un sistema dinámico es un función  $\phi(t, \mathbf{x})$ , definida para todo  $t \in \mathfrak{R}$  y en donde  $\mathbf{x} \in \mathbf{E} \subset \mathfrak{R}^n$ , para el que  $\mathbf{E}$  es el espacio fase. Dicha función describe cómo los puntos  $\mathbf{x} \in E$  se mueven con respecto a  $t$  [70]. Y la familia de funciones  $\phi_t(\mathbf{x}) = \phi(t, \mathbf{x})$  tienen las propiedades de flujo ya mencionadas.

### 3.5.3. La topología de la densidad electrónica.

Cuando la función  $\phi$  es el gradiente de un campo escalar, se genera un sistema dinámico gradiente definido por sus líneas de flujo. El gradiente de la densidad electrónica es utilizado para generar un sistema dinámico mediante ecuaciones diferenciales del tipo:

$$\frac{dr(t)}{dt} = \nabla\rho(r(t)) \quad (3.77)$$

cuyas soluciones son curvas que se obtienen resolviendo la integral

$$r(t) = r(t_0) + \int_{t_0}^t \nabla\rho(r(t))dt \quad (3.78)$$

en donde las  $r(t)$  son el conjunto de funciones  $\psi_t : \mathfrak{R}^3 \rightarrow \mathfrak{R}^3$  del sistema dinámico gradiente en el espacio fase  $E \in \mathfrak{R}^3$ .

Existe un número infinito de soluciones de esta ecuación diferencial, denominadas líneas de flujo del campo vectorial gradiente de la densidad electrónica, Figura 3.2 (a). Estas líneas son perpendiculares a las líneas de nivel de la densidad electrónica mostradas en la Figura 3.2 (b), algunas líneas de flujo se originan en el infinito y se dirigen hacia las posiciones nucleares.<sup>9</sup>

Existen soluciones de la ecuación 3.77 que son casos especiales de gran importancia para caracterizar un sistema dinámico y, para la estructura electrónica, cuando se trata del gradiente de  $\rho(r)$ . Estas soluciones son los puntos críticos de la densidad electrónica en donde el gradiente<sup>10</sup> es cero,  $\nabla\rho(r) = \vec{0}$ . La densidad electrónica no es diferenciable en las posiciones nucleares, ya que

---

<sup>9</sup>Por el hecho de que existen líneas de flujo que se dirigen a las posiciones nucleares, los núcleos atómicos son llamados atractores nucleares.

<sup>10</sup>El gradiente de una función de tres variables, como la densidad electrónica, está definido por

$$\nabla\rho = \frac{\partial\rho}{\partial x}\hat{i} + \frac{\partial\rho}{\partial y}\hat{j} + \frac{\partial\rho}{\partial z}\hat{k}$$

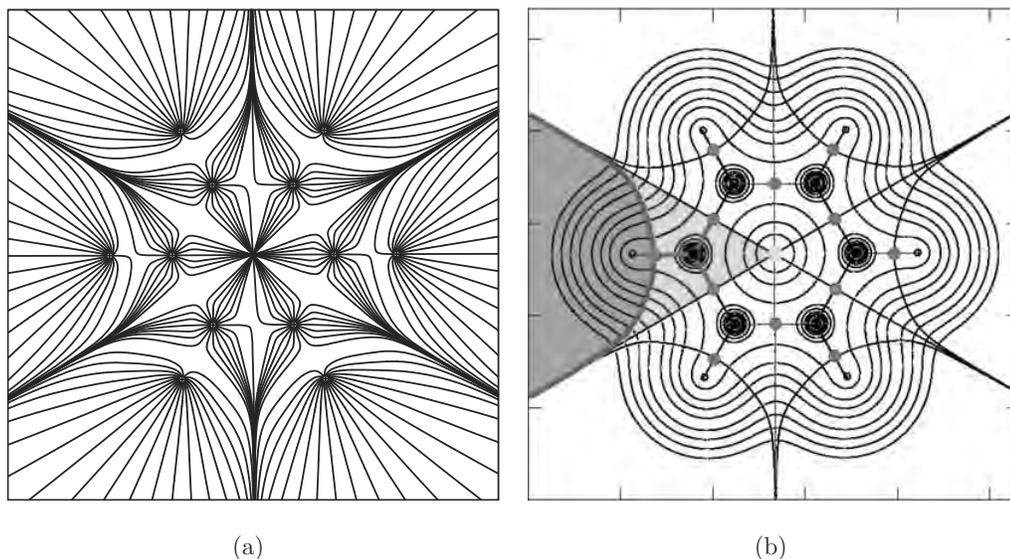


Figura 3.2: Gráficos de líneas de flujo de  $\nabla\rho(\mathbf{r})$  y líneas de contorno de  $\rho$  para el benceno en el plano del anillo. Algunas líneas de flujo del campo vectorial gradiente de la densidad electrónica para el benceno (a). Líneas de flujo que conectan posiciones nucleares con pcc en azul, separatrices del sistema dinámico en magenta (b), puntos críticos de enlace en rojo, punto crítico de anillo en amarillo, área correspondiente a un carbono en verde y área correspondiente a un hidrógeno en naranja.

en los núcleos la distribución electrónica presenta una cúspide.<sup>11</sup> Sin embargo, son máximos de  $\rho(r)$  aunque no sean puntos críticos, y por ello es posible realizar el análisis topológico de  $\rho(r)$ . El análisis de la matriz de segundas derivadas de  $\rho(r)$  evaluadas en estos puntos permite conocer las características de sus curvaturas. La matriz hessiana de  $\rho(r)$  evaluada en el punto crítico  $r_c$  está definida por

$$\mathbf{H}(r_c) = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial x \partial y} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial x \partial z} \\ \frac{\partial^2 \rho}{\partial y \partial x} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial y^2} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial y \partial z} \\ \frac{\partial^2 \rho}{\partial z \partial x} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial z \partial y} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial z^2} \end{pmatrix}_{r=r_c} \quad (3.79)$$

<sup>11</sup>Es posible construir un campo escalar,  $\rho(r)'$ , homeomorfo a  $\rho(r)$ , para el que la vecindad de las posiciones nucleares es tal que  $\rho(r)'$  sea diferenciable en los núcleos. [74]. El campo escalar  $\rho(r)'$  es diferenciable en todo lugar y su sistema dinámico gradiente está bien definido. Un homeomorfismo,  $h$ , es una función que mapea una variedad  $M$  en una  $V$  punto a punto,  $M \xrightarrow{h} V$ , y puede valerse de la eliminación de elementos de una de las variedades. Por ejemplo, el homeomorfismo de una esfera a un plano elimina un polo de la esfera.

y se puede diagonalizar mediante una transformación unitaria,  $\mathbf{U}^{-1}\mathbf{H}\mathbf{U} = \mathbf{\Lambda}$ , en donde:

$$\mathbf{\Lambda} = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 \rho}{\partial x'^2} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{\partial^2 \rho}{\partial y'^2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\partial^2 \rho}{\partial z'^2} \end{pmatrix}_{r'=r_c} = \begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_2 & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_3 \end{pmatrix} \quad (3.80)$$

y  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$  y  $\lambda_3$  son los valores propios de  $\mathbf{\Lambda}$  y  $\mathbf{H}$ , relacionados con las curvaturas de la densidad electrónica respecto a los tres ejes principales  $x'$ ,  $y'$ ,  $z'$ . Con el fin de clasificar un punto crítico por sus curvaturas se define un par ordenado  $(\omega, \sigma)$  que está formado por dos cantidades: el rango,  $\omega$ , y la firma,  $\sigma$ . El rango es el número de curvaturas diferentes de cero y la firma es la suma algebraica de los signos de las curvaturas. A los puntos críticos que son máximos o mínimos se les denomina puntos críticos no degenerados. Los puntos de inflexión, que son puntos críticos en donde la función no es un extremo, son denominados puntos críticos degenerados. Los puntos críticos no degenerados de  $\rho(r)$  se clasifican de la siguiente manera:

- Punto crítico  $(3, -3)$ , que cuenta con tres curvaturas negativas. Es un máximo de  $\rho(r)$  en todas direcciones y es identificado como un punto crítico nuclear (pcn). Estos atractores nucleares se muestran en la Figura 3.2(a) como los puntos en donde convergen líneas de flujo del gradiente de  $\rho(r)$ .
- Punto crítico  $(3, -1)$ , que tiene dos curvaturas negativas. Es un máximo en un plano definido por los eigenvectores correspondientes y un mínimo en el eje perpendicular a ese plano. Es identificado como un punto crítico de enlace (pce) y mostrado en rojo en la Figura 3.2(b).
- Punto crítico  $(3, +1)$ , que presenta dos curvaturas positivas. Es un mínimo en el plano definido por los eigenvectores correspondientes y un máximo en el eje perpendicular a este plano. Es identificado como un punto crítico de anillo (pca) y se muestra en amarillo en la Figura 3.2(b).
- Punto crítico  $(3, +3)$ , en donde las tres curvaturas son positivas. Es un mínimo en todas las direcciones y es identificado como un punto crítico de caja (pcc). Este PC es característico de estructuras en donde se presentan anillos que forman jaulas.

Existen trayectorias del gradiente que surgen de la vecindad de un pce y se dirigen hacia un pcn, dos de estas trayectorias y un pce forman una trayectoria de enlace. Existen conjuntos de

trayectorias que generan superficies llamadas separatrices, que dividen el espacio tridimensional en regiones que no se traslapan, generalmente estas regiones contienen una posición nuclear, Figura 3.2 (b). Al conjunto de separatrices, que no incluyen posiciones nucleares y que dividen el espacio en regiones en donde se encuentran máximos de  $\rho(r)$ , se les llama superficies interatómicas,  $S(\Omega)$ . A la densidad de carga contenida en dicha superficie se le denomina cuenca atómica, Figura 3.3. La ecuación del sistema dinámico del gradiente de  $\rho(r)$  cumple con un teorema de la teoría de ecuaciones diferenciales que establece que las soluciones son únicas. Por esta razón, las separatrices del sistema dinámico gradiente no son atravesadas por alguna otra solución. Por lo tanto, una superficie interatómica de una molécula cumple con la condición de que ninguna trayectoria de gradiente se interseca con ella o la atraviese. Esto es conocido como la condición de flujo cero y se define mediante la siguiente ecuación:

$$\nabla\rho(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{n} = 0, \quad (3.81)$$

para cualquier punto  $\mathbf{r}$  que pertenece a la superficie  $S(\Omega)$  y donde  $\mathbf{n}$  es un vector normal a la superficie  $S(\Omega)$ .

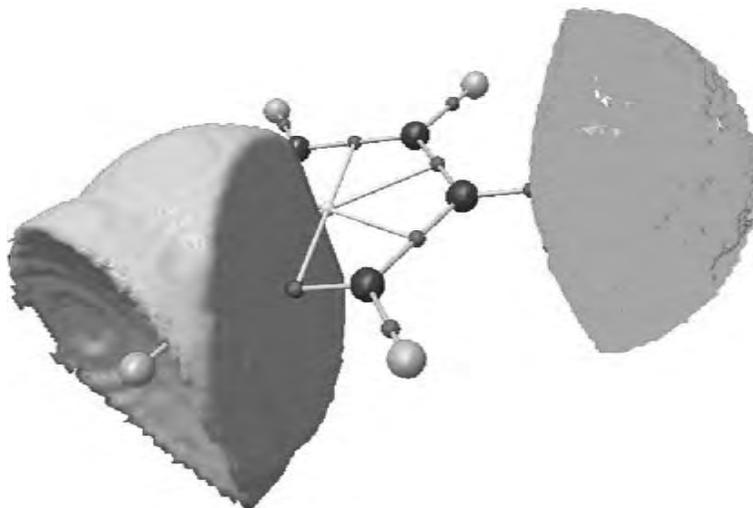


Figura 3.3: Cuencas atómicas de un hidrógeno, naranja, y de un carbono, verde, mostradas sobre la gráfica molecular del benceno, cuencas generados con un valor de  $\rho(\mathbf{r}) = 0.01$ .

Los puntos críticos de enlace se utilizan para caracterizar el tipo de interacción que se presenta entre dos átomos enlazados. El valor de la densidad en el punto crítico de enlace,  $\rho_b$ , es útil para caracterizar un orden de enlace, mientras más grande es el valor de  $\rho_b$  mayor es el orden de enlace.

[68] El laplaciano de la densidad electrónica,  $\nabla^2\rho_b$ , es la traza de la matriz Hessiana evaluada en el punto crítico de enlace. Este descriptor es frecuentemente utilizado para caracterizar el tipo de interacción que experimentan los átomos enlazados. [35] Cuando  $\nabla^2\rho_b < 0$  existe acumulación de carga en el pce, y se dice que la interacción es de capa compartida. Si  $\nabla^2\rho_b > 0$  la carga no se acumula en el pce, por lo que la interacción es de capa no compartida. Ejemplos de estas interacciones son: un enlace de tipo covalente en donde los átomos involucrados comparten sus electrones es una interacción de capa compartida, y un enlace iónico es de tipo no compartida.

### 3.5.4. Propiedades atómicas

En la TCAEM, las características topológicas de la densidad electrónica se utilizan para construir una teoría de la estructura molecular y electrónica. Un átomo se define como la unión de la cuenca atómica y punto crítico nuclear. Al conjunto de puntos críticos y de trayectorias del gradiente que los conectan se le denomina gráfica molecular. Es posible calcular propiedades de los átomos en las moléculas con base en la partición topológica de la densidad de carga. Una propiedad atómica monoeléctronica se define como la integral de la densidad asociada a dicha propiedad en el volumen definido por el cuenco atómico  $\Omega$ .

$$P_\Omega = \frac{N}{2} \int_\Omega d\mathbf{r} \int d\tau' \left[ \Psi^* \hat{P} \Psi + \left( \hat{P} \Psi \right)^* \Psi \right] \quad , \quad (3.82)$$

en donde  $d\tau' = d\omega_1 dx_2 dx_3 \cdots dx_N$  y  $d\mathbf{r} = dx dy dz$ .

Como caso especial de propiedades atómicas tenemos la carga atómica definida por:

$$q(\Omega) = Z_\Omega - N(\Omega) \quad , \quad (3.83)$$

en donde  $Z_\Omega$  es la carga nuclear y  $N(\Omega)$  la población electrónica atómica definida por:

$$N(\Omega) = \int_\Omega \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (3.84)$$

Para el caso de propiedades bielectrónicas se utiliza la matriz de densidad de segundo orden en su definición, por ejemplo, el potencial repulsivo electrón electrón,  $\frac{1}{r_{12}}$ .

### 3.5.5. Cambios en la estructura molecular

En la TCAEM la evolución de la gráfica molecular a lo largo de una reacción química es utilizada para estudiar la ruptura y formación de enlaces químicos. Formalmente, en el marco de

esta teoría se define una trayectoria de enlace como la unión de un pce y las dos trayectorias del gradiente de  $\rho(\mathbf{r})$  que lo unen con dos máximos [68]. Un mecanismo de reacción va acompañado por cambios en las posiciones nucleares, que producen modificaciones en la topología de la densidad electrónica. Dichas modificaciones influyen en la manera en la que las líneas de flujo del campo vectorial gradiente conectan a los núcleos. Por ello, el número y el tipo de puntos críticos y las trayectorias que los conectan se ven afectados como consecuencia de dichos cambios. De acuerdo con esto, la TCAEM estudia la evolución de la estructura molecular a lo largo de una reacción química analizando los cambios en los elementos estructurales de la topología de  $\rho(\mathbf{r})$  e investigando el tipo de conectividad que los puntos críticos produce.

### Teoría de catástrofes

Los cambios de conectividad en la estructura molecular se dan mediante procesos de catástrofe. En una molécula un proceso de catástrofe sucede durante un mecanismo de rompimiento y formación de enlaces, cuando una modificación pequeña en la configuración nuclear produce un cambio súbito en el número y tipo de puntos críticos. En este sentido, la teoría de catástrofes, propuesta por Rene Thom [71], estudia de manera sistemática los cambios que se producen en un sistema dinámico al variar parámetros que modifican el número y tipo de puntos críticos presentes y las líneas de flujo que los conectan.

El análisis de las catástrofes se centra en las propiedades locales de los puntos críticos, por ello es necesario recurrir al Lema y al Teorema de Morse, [72] en los cuales se establece la validez del análisis de los sistemas dinámicos con la teoría de catástrofes. También se presentan unas cuantas definiciones que son necesarias para el estudio de las catástrofes. [75, 76, 77, 78]

**Definición 3.5.1** *Espacio euclideo.* El espacio euclideo es aquel definido por el producto cartesiano

$$\mathfrak{R}^n = \{(x_1, \dots, x_n) \mid x_i \in \mathfrak{R}, i = 1, \dots, n\} = \mathfrak{R} \times \dots \times \mathfrak{R} \quad (3.85)$$

La suma y multiplicación por un escalar  $\lambda$  están definidas por

$$x + y = (x_1 + y_1, \dots, x_n + y_n)$$

$$\lambda x = (\lambda x_1, \dots, \lambda x_n)$$

**Definición 3.5.2** *Forma cuadrática.* Una forma cuadrática en  $n$  variables  $x_1, \dots, x_n$  es una expresión de la siguiente forma

$$q(x) = \sum_{ij} \lambda_{ij} x_i x_j, \quad \lambda_{ij} \in \mathfrak{R} \quad (3.86)$$

**Definición 3.5.3** *Bola abierta.* Sea  $\vec{x}_0 \in \mathfrak{R}^n$  y  $r$  un número real positivo. La bola abierta de centro  $\vec{x}_0$  y radio  $r$  es el conjunto de todos los vectores  $\vec{x} \in \mathfrak{R}^n$  tales que  $d(\vec{x}, \vec{x}_0) \equiv \|\vec{x} - \vec{x}_0\| < r$ .

Por ejemplo, si  $\delta > 0$ , el intervalo abierto  $(a - \delta, a + \delta) \subset \mathfrak{R}$  es la bola abierta de radio  $\delta$ ,  $D_\delta(a)$ .

**Definición 3.5.4** *Conjunto abierto.* Sea  $U$  un subconjunto de  $\mathfrak{R}^n$ . Se dice que  $U$  es un conjunto abierto, si para cada  $\vec{x} \in U$  existe un valor  $r > 0$  tal que  $D_r(\vec{x}) \subset U$ .

**Definición 3.5.5** *Vecindad de un punto.* Una vecindad de  $\vec{x}$  es un conjunto abierto,  $U$ , que contiene a  $\vec{x}$ , Es decir  $\vec{x} \in U$ .

**Definición 3.5.6** *Punto de adherencia.* Un punto  $x \in \mathfrak{R}$  se denomina punto de adherencia del conjunto  $M \subset \mathfrak{R}$ , si cualquier vecindad suya contiene al menos un punto de  $M$ .

**Definición 3.5.7** *Adherencia de un conjunto.* Es la totalidad de los puntos de adherencia del conjunto  $M$ .

**Definición 3.5.8** *Conjunto cerrado.* Un conjunto cerrado es aquel que coincide con su adherencia,  $M = [M]$ .

**Lema 3.5.1** *Lema de Morse.* Sea  $f : \mathfrak{R}^n \rightarrow \mathfrak{R}$  una función suave en un conjunto abierto centrado en 0, con  $f(0) = 0$ . Entonces, en un conjunto abierto pequeño<sup>12</sup>, existen funciones  $g_i : \mathfrak{R}^n \rightarrow \mathfrak{R}$  tales que

$$f = \sum_{i=1}^n x_i g_i,$$

donde cada  $g_i$  es suave, y  $g_i(0) = \left. \frac{\partial f}{\partial x_i} \right|_0$ .

---

<sup>12</sup>Este abierto es tan pequeño como para poder caracterizar la función alrededor de un punto crítico

**Teorema 3.5.1 Teorema de Morse.** *Si  $u$  es un punto crítico no degenerado de la función suave  $f$ ,  $U$  un abierto tal que  $u \in U$  y  $f : \mathfrak{R}^n \rightarrow \mathfrak{R}$ , entonces existe un sistema local de coordenadas  $(y_1, \dots, y_n)$  en el conjunto abierto  $U$ , con  $y_i(u) = 0$  para toda  $i$  tal que  $f = f(u) - y_1^2 - \dots - y_l^2 + y_{l+1}^2 + \dots + y_n^2$  para todo  $u \in U$ .*

La prueba de este teorema es comparable con la diagonalización de formas cuadráticas. Una función de la forma  $z_1^2 + z_2^2 + \dots + z_{n-l}^2 - z_{n-l+1}^2 - \dots - z_n^2$  es llamada  $l$ -silla de Morse.

El Lema de Morse implica que los puntos críticos no degenerados son puntos aislados<sup>13</sup> y que todo punto crítico no degenerado puede ser transformado por un difeomorfismo<sup>14</sup> a una  $l$ -silla de Morse, para algún  $l$ ; cuando  $l = n$  tenemos un máximo, cuando  $l = 0$  tenemos un mínimo.

Un ejemplo simple de un cambio súbito en las características topológicas de una función es el que sucede en un polinomio de la forma  $p(x) = x_1^3 + x_1x_2 + x_3$ . Al fijar una variable  $x_2 = \alpha$ , un punto  $(x_1, \alpha, x_3)$  está en el conjunto algebraico<sup>15</sup>  $S$ , si:

$$x_1^3 + \alpha x_1 + x_3 = 0 \tag{3.87}$$

$$x_3 = -x_1^3 - \alpha x_1 \tag{3.88}$$

Podemos poner a  $(x_1, x_3)$  como un sistema de coordenadas en el plano  $x_2 = \alpha$ , si proyectamos el plano  $(x_1, x_3)$  de acuerdo a la función  $(x_1, \alpha, x_3) \rightarrow (x_1, x_3)$ . Para cada valor de  $\alpha$ , la ecuación 3.88 define una curva en el espacio  $(x_1, x_3)$ . Como se observa en la Figura 3.4 el cambio en el parámetro  $\alpha$  modifica el tipo y número de puntos críticos: en la Figura 3.4(a) existen un máximo y un mínimo de la función 3.88; cuando  $\alpha = 0$  estos puntos críticos se colapsan en un punto de inflexión, un punto crítico degenerado que desaparece cuando  $\alpha > 0$ , Figura 3.4(c).

La Figura 3.4(b) es identificada como un punto catástrofe en el espacio de configuración definido las variables  $x_1, x_3$  y por el parámetro  $\alpha$ . La razón de este nombre es que un incremento o disminución pequeño en  $\alpha$  produce un cambio súbito en el número y tipo de puntos críticos que muestra la función 3.88.

---

<sup>13</sup>Un punto  $p \in M$  es un punto crítico aislado de una función  $f$  si existe una vecindad  $U$  de  $p$  en  $M$  para la que ningun punto es crítico.

<sup>14</sup>Un difeomorfismo es un homeomorfismo identificado con una función biunívoca y diferenciable en ambos sentidos.

<sup>15</sup>Un conjunto algebraico en  $\mathfrak{R}^n$  es el conjunto de puntos  $\{x \in \mathfrak{R}^n | p_1(x) = p_2(x) = \dots = p_k(x) = 0\}$  donde  $p_1, \dots, p_k$  son polinomios en  $x_1, \dots, x_n$ . Como ejemplo, tenemos a la esfera de radio uno,  $S^{n-1} = \{x \in \mathfrak{R}^n | x_1^2 + \dots + x_n^2 - 1 = 0\}$ .

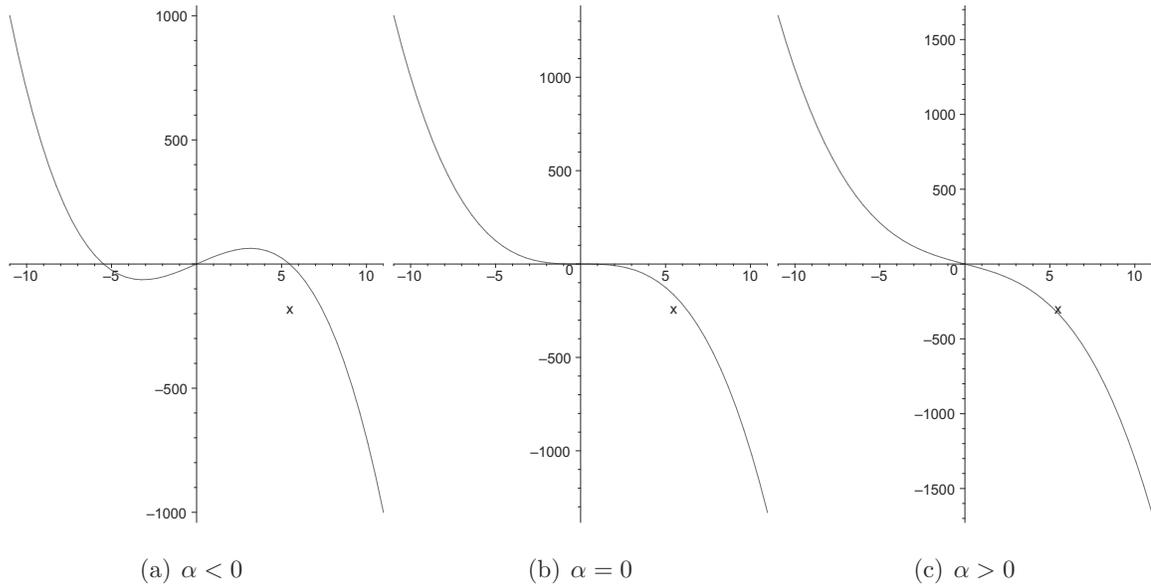


Figura 3.4: Gráfica de  $x_3 = -x_1^3 - \alpha x_1$  para  $\alpha < 0$  (a),  $\alpha = 0$  (b) y  $\alpha > 0$  (c).

El estudio de las catástrofes es propuesto mediante el análisis de formas cuadráticas, con las que se estudian las características de los puntos críticos y por polinomios que definen variedades diferenciales<sup>16</sup>, en las que son fácilmente comprendidas las transformaciones de los puntos críticos de una función.

### La transversalidad.

Otro de los aspectos importantes en la teoría de catástrofes es la transversalidad. Los cambios súbitos en un sistema se pueden ver reflejados en la manera en que algunos de sus elementos están relacionados entre sí. Por ejemplo la forma en la que una trayectoria de enlace se intersecta con una superficie interatómica es útil para definir la estabilidad estructural de un sistema. Tales elementos de un sistema cumplen con las característica de una variedad diferencial.

Dos variedades diferenciales,  $\mathbf{U}$  y  $\mathbf{V}$ , pertenecientes a  $\mathfrak{R}^n$  son transversas si no se intersectan o si se encuentran uno al otro en una variedad cuya dimensión es la más pequeña posible y la suma de sus dimensiones es mayor o igual a la dimensión de  $\mathfrak{R}^n$ . Si la dimensión de  $\mathbf{U}$  es  $s$  y la de  $\mathbf{V}$  es  $t$ , entonces su dimensión mínima es:

<sup>16</sup>Una variedad diferencial es un espacio topológico [72, 77] localmente euclideano, en donde alrededor de cada punto existe una bola abierta que es equivalente a una bola abierta en  $\mathfrak{R}^n$ . Por ello, podemos establecer un homeomorfismo con el espacio topológico a  $\mathfrak{R}^n$  en donde definimos un sistema de coordenadas local.

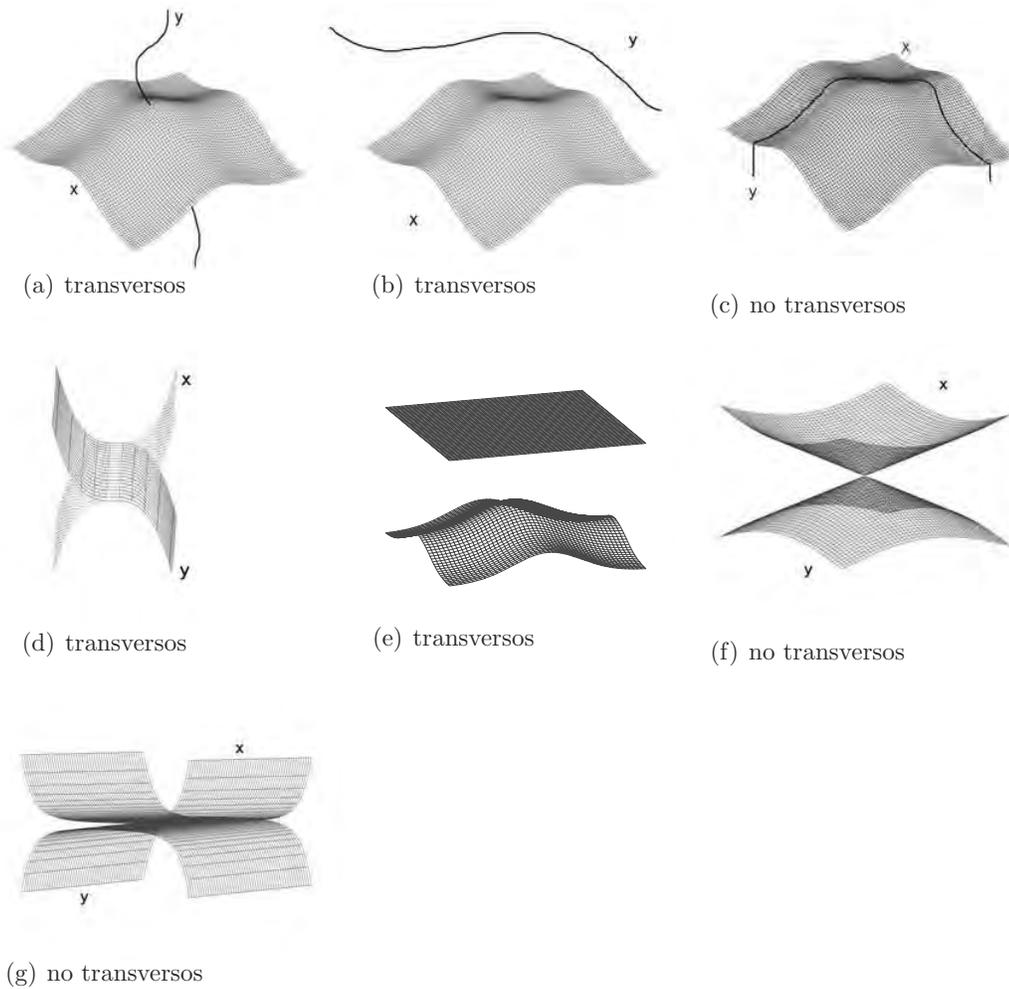


Figura 3.5: Ejemplos de intersecciones de variedades diferenciales y su condición de transversalidad.

$$\max(0, s + t - n) \quad (3.89)$$

Por ejemplo dos planos en  $\mathbb{R}^3$  son transversos si se encuentran en una línea o si no coinciden, Figuras 3.5 (d) y 3.5 (e), respectivamente.

$$\max(0, 2 + 2 - 3) = 1 \quad (3.90)$$

A diferencia de los planos que se intersectan en un punto o cuya intersección es una superficie, Figuras 3.5 (f) y 3.5 (g), respectivamente.

Un cambio de tipo catástrofe en un sistema dinámico se puede deber a la condición de transversalidad de dos de las subvariedades que lo componen. Para el caso de una línea y una superficie

en  $\mathfrak{R}^3$ , 3.5 (a), (b) y (c), tenemos que la mínima dimensión para la intersección es cero, intersección en un punto, y la suma de sus dimensiones es mayor que 3. Por lo que (a) y (b) son transversas mientras que (c) no lo es porque la dimensión de la intersección que se presenta es uno.

La transversalidad es importante en la descripción del cambio estructural en una reacción química descrita mediante la TCAEM ya que las migraciones de átomos en una molécula, como isomerizaciones y tautomerías, frecuentemente pasan por estructuras que cuentan con subvariedades diferenciales del sistema dinámico de  $\rho(r)$  no transversas en la evolución de su estructura dada por la topología de la densidad electrónica.

Existen tres catástrofes importantes para el estudio del cambio estructural en la TCAEM. A continuación se dan sus características generales. La discusión se centra principalmente en la interpretación geométrica.

Una catástrofe de una familia de parámetros  $a$  y  $b$  está definida por un polinomio,  $V_{ab}$ , el cual se nombra como potencial. La variedad de la catástrofe,  $M$ , de una familia de un sólo parámetro es el subconjunto de todos los puntos críticos de los potenciales  $V_c$ . Y el mapa de la catástrofe  $\chi$  es la proyección de  $M$  en el espacio de los parámetros que definen la familia de funciones.

### Catástrofe de pliegue

La forma general de la catástrofe es:

$$V_a(x) = \frac{1}{3}x^3 + ax \quad (3.91)$$

en donde  $a$  es el parámetro que provoca el cambio de tipo catástrofe en  $V_a(x)$ .

La variedad de la catástrofe,  $M$ , en este caso está dada por las soluciones de la ecuación

$$0 = \frac{d}{dx}V_a(x) = x^2 + a \quad (3.92)$$

y ésta es la parábola  $a = -x^2$ , Figura 3.6, y el conjunto de bifurcación es un sólo punto, llamado punto de pliegue en  $a = 0$ . Para  $a < 0$ ,  $V_a$  tiene dos puntos críticos, un máximo y un mínimo. Los cuales se van aproximando hasta fusionarse en el punto de pliegue. Si  $a > 0$  no existen puntos críticos.

En la TCAEM esta catástrofe sucede en un mecanismo de cambio estructural de bifurcación, generalmente al romper un anillo, como resultado de la aniquilación de un punto crítico de enlace y uno de anillo, Figura 3.7, en donde el parámetro  $a$  es el ángulo B-B-A. En dicha Figura, la

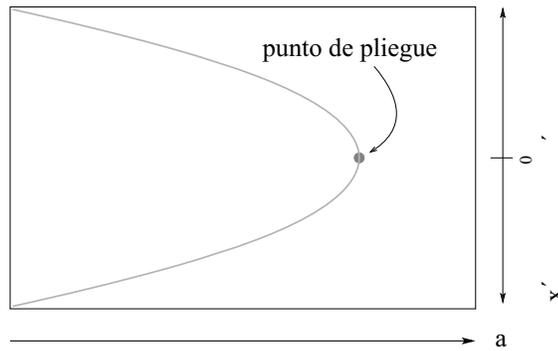


Figura 3.6: Mapa de la catástrofe de pliegue

estructura (a) tiene un punto crítico de enlace en la trayectoria **A–B** y un punto crítico de anillo. Esta configuración del sistema se encuentra del lado izquierdo del mapa de la catástrofe de pliegue, Figura 3.6; mientras que en la estructura de la Figura 3.7 (c) han desaparecido dos puntos críticos. Esta configuración del sistema se encuentra del lado derecho del mapa de la catástrofe. El punto crítico degenerado que se presenta en la fusión de un pce y un pca, mostrado como un punto de dos colores en la Figura 3.7 (b), es el punto de pliegue que aparece en el centro del mapa catástrofe.

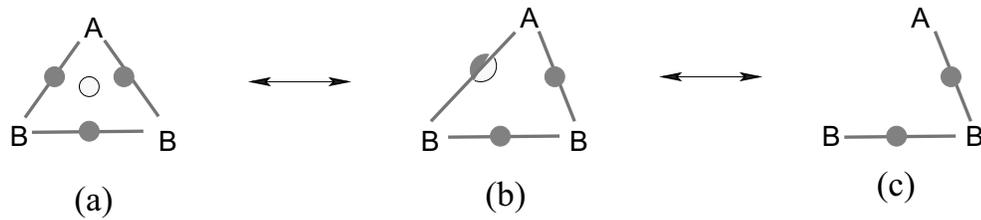


Figura 3.7: Mecanismo de bifurcación para la ruptura de un anillo en TCAEM.

### Catástrofe de cúspide

La forma general de esta catástrofe es:

$$V_{ab}(x) = \frac{1}{4}x^4 + \frac{1}{2}ax^2 + bx \quad (3.93)$$

La variedad de la catástrofe está dada por las raíces de:

$$0 = \frac{d}{dx}V_{ab}(x) = x^3 + ax + b \quad (3.94)$$

El mapa de la catástrofe se puede ver como la superficie generada por  $b = -x^3 - ax$  mostrada en la Figura 3.8. En el espacio de los parámetros es representada por la Figura 3.9 (a). En ella se observan dos líneas que se aproximan a un punto, el cual es llamado punto de cúspide. Las líneas separan la evolución de un sistema en dos posibles configuraciones estables mediante una catástrofe de pliegue. El punto de cúspide es la transición de la estructura estable mostrada en la Figura 3.7 (a) a la estructura de la Figura 3.9 (b), mediante una fusión de tres puntos críticos. Los puntos que se fusionan son el amarillo y dos rojos, mostrados en la estructura de la Figura 3.7 (a), al aumentar la distancia de **A** a la trayectoria **B–B**, representada por el parámetro  $a$  de la catástrofe. El resultado de la fusión es la estructura de la Figura 3.9 (b).

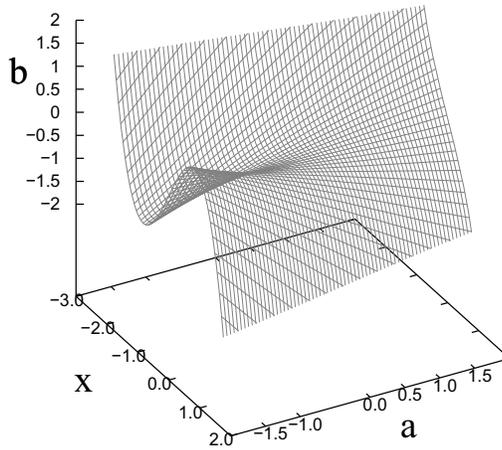


Figura 3.8: Mapa de la catástrofe de cúspide

La Figura 3.9 (b) se relaciona con el mecanismo de inestabilidad estructural de conflicto en la TCAEM para un sistema de tres átomos, en donde el parámetro  $b$  es el ángulo **B–B–A**. Cualquier cambio en el ángulo  $b$  hace que la trayectoria que se origina en **A** termine en algún **B**, como se muestra en la Figura 3.7 (c), modificando la manera en la que los puntos críticos se conectan. En la estructura de la Figura 3.9 (b) las subvariedades no transversas son la trayectoria de enlace que conecta el átomo **A** con el punto crítico de enlace de la trayectoria **B–B** y la superficie interatómica de los átomos **B**, similar al caso (c) de la Figura 3.5. Estas variedades son no transversas ya que la dimensión de intersección mínima de una superficie y una línea es cero, y la intersección entre

la trayectoria de enlace **A**–(**B**–**B**) y la superficie de interatómica de **B** tiene dimensión uno.

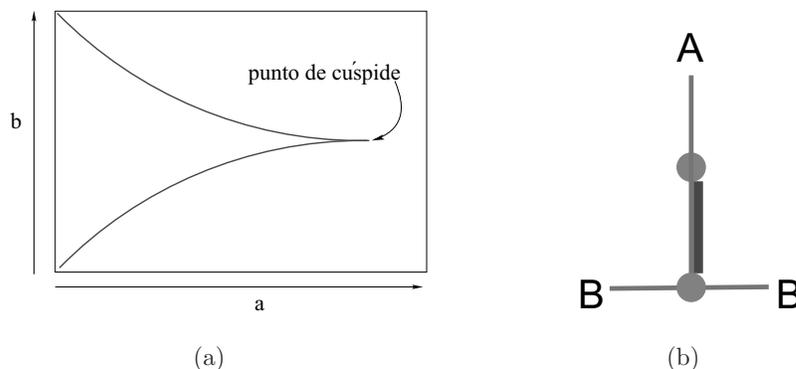


Figura 3.9: (a) El conjunto de bifurcación de la catástrofe de cúspide en el espacio de los parámetros  $a$  y  $b$ . El punto en donde terminan las dos líneas es el punto de cúspide, relacionado con el cambio estructural de conflicto mostrado en (b). La trayectoria de enlace **A**–(**B**–**B**) es no transversa a la superficie interatómica de **B**, el subespacio de la intersección de estas variedades se muestra en azul. Este es el caso (c) de la figura 3.5. El parámetro  $a$  es la distancia de **A** al enlace **B**–**B**, y  $b$  es el ángulo **B**–**B**–**A**.

### Catástrofe umbílica elíptica

Esta catástrofe incluye a las dos anteriores, además es la que se utiliza en la TCAEM para representar los dos tipos de cambio estructural que se dan en una reacción química: El conflicto y la bifurcación. La forma general para esta catástrofe es:

$$V_{abc}(x, y) = x^3 - 3xy^2 + a(x^2 + y^2) + bx + cy \quad (3.95)$$

La variedad de la catástrofe  $M$  esta dada por el par de ecuaciones

$$0 = \frac{\partial}{\partial x} V_{abc}(x, y) = 3x^2 - 3y^2 + 2ax + b \quad (3.96)$$

$$0 = \frac{\partial}{\partial y} V_{abc}(x, y) = -6xy + 2ay + c \quad (3.97)$$

Al analizar los términos cuadráticos de las ecuaciones 3.96 y 3.97 y realizar transformaciones de coordenadas, se puede mostrar que obtenemos un objeto geométrico, en el espacio de los parámetros, que representa al conjunto de puntos críticos de la ecuación 3.95, Figura 3.10. Este objeto

geométrico lo podemos ver como una hipocicloide de tres cúspides que crece parabólicamente, en donde los puntos de la catástrofe de cúspide son parábolas congruentes<sup>17</sup>, y el conjunto de los puntos críticos de pliegue están en las caras.

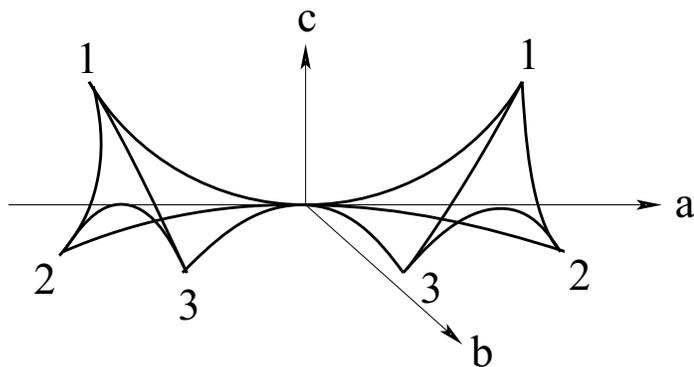


Figura 3.10: Catástrofe umbílica elíptica.

Esta catástrofe es extremadamente importante en la TCAEM ya que es posible representar todos los cambios estructurales que sufre una molécula mediante la variedad catástrofe proyectada en el espacio de los parámetros que se muestra en la Figura 3.10. En dicha figura los parámetros  $a$ ,  $b$  y  $c$  representan coordenadas en la molécula, como distancias de enlace, ángulos entre átomos, etc.

Como corolario del teorema de la estabilidad estructural de los campos vectoriales gradientes establecido por Palis y Smale [79], se establece que hay sólo dos tipos de puntos catástrofes posibles: a) Al menos un punto crítico degenerado, como es visualizado en la catástrofe de pliegue. b) Una intersección no transversal entre las variedades estables<sup>18</sup> e inestables<sup>19</sup> de un par de puntos críticos, representada en la catástrofe de cúspide. Cuando un sistema dinámico gradiente de  $\rho(r)$  tiene una configuración en el espacio de los parámetros de la catástrofe tal que se encuentra dentro del objeto geomético de la Figura 3.10, el sistema es estable y tiene un máximo y un mínimo en la dirección de cada parámetro ( $a, b$  y  $c$ ). Cuando la configuración se mueve en dirección de alguno de los vértices de la catástrofe, puntos 1, 2 y 3 de la Figura 3.10, el sistema eventualmente atravesará por un punto de cúspide. En ese punto existen al menos dos variedades no transversales

<sup>17</sup>Estas parábolas forman las cúspides de las hipocicloides

<sup>18</sup>Una variedad estable de un punto crítico  $r_c$ , con rango  $\omega$  y firma  $\sigma$ , es la variedad de dimensión  $(\frac{1}{2})(\omega - \sigma)$  generada por los eigenvectores de la matriz Hessiana en  $r_c$ , asociados con sus eigenvalores negativos.

<sup>19</sup>Una variedad inestable de un punto crítico  $r_c$ , con rango  $\omega$  y firma  $\sigma$ , es la variedad de dimensión  $(\frac{1}{2})(\omega + \sigma)$  generada por los eigenvectores asociados con los eigenvalores positivos de la Hessiana.

y la gráfica molecular de esta configuración es conocida en la TCAEM como estructura de conflicto, Figura 3.9 (b). Si por otro lado se mueve en dirección de alguno de las caras de la Figura 3.10, el sistema atravesará por un punto crítico degenerado que es un punto de bifurcación. Estos cambios estructurales han sido explicados adecuadamente de manera nemotécnica por Bader [68] mediante la Figura 3.11.

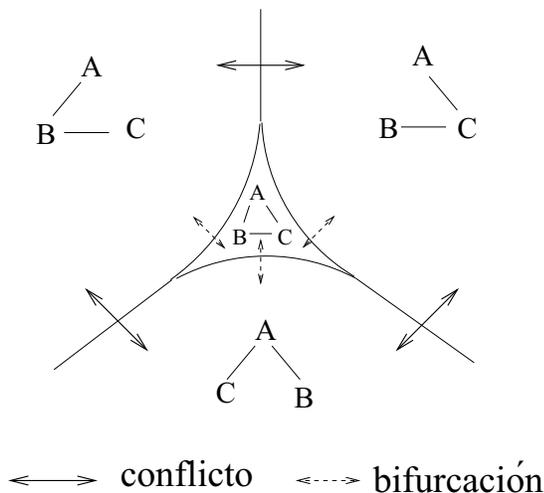


Figura 3.11: Nemotecnia de la catástrofe umbílica elíptica.

### 3.6. Deslocalización electrónica

El concepto de deslocalización electrónica, DE, es utilizado en la descripción de una gran variedad de sistemas químicos. Como en el caso de la aromaticidad, no existe una definición única de la DE. Desde el punto de vista del modelo de los orbitales moleculares un sistema tiene enlaces deslocalizados, y por lo tanto electrones deslocalizados, cuando presentan uno o más orbitales de enlace que no están restringidos a dos átomos y éstos se encuentran en tres o más. Por ejemplo, en el benceno tenemos que los carbonos se enlazan entre si y con los hidrógenos mediante orbitales de tipo  $sp^2$ . Además, cada carbono tiene un electrón en un orbital  $p$  que puede traslaparse con los orbitales  $p$  de los demás carbonos. Dicho traslape genera seis orbitales, tres de ellos son de tipo enlazante y están esparcidos en los seis carbonos, [6] a estos orbitales se les llama orbitales de tipo  $\pi$ . Se dice que los electrones deslocalizados del anillo aromático del benceno son los responsables de su estabilización, con respecto al 1,3,5-hexatrieno. Además, se afirma que los electrones deslocalizados en el anillo aromático son los responsables del ataque

de un electrófilo y, que después de la adición de una especie deficiente de electrones, el catión resultante se estabiliza mediante la conjugación de pares electrónicos deslocalizados, la cual es representada por las estructuras resonantes de Lewis mostradas en la Figura 3.12.

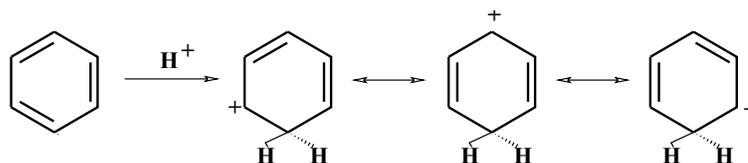


Figura 3.12: Estructuras resonantes de Lewis del benceno protonado.

El modelo de Lewis describe la distribución electrónica de una molécula en término de pares de electrones que están localizados en partes específicas de la molécula. La formación de pares electrónicos ( $\alpha, \beta$ ) es una consecuencia del principio de exclusión de Pauli, por ello la densidad de pares es antisimétrica con respecto al cambio de coordenadas espaciales y de espín de cualquier par de electrones. La exclusión de un fermión por otro del mismo espín es conocida como correlación de Fermi y se calcula mediante la densidad de pares, [49]

La densidad de pares,  $\rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ , determina la probabilidad de encontrar simultáneamente a un electron en  $\mathbf{r}_1$  y otro en  $\mathbf{r}_2$ , y está definida por la integral de la función de onda en todas las variables excepto en  $\mathbf{r}_1$  y  $\mathbf{r}_2$ ,

$$\rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = N(N-1) \int \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \Psi^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) d\mathbf{r}_3, \dots, d\mathbf{r}_N \quad (3.98)$$

La densidad electrónica,  $\rho(\mathbf{r})$ , está dada por la integral de la densidad de pares sobre la variable  $\mathbf{r}_2$ , y la integral de  $\rho(\mathbf{r})$  sobre  $\mathbf{r}_1$  es el número de electrones del sistema,

$$\rho(r) = \frac{1}{N-1} \int \rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2 \quad ; \quad \int \rho(r) d\mathbf{r}_1 = N \quad (3.99)$$

Adicionalmente la doble integración de  $\rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  sobre  $\mathbf{r}_1$  y  $\mathbf{r}_2$  lleva a

$$\int \int \rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 = N(N-1) = N^2 - N \quad (3.100)$$

La densidad de pares se puede separar como una suma de las contribuciones del mismo espín y las de espín distinto,

$$\rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \rho_2^{\alpha, \alpha}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) + \rho_2^{\beta, \beta}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) + \rho_2^{\alpha, \beta}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) + \rho_2^{\beta, \alpha}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \quad (3.101)$$

Cada componente determina la probabilidad de encontrar simultáneamente a un electrón en un elemento del espacio  $\mathbf{r}_1$  y otro en  $\mathbf{r}_2$ , con una configuración determinada de espín ( $\alpha\alpha$ ,  $\alpha\beta$ ,  $\beta\alpha$ ,  $\beta\beta$ ).

La densidad de pares puede ser escrita como dos contribuciones, una de probabilidades independientes de encontrar a un electrón en  $\mathbf{r}_1$  y el otro en  $\mathbf{r}_2$ , y un término que incluye una función de correlación,

$$\rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \sum_{n,m=1}^2 \rho(\mathbf{r}_1)^{\gamma_n} \rho(\mathbf{r}_2)^{\gamma_m} [1 + f(r_1, r_2)^{\gamma_n, \gamma_m}] \quad , \quad (3.102)$$

en donde la  $\gamma$  es el estado de espín, en particular  $\gamma_1 = \alpha$  es el estado de espín  $\frac{1}{2}$  y  $\gamma_2 = \beta$  el  $-\frac{1}{2}$ .

Utilizando la eq. 3.100 se tiene que

$$\begin{aligned} \int \int \rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 &= \sum_{n,m=1}^2 \int \int \rho(\mathbf{r}_1)^{\gamma_n} \rho(\mathbf{r}_2)^{\gamma_m} [1 + f(r_1, r_2)^{\gamma_n, \gamma_m}] d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \\ &= \sum_{n,m=1}^2 \left( \int \rho(\mathbf{r}_1)^{\gamma_n} d\mathbf{r}_1 \int \rho(\mathbf{r}_2)^{\gamma_m} d\mathbf{r}_2 + \right. \\ &\quad \left. \int \int \rho(\mathbf{r}_1)^{\gamma_n} \rho(\mathbf{r}_2)^{\gamma_m} f(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)^{\gamma_n, \gamma_m} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \right) \quad , \quad (3.103) \end{aligned}$$

en donde los términos cruzados de la parte correlacionada integran a cero, [49]

$$\int \int \rho(\mathbf{r}_1)^\alpha \rho(\mathbf{r}_2)^\beta f(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)^{\alpha, \beta} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 = 0 \quad (3.104)$$

Por ello, sólo la correlación de espines iguales contribuye al último término de la ecuación anterior. Además, de la ecuación 3.100 tenemos que el término de la correlación de espines iguales integra a  $-N_{\gamma_i}$ . Esto se interpreta en la TCAEM como la exclusión de la densidad de  $N_{\gamma_i}$  electrones de un espín determinado por los  $N_{\gamma_i}$  electrones del mismo espín que están presentes. Una propiedad importante de la integración del agujero de correlación, el cual está definido por  $h_c^{\gamma_i, \gamma_i}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \rho(\mathbf{r}_1)^{\gamma_i} f(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)^{\gamma_i, \gamma_i}$ , es

$$\int \int \rho(\mathbf{r}_1)^{\gamma_i} \rho(\mathbf{r}_2)^{\gamma_i} f(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)^{\gamma_i, \gamma_i} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 = \int \int \rho(\mathbf{r}_2)^{\gamma_i} h_c^{\gamma_i, \gamma_i}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 = -N_{\gamma_i} \quad . \quad (3.105)$$

El agujero de correlación está definido en términos de la densidad de pares como

$$h_c(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)^{\gamma_i, \gamma_i} = \frac{\rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)^{\gamma_i, \gamma_i}}{\rho(\mathbf{r}_2)^{\gamma_i}} - \rho(\mathbf{r}_1)^{\gamma_i} \quad , \quad (3.106)$$

el cual es la diferencia entre la probabilidad de encontrar a un electrón en  $r_1$ , con un espín determinado, donde el otro está en  $r_2$  con el mismo espín, menos la misma probabilidad en ausencia del segundo electrón. Por ello el resultado de integrar el agujero de correlación es interpretada como la densidad que excluye un electrón de un espín determinado en el espacio,

$$\int \int h_c^{\gamma_i, \gamma_i}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 = -1 \quad . \quad (3.107)$$

La TCAEM presenta una manera de cuantificar la deslocalización electrónica mediante la integración de la densidad de pares en las cuencas atómicas definidas por las separatrices del campo vectorial gradiente de la densidad electrónica. Si aplicamos el esquema de partición de la densidad de TCAEM tenemos que la integración de la función de correlación en dos cuencas atómicas,  $\Omega$  y  $\Omega'$  para un espín  $\gamma_i$ , tiene la forma:

$$\begin{aligned} \int \int_{\Omega \cup \Omega'} \rho(\mathbf{r}_2)^{\gamma_i} h_c(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)^{\gamma_i, \gamma_i} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 &= \int_{\Omega} \int_{\Omega} \rho(\mathbf{r}_2)^{\gamma_i} h_c(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)^{\gamma_i, \gamma_i} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + \\ &\int_{\Omega'} \int_{\Omega'} \rho(\mathbf{r}_2)^{\gamma_i} h_c(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)^{\gamma_i, \gamma_i} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + \\ &\int_{\Omega} \int_{\Omega'} \rho(\mathbf{r}_2)^{\gamma_i} h_c(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)^{\gamma_i, \gamma_i} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + \\ &\int_{\Omega'} \int_{\Omega} \rho(\mathbf{r}_2)^{\gamma_i} h_c(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)^{\gamma_i, \gamma_i} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \end{aligned} \quad (3.108)$$

Al primer y segundo término se les denomina  $F(\Omega, \Omega)^{\gamma_i}$  y  $F(\Omega', \Omega')^{\gamma_i}$  respectivamente, al tercer y cuarto  $F(\Omega, \Omega')^{\gamma_i}$  y  $F(\Omega', \Omega)^{\gamma_i}$ . Se cumple que:  $F(\Omega, \Omega')^{\gamma_i} = F(\Omega', \Omega)^{\gamma_i}$ ,  $F(\Omega, \Omega) = \sum_i F(\Omega, \Omega)^{\gamma_i}$  y  $F(\Omega, \Omega') = \sum_i F(\Omega, \Omega')^{\gamma_i}$ .

En el caso límite en el que los electrones pertenecientes al átomo  $\Omega$  estén totalmente localizados en su cuenco, el primer término de la ecuación 3.108 es menos la población electrónica de espines  $\gamma_i$  del átomo  $\Omega$ ,  $-N(\Omega)_{\gamma_i}$ , lo mismo aplica para el átomo  $\Omega'$ . De acuerdo a esto, Bader y colaboradores [68] definieron el índice de localización electrónica como:

$$\lambda(\Omega) = \sum_{i=1}^2 \int_{\Omega} \int_{\Omega} \rho(\mathbf{r}_2)^{\gamma_i} h_c(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)^{\gamma_i, \gamma_i} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (3.109)$$

Para el caso en el que no toda la densidad electrónica esté localizada en las cuencas atómicas, el tercer y cuarto término cuantifican los electrones que no están localizados en las cuencas  $\Omega$  y  $\Omega'$

y que no aparecen en el primer y segundo términos, por lo tanto esta densidad está deslocalizada. El índice de deslocalización electrónica esta definido como:

$$\delta(\Omega, \Omega') = 2 \sum_{i=1}^2 \int_{\Omega} \int_{\Omega'} \rho(\mathbf{r}_2)^{\gamma_i} h_c(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)^{\gamma_i, \gamma_i} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (3.110)$$

La densidad de pares aproximada de una función de onda monodeterminantal es expresada en términos de espín orbitales  $\phi_i$  como:

$$\rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{2} \sum_i \sum_j [\phi_i^*(\mathbf{r}_1) \phi_i(\mathbf{r}_1) \phi_j^*(\mathbf{r}_2) \phi_j(\mathbf{r}_2) - \phi_i^*(\mathbf{r}_1) \phi_i(\mathbf{r}_2) \phi_j^*(\mathbf{r}_2) \phi_j(\mathbf{r}_1)] \quad (3.111)$$

y el agujero de correlación para un espín  $\alpha$  tiene la forma orbital

$$h_c^{\alpha, \alpha}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{\sum_i \sum_j \phi_i^*(\mathbf{r}_1) \phi_i(\mathbf{r}_2) \phi_j^*(\mathbf{r}_2) \phi_j(\mathbf{r}_1)}{\rho^{\alpha}(\mathbf{r}_2)} \quad (3.112)$$

Las cantidades de la integral de la función de correlación son

$$F(\Omega, \Omega) = - \int_{\Omega} \int_{\Omega} \sum_i \sum_j \phi_i^*(\mathbf{r}_1) \phi_i(\mathbf{r}_2) \phi_j^*(\mathbf{r}_2) \phi_j(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (3.113)$$

$$= - \sum_{i,j}^N S_{ij}^2(\Omega) \quad , \quad (3.114)$$

$$2F(\Omega', \Omega) = -2 \int_{\Omega} \int_{\Omega'} \sum_i \sum_j \phi_i^*(\mathbf{r}_1) \phi_i(\mathbf{r}_2) \phi_j^*(\mathbf{r}_2) \phi_j(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (3.115)$$

$$= -2 \sum_{i,j}^N S_{ij}(\Omega) S_{ij}(\Omega') \quad , \quad (3.116)$$

en donde  $S_{ij}(\Omega)$  son las integrales de traslape de los orbitales  $i$  y  $j$  en el cuenco atómico ( $\Omega$ ).

Las funciones de onda expresadas en espín orbitales pueden ser modificadas mediante transformaciones unitarias en un conjunto de orbitales moleculares naturales,  $\eta_i$ , y sus números de ocupación,  $n_i$ . La forma de la densidad electrónica de tal transformación es: [80]

$$\rho(\mathbf{r}_1) = \sum_l n_l \eta_l(\mathbf{r}_1)^* \eta_l(\mathbf{r}_1) = \sum_l n_l^{1/2} n_l^{1/2} \eta_l(\mathbf{r}_1)^* \eta_l(\mathbf{r}_1) \quad (3.117)$$

Es posible aproximar a la densidad con orbitales no ortogonales,

$$\rho(\mathbf{r}_1) = \sum_l \sum_m n_l^{1/2} n_m^{1/2} \eta_l(\mathbf{r}_1)^* \eta_m(\mathbf{r}_1) \quad (3.118)$$

en donde  $n_l$  y  $n_m$  son los números de ocupación de los orbitales naturales  $\eta_l$  y  $\eta_m$ , respectivamente.

El agujero de correlación en términos de orbitales naturales es

$$h_c(r_1, r_2) = \frac{\sum_l \sum_m n_l^{1/2} n_m^{1/2} \{\eta_l(\mathbf{r}_1)^* \eta_l(\mathbf{r}_2) \eta_m(\mathbf{r}_2)^* \eta_m(\mathbf{r}_1)\}}{\rho(\mathbf{r}_2)} \quad (3.119)$$

Con ello, los índices de localización y deslocalización quedan expresados en términos de orbitales naturales mediante las siguientes ecuaciones. [80]

$$F(\Omega, \Omega) = - \sum_{l,m} n_l^{1/2} n_m^{1/2} S_{lm}^2(\Omega) \quad , \quad (3.120)$$

$$2F(\Omega', \Omega) = -2 \sum_{l,m} n_l^{1/2} n_m^{1/2} S_{lm}(\Omega) S_{lm}(\Omega') \quad , \quad (3.121)$$

$$\lambda(\Omega) = |F(\Omega, \Omega)| \quad , \quad (3.122)$$

$$\delta(\Omega, \Omega') = |2F(\Omega', \Omega)| \quad . \quad (3.123)$$

Los orbitales naturales de las funciones de onda multiconfiguracionales y perturbadas permiten calcular los índices de localización y deslocalización electrónica con las ecuaciones 3.120 y 3.121. Usualmente los índices descritos son reportados como el valor absoluto de las cantidades 3.120 y 3.121 y se interpretan como:  $\lambda(\Omega)$  es la cantidad de electrones localizados en la cuenca atómica  $\Omega$  y  $\delta(\Omega, \Omega')$  es la cantidad de electrones compartidos entre las cuencas atómicas  $\Omega$  y  $\Omega'$ .

Por otro lado, los índices de deslocalización electrónica han sido relacionados con las constantes de acoplamiento indirectas en otros estudios teóricos. [81, 82] La contribución del contacto de Fermi puede ser relacionada con el índice de deslocalización electrónica, como lo hicieron Matta *et. al* en su estudio del acoplamiento espín-espín. [81] En ese estudio se reporta el dominio del contacto de Fermi en las  $J_{H,H}$ , ya que las demás contribuciones se anulan entre si. Además, se observa que las constantes de acoplamiento se correlacionan linealmente con el índice de deslocalización electrónica, como se muestra en la Figura 3.13. De acuerdo a esto, proponen una relación entre las ecuaciones 3.58 y 3.59 mediante la identificación de la parte del contacto de Fermi dependiente de la  $\rho(r)$  próxima a los núcleos  $N$  y  $N'$  con las integrales de traslape de los orbitales  $i$  y  $j$  en las cuencas  $\Omega$  y  $\Omega'$  de la ecuación 3.115. En el presente trabajo se extendió tal correlación a las constantes de acoplamiento carbono hidrógeno,  $J_{CH}$ .

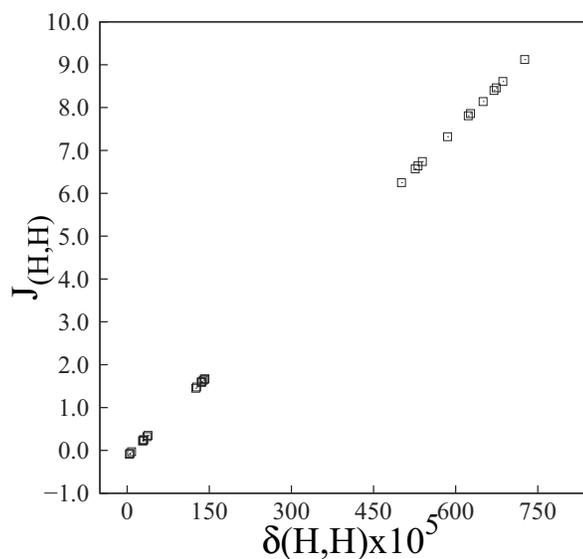


Figura 3.13: Gráfico de  $\delta(H,H)$  contra  $J_{H,H}$  teórica para los hidrógenos de las moléculas de benceno, naftaleno, antraceno, fenantreno y criseno. Datos obtenidos de la referencia [81].

El estudio de la evolución de la topología de la densidad electrónica es utilizado en este trabajo para caracterizar la naturaleza de los cambios químicos en las migraciones protónicas intramoleculares y eliminaciones. También se utilizan los descriptores químicos de  $\rho(r)$  como la deslocalización electrónica para conectar los resultados teóricos con los experimentales y con los modelos químicos tradicionales.

# Capítulo 4

## Resultados. Ión Bencenio

### 4.1. Detalles computacionales

Los cálculos de las estructuras estables, estados de transición, sillars de orden superior, coordenada intrínseca de reacción y disociaciones con restricciones de simetría se realizaron en el programa Gamess [83] al nivel de teoría CASSCF(6/6), el cual comprende seis electrones activos en seis orbitales activos. Para realizar las eliminaciones de H y H<sub>2</sub> a partir del bencenio, fue necesario realizar optimizaciones restringidas, en donde se fijó la distancia entre el grupo saliente y el carbono correspondiente y se optimizó el resto de la molécula. Debido a problemas de convergencia a lo largo del cálculo las disociaciones, se evaluó la Hessiana en cada punto del perfil energético. Las correcciones a la energía en el formalismo de la teoría de perturbaciones, MRMP2, fueron realizadas con el programa Gamess con el esquema de Hirao y Nakano. [83, 53, 55, 54, 56, 57].

El cálculo de las gráficas moleculares se realizó con el programa AIM2000 [84], las propiedades atómicas e índices de localización y deslocalización se obtuvieron con el programa AIMALL [85]. Las constantes de acoplamiento indirectas C-H se calcularon con el software Dalton [86]. Las isosuperficies de la densidad electrónica se calcularon con el programa Viewdens [87], basado en OpenDx. [88]. El modelado de orbitales moleculares se realizó con el programa Molekel [89].

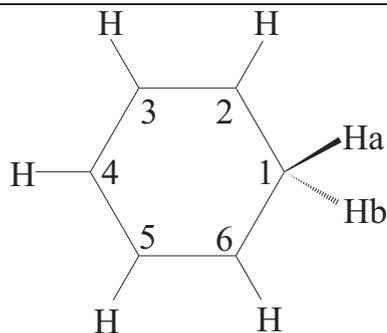
### 4.2. Superficie de Energía Potencial del Ión Bencenio

La optimización CASSCF(6/6) del cation bencenio originó una estructura axial que pertenece al grupo puntual C<sub>2v</sub>. Este hecho que es congruente con la asignación de esta geometría al bencenio

por Olah *et. al.* [7, 8, 9] en ese estudio experimental de RMN,  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ , analizó la dependencia de las señales de la RMN con la temperatura con un modelo que ajusta datos teórico experimentales a la ecuación de Arrhenius. Además coincide con las asignaciones de simetría de estudios teórico-experimentales de infrarrojo [15, 24] en fase gas y con otros estudios teóricos [27]. Los parámetros geométricos de la tabla 4.1 comparan algunas distancias y ángulos calculados con resultados experimentales de cristales de bencenio con carboranos como contraiones [32]. El resultado teórico es cercano al experimental, los datos experimentales presentan distancias menores por el efecto de bulto en el cristal.

Tabla 4.1: Algunos parámetros geométricos del bencenio. Las distancias y los ángulos están dadas en Å y grados, respectivamente. Los átomos se han etiquetado como se muestra en el esquema de la parte inferior de la tabla.

	MCSCF	Experimental (referencia [32])
C1-C2, C1-C6	1.473	1.381, 1.391
C1-Ha	1.096	–
C2-C3, C5-C6	1.366	1.345
C3-C4, C4-C5	1.409	1.391, 1.381
Ha-C1-Hb	102.62	106
C2-C1-C6	116.15	119.8
C3-C4-C5	123.10	119.8
C1-C2-C3-C4	0	1.3



El espacio activo óptimo para el estudio de la SEP del benceno protonado se muestra en la figura 4.1. Los seis orbitales del CAS tienen simetría  $\pi$ , además de que han sufrido una deformación, respecto a los que se presentan en el benceno<sup>1</sup>. Un punto central en la elección de estos orbitales

---

<sup>1</sup>Vease apéndice 3

mostrados, es la contribución  $\sigma$  de los Hidrógenos enlazados al C1, ya que en los procesos de eliminación de H y H<sub>2</sub>, las configuraciones que incluyen estos orbitales participaran de manera importante en la descripción de la SEP.

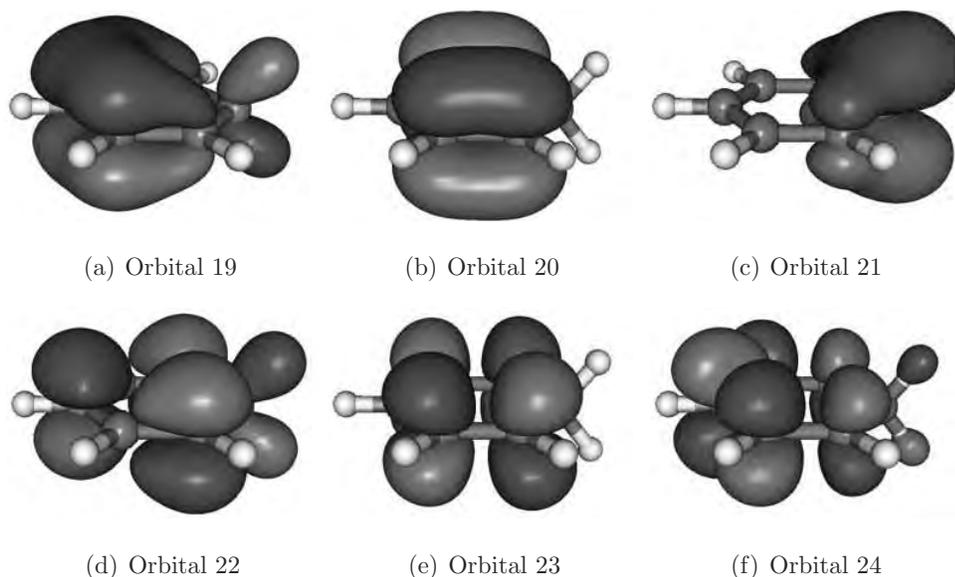
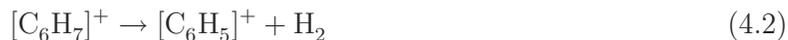


Figura 4.1: Espacio activo completo para el estudio de la SEP del benceno protonado. Los orbitales 19 y 21 tienen una clara contribución  $\sigma$  de los hidrógenos que se encuentran fuera del plano del anillo, en el 24 y el 22 se nota también una pequeña contribución  $\sigma$  de los hidrógenos enlazados al carbono protonado. Todos los orbitales del CAS son orbitales tipo  $\pi$ . El modelado de los orbitales se realizó con el programa Molekel. [89]

Además, en el desarrollo del presente trabajo, se le presta especial importancia al balanceo de los orbitales del espacio activo, ya que una función de onda con una referencia no balanceada en las contribuciones orbitales, puede originar mínimos con geometrías espurias.

Como se ha citado ampliamente en la literatura, el funcional híbrido B3LYP es capaz de reproducir correctamente la geometría de una gran variedad de compuestos aromáticos, no así los métodos MP2, MP3, CISD y CCSD que presentan problemas en reproducir la geometría plana del benceno y de otras moléculas aromáticas. [90] La geometría obtenida al nivel de teoría CASSCF es consistente con cálculos realizados con el funcional híbrido B3LYP en este trabajo y en la literatura [15, 24]. Esto es importante, por que desde el punto de vista estructural, la parte arbitraria del método multiconfiguracional que consiste en escoger un espacio activo se considera correcta.

Se consideraron dos procesos de disociación, la pérdida de hidrógeno, y la eliminación de una molécula de hidrógeno:



Estos procesos son los que se realizaron experimentalmente por Mason *et. al.* [14]. En este trabajo se calcularon los canales de disociación de menor energía. El benceno es 30 kcal/mol más alto en energía que los productos de la eliminación de H. A distancias grandes esta energía representa el costo energético de la eliminación de un protón del catión bencenio. El proceso de disociación que tiene como productos  $\text{C}_6\text{H}_5 + \text{H}_2^+$  es del orden de 300 kcal/mol más elevado en energía que el proceso 4.2. Por ello, los procesos estudiados en este trabajo son los canales de disociación de de mínima energía, 4.1 y 4.2.

Es importante mostrar la relevancia de la metodología multiconfiguracional en este estudio basada en los resultados obtenidos. Uno de los puntos claves es el cambio de la función de onda multiconfiguracional a lo largo de la disociación. Cuando analizamos la evolución de los coeficientes de ocupación y las CSF's involucradas durante el proceso 4.1, Tabla 4.2, observamos que la contribución a la función de onda de la configuración adaptada por espín número 1, la que no incluye excitaciones, va de un 95.28 % en el bencenio a un 59.30 % en la molécula disociada. También es claro que en la molécula disociada existen más CSF excitadas involucradas en la construcción de la función de onda. Además observamos que las CSF con contribuciones importantes, que cuentan con electrones no apareados, aumentan de 5 a 15 a lo largo de la disociación. Esto nos muestra el indiscutible carácter multiconfiguracional de este problema. Desde el punto de vista químico este hecho lo podemos interpretar como la evidencia, desde la función de onda, de la ruptura homolítica en la disociación, ya que el alejamiento de uno de los hidrógenos coincide con el incremento en los coeficientes de las CSF's excitadas. Además, es claro que los fragmentos disociados por separado tendrán multiplicidades distintas a las del singulete. Por ejemplo, en el límite de la disociación para la pérdida de H, las CSF etiquetadas como 29 y 30 contribuyen de manera importante a la función de onda, dan cuenta de la ruptura homolítica que se está llevando a cabo, pues son CSF's con excitaciones sencillas y se relacionan con la sustracción de un electrón por parte del H al ser eliminado del bencenio.

En la Figura 4.2 se observa que el orbital 22 sólo presenta la contribución  $p$  de un orbital centrado en el hidrógeno saliente, en el límite de la eliminación de H. Las CSF's de la 29 a la 32,

Tabla 4.2: Coeficientes y numeros de ocupación de las CSF que contribuyen a la función de onda del bencenio y a la del producto de la pérdida del H en donde el H saliente está a 11 Å del C1. Más allá de esta distancia no existen cambios importantes en las ocupaciones.

CSF	$[\text{C}_6\text{H}_7]^+$		$[\text{C}_6\text{H}_6]^+ + \text{H}$	
	coeficiente	ocupación	coeficiente	ocupación
1	0.952817	222000	0.593033	222000
3	-0.111948	220020	-0.078517	220020
4	-0.056343	202020	-	-
7	-	-	-0.095533	212001
8	-	-	0.114612	122001
11	0.104779	211011	-0.074741	211011
18	-0.050288	202002	-	-
20	-	-	-0.051978	022002
29	0.108543	212100	-0.204375	212100
30	-	-	-0.134624	122100
31	0.078384	211110	-0.058602	211110
32	-	-	0.055685	121110
33	0.082795	211110	-	-
34	-0.055300	121110	-0.074805	121110
39	-	-	0.114353	112101
48	-	-	0.057277	112101
49	-	-	-0.273845	022101
52	-	-	0.050569	111111
68	-0.123160	220200	-	-
69	-0.086336	202200	-0.088782	202200
70	-	-	0.388161	112200
71	-	-	-0.489914	022200
78	-	-	0.061845	020220
83	-	-	-0.060376	012201
87	-	-	0.050404	011211
93	-	-	0.060127	002202

las 34, 39, 48, 49 y 52, que juegan un papel importante en la descripción de la función de onda de la molécula disociada, tienen una ocupación de 1 en el orbital 22.

En el caso de la eliminación de  $\text{H}_2$ , el orbital 18 , Figura 4.3, muestra una contribución que es el resultado de la suma de dos orbitales  $s$  de los átomos que forman la molécula de hidrógeno. Este



Figura 4.2: Orbital 22 en el límite de la disociación. Se observa que este orbital  $\sigma$  está centrado en el hidrógeno que ha abandonado la molécula.

orbital no forma parte del espacio activo completo y, como orbital inactivo, en todo el proceso de disociación se mantiene con una ocupación de 2. Los coeficientes de las CSF's que forman la función de onda multiconfiguracional de este sistema, como se muestra en la tabla 4.3, dan cuenta del cambio en la contribución de la CSF número 1, el cual es mucho menor que en el caso de la eliminación de H.



Figura 4.3: Orbital 18 en el límite de la eliminación de  $H_2$ . Se observa que este orbital  $\sigma$  está localizado en la molécula de hidrógeno recién formada.

Al principio de la disociación, la CSF con los tres primeros orbitales activos totalmente ocupados tiene un coeficiente de 0.95 y cuando el grupo saliente se encuentra a 6 Å de distancia al carbono más próximo, el coeficiente ha cambiado a 0.84. Respecto del caso de la eliminación de H, la eliminación de  $H_2$  es menos dependiente de configuraciones distintas a la 1. Sin embargo, un 16% de dependencia multiconfiguracional es suficiente para considerar necesaria la metodología multiconfiguracional para describir dicho proceso químico, ya que los perfiles calculados con metodologías monoreferenciales pueden tener estados de transición espurios o no mostrarlos en el caso de que existan. [45]

La Figura 4.4 muestra las energías de los puntos de silla, productos de disociación relativos al bencenio y los perfiles energéticos que los conectan, todos obtenidos de cálculos de puntos simples sobre las geometrías optimizadas MCSCF para las sillas, productos de disociación y una cantidad de puntos que conectan dichas estructuras. La SEP muestra un estado de transición

Tabla 4.3: Coeficientes y numeros de ocupación de las CSF que contribuyen a la función de onda del bencenio y a la del producto de la eliminación de H<sub>2</sub> cuando los hidrógenos salientes están a 6 Å del C1. Más allá de esta distancia no existen cambios importantes en las ocupaciones.

CSF	[C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> ] <sup>+</sup>		[C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ] <sup>+</sup> + H <sub>2</sub>	
	coeficiente	ocupación	coeficiente	ocupación
1	0.953983	222000	0.840593	222000
4	–	–	0.098778	122001
8	–	–	-0.070869	202002
18	0.104696	211011	-0.087566	211011
31	-0.111980	220020	-0.136139	220020
34	-0.055515	202020	–	–
52	0.100539	212100	0.206218	212100
53	–	–	0.375362	122100
60	–	–	0.086538	202101
71	0.079532	211110	-0.095890	211110
72	–	–	-0.089836	121110
87	0.080544	211110	0.063094	211110
88	-0.057315	121110	0.093236	121110
107	–	–	-0.060253	120120
126	-0.122644	220200	–	–
129	-0.087305	202200	–	–

para la migración protónica intramolecular entre átomos de carbono vecinales. Esta estructura es un complejo  $\pi$  de simetría  $C_s$  que conecta dos estructuras equivalentes en el IRC en donde el hidrógeno migrante se encuentra sobre el enlace carbono-carbono con un ángulo C-H-C de 66.57 grados. La barrera energética calculada es de 9.5 kcal/mol, la cual está en excelente acuerdo con el valor experimental de  $10 \pm 1$  kcal/mol reportado por Olah et. al. [7]. En este proceso el efecto de tunelaje no juega un papel importante.

Otra característica de la SEP es la existencia de una silla de segundo orden de simetría  $C_{6v}$ , la cual es 50.1 kcal/mol mayor en energía que el intermediario. En esta estructura, el hidrógeno migrante está sobre el centro del anillo aromático a 1.01 Å de éste, y cada uno de los seis hidrógenos enlazados covalentemente a los carbonos, guardan un ángulo dihedro C-C-C-H de 6.81 grados hacia el proton migrante. Existe también un ET, no incluido en la Figura 4.4, que corresponde a la rotación del H<sub>2</sub> de la unidad de metileno que tiene una barrera de 52.8 kcal/mol.

Las disociaciones 4.1 y 4.2, que se realizaron con la restricción de simetría  $C_s$ , se llevaron a cabo sin la aparición de algún estado de transición, con costos energéticos de 80.3 y 72.4 kcal/mol, para originar  $[C_6H_6]^+$  y  $[C_6H_5]^+$  respectivamente. Esta característica de la SEP contrasta claramente con lo reportado por del Rio et. al. [23] que encuentra un ET al nivel de teoría MP2 que está 0.28 kcal/mol más bajo en energía que los productos. Dicho resultado puede deberse al comportamiento deficiente del método monoreferencial utilizado para la eliminación del  $H_2$ . Es importante contrastar los perfiles encontrados en este trabajo con el mecanismo asumido de las reacciones de sustitución electrofílica aromática del benceno, las cuales incluyen un estado de transición pero de la eliminación de un protón solvatado; los efectos del disolvente juegan un rol determinante en los procesos de sustitución electrofílica, procesos que no son estudiados en este trabajo.

Los valores reportados en esta tesis están en excelente acuerdo con el valor termoquímico experimental para la eliminación de  $H_2$  de 65 kcal/mol [34] y con el valor experimental obtenido en fase gas de 68.8 kcal/mol [33]. El valor de la pérdida de H está en muy buen acuerdo con el valor de 80.8 kcal/mol, obtenido de datos termoquímicos en fase gas [33].

Es pertinente mencionar que la doble silla no participa del mecanismo de eliminación de H. Esta conclusión está soportada por el hecho de que esta estructura es un máximo de la SEP en un plano que está formado por coordenadas relativas a migraciones de tipo 1-4, sin pasar por carbonos intermedios. Además, por que la eliminación por el eje  $C_6$  para dar  $[C_6H_6]^+ + H$  no es una trayectoria de disociación de mínima energía.

El análisis de frecuencias, Tabla 4.4, corrobora la característica de mínimo del bencenio y del producto de disociación  $[C_6H_5]^+ + H$ . Además muestra el modo vibracional que se dirige hacia los carbonos vecinos en el ET de la migración 1-2. También evidencia las dos frecuencias imaginarias, similares en magnitud, para la silla de segundo orden. La tabla muestra la frecuencia asociada al movimiento fuera del plano de la molécula del  $H_2$  del grupo metileno en el ET rotacional del  $H_2$  en el bencenio.<sup>2</sup> Sin embargo se encontró una frecuencia imaginaria considerablemente alta para el producto de la eliminación del H, , Figura 4.5 (a), la cual esta asociada a la deformación del anillo aromático. Al realizar una optimización sin restricciones de simetría se obtiene una estructura sin frecuencias imaginarias pero que ha perdido la simetría  $C_2$ , Figura 4.5 (b). Además, se observa que la energía MRMP2 de esta molécula es 0.2 kcal/mol más alta que el producto

---

<sup>2</sup>Los espectros de IR teóricos obtenidos con CAS y B3LYP, además del experimental se muestran en el apéndice 2.

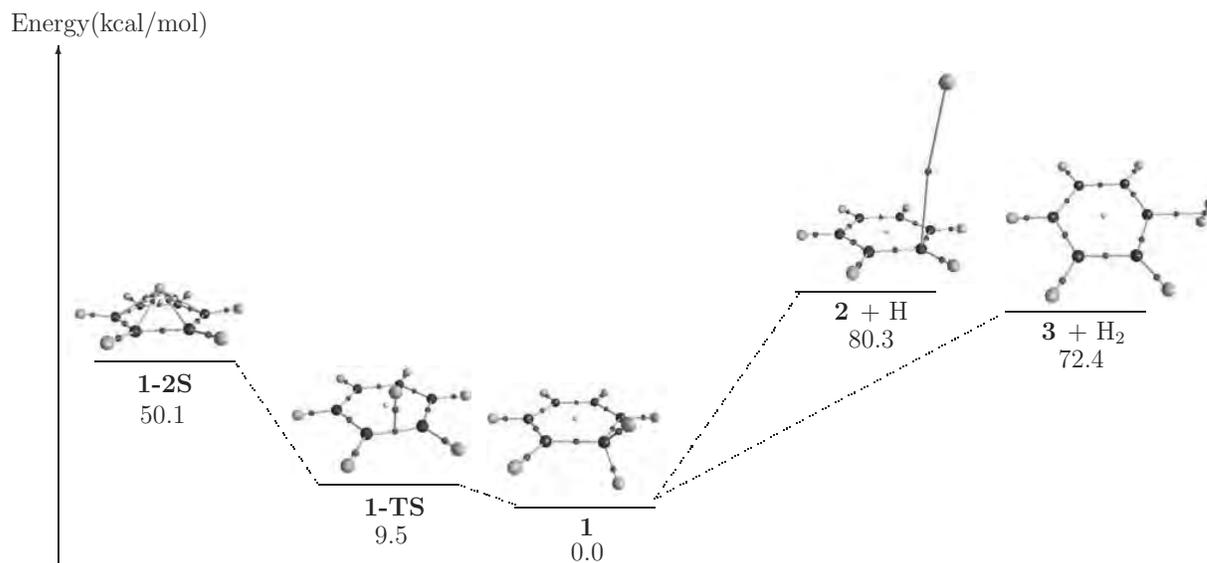


Figura 4.4: Energías MRMP2 (en kcal/mol) de las geometrías optimizadas al nivel de teoría MCSCF de especies relevantes en la SEP del bencenio (no se incluyó la corrección de punto cero). Los valores son relativos al bencenio (energía total: -231.86899 a.u.). Las gráficas moleculares se muestran también. Las esferas medianas negras y grises representan las posiciones nucleares de los carbonos e hidrógenos, respectivamente. Las esferas pequeñas de color rojo y amarillo representan puntos críticos de enlace y de anillo, respectivamente.

restringido a la simetría  $C_2$ , Figura 4.5 (a). La optimización del catión radical bencenio al nivel de teoría CASSCF(5/6) muestra una geometría con simetría  $C_2$ , Figura 4.5(c). Por ello, el análisis energético y de la estructura electrónica se realizó con la estructura con la simetría  $C_2$ .

Tabla 4.4: Energías moleculares a los niveles de teoría MCSCF y MRMP2 (en kcal/mol) y magnitudes de las frecuencias vibracionales imaginarias (en  $\text{cm}^{-1}$ ).

Molécula	Energía MCSCF	Freq. Im. MCSCF	Energía MRMP2
$[\text{C}_6\text{H}_7]^+$	0.00	—	0.00
ET mig. 1-2	11.78	568.54	9.50
Silla de segundo orden	67.50	2082.72, 2081.53	50.13
$[\text{C}_6\text{H}_6]^+ + \text{H}$ restringido a $C_s$	72.00	378.03 , 13.10	80.33
$[\text{C}_6\text{H}_6]^+ + \text{H}$ no restringido	72.00	—	80.54
$[\text{C}_6\text{H}_5]^+ + \text{H}_2$	66.99	—	72.37

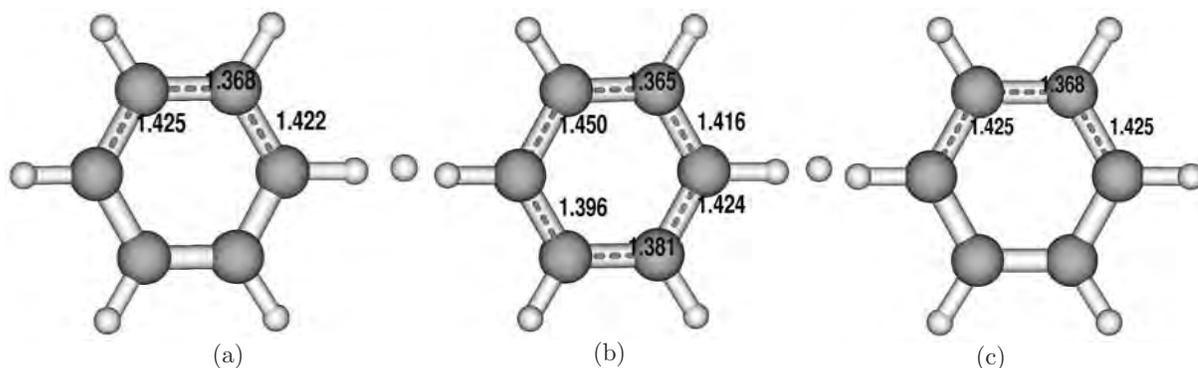


Figura 4.5: Distancias C-C del  $C_6H_6^+$  sin frecuencias imaginarias. El carbono más próximo al hidrógeno saliente es el C1.

### 4.3. Evolución de la estructura molecular

En este trabajo, La TCAEM se utiliza para caracterizar los cambios que se llevan a cabo a lo largo de los canales de disociación y migraciones intramoleculares del bencenio. Existe una vasta cantidad de literatura que muestra que los valores de la densidad electrónica  $\rho(r)$ , y propiedades relacionadas en los puntos críticos son descriptores relevantes en la caracterización del enlace químico. [35] Campos como la química de carbocationes han sido abordados con esta metodología, [91, 92, 93, 94, 95]. Un ejemplo de ello es el estudio del enlace químico en  $CH_5^+$  y el catión 7-norbonilo. [94, 95] Además, existe un análisis de la topología de la densidad electrónica para algunas reacciones de cicloadición, utilizando metodologías multiconfiguracionales para la construcción de la función de onda, ha sido reportada por Gatti y colaboradores. [96]. En ese trabajo se estudió el caso del acercamiento concertado sincrono de etileno y butadieno, y se analizó la barrera energética en términos de la desestabilización de los átomos de carbono en el estado de transición relativo a los reactantes.

El catión bencenio, mínimo energético de la Figura 4.4, tiene un punto crítico de enlace y una trayectoria de enlace por cada par de átomos vecinos, a excepción de los átomos de hidrógeno del grupo metileno que no comparten ningún punto crítico. Se observa también un punto crítico de anillo en el centro del ciclo de carbonos.

El ET de la migración 1-2 es una catástrofe estructural, Figura 4.6 (a), en la que existe una trayectoria de enlace que conecta al hidrógeno migrante con el pcc C-C. Por esto se dice que la migración 1-2 intramolecular se da mediante un mecanismo de conflicto. La catástrofe de pliegue,

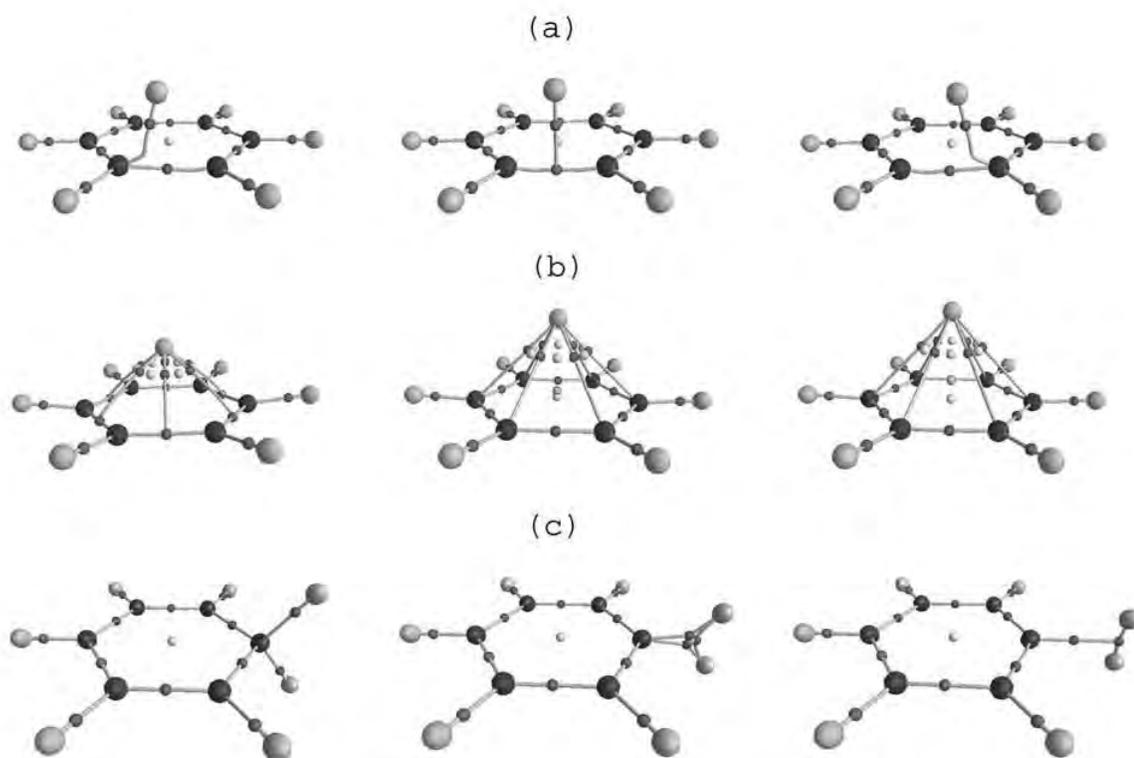


Figura 4.6: Mecanismos de transformación del bencenio. (a) Conflicto en la migración 1-2. Bifurcaciones a lo largo de: (b) la disociación a partir de la silla de segundo orden y (c) eliminación de  $H_2$ .

discutida en la sección 2.4.3, se hace evidente en este ET, en donde un movimiento pequeño del hidrógeno migrante sobre la coordenada intrínseca de reacción provoca un cambio súbito en la conectividad que presenta el gráfico molecular. En este caso, existe una competencia por el enlace C-H entre los carbonos que están involucrados en la migración, no existen trayectorias de enlace entre el hidrógeno migrante y los carbonos que experimentan la migración en el ET. Este hecho no debe interpretarse como la ausencia de interacción entre los átomos de carbono y el hidrógeno, la discusión se retomará con detalle en la sección siguiente. Además es pertinente realizar observar de que la trayectoria de enlace H-(C-C) y la superficie interatómica de los carbonos que participan en la migración presentan una intersección no transversal típica de este mecanismo de transformación estructural. Esta intersección no transversal se muestra en color lila en la Figura 4.7.

En el caso de la silla de segundo orden, el hidrógeno que se encuentra en el eje  $C_6$  comparte

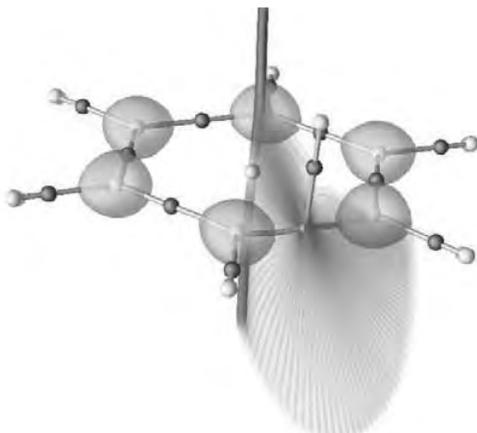


Figura 4.7: Intersección no transversal de la superficie interatómica C1–C2 y la trayectoria de enlace del protón migrante en la migración intramolecular entre carbonos vecinos. La superficie interatómica se muestra en púrpura y se visualizó con el programa ViewDens [87]. Comparar con el ejemplo de la transversalidad en variedades diferenciales de la Figura 3.5 (c) mostrada en la sección 3.5.5.

una trayectoria de enlace con cada uno de los carbonos del anillo. Se observa que el punto crítico de anillo,  $pca$ , presente en el intermediario ya ha desaparecido, además que no está presente un punto crítico de caja,  $pca$ , que es característico de este tipo de sistemas que tienen estructuras moleculares en forma de jaulas. A pesar de esto el sistema cumple con la regla de Poincaré-Hopf [68], que asegura que la topología de  $\rho(r)$  cumple con la regla de Euler para un sistema dinámico gradiente<sup>3</sup>. Este comportamiento ya ha sido observado [97] para complejos de Benceno con cationes alcalinotérreos. Una diferencia clara con estos compuestos es que todos ellos son mínimos en la SEP y que el  $pca$  persiste para los complejos más débiles. Para entender la ausencia de estos puntos críticos, se incrementó la distancia del proton el anillo partiendo de la doble silla sobre el eje  $C_6$ . A lo largo de esta disociación se observa una catástrofe en la que emerge un punto crítico degenerado, el cual se convierte en dos puntos críticos, uno de anillo y uno de caja, Figura 4.6 (b). La razón por la que surgen estos puntos críticos es que al alejar el protón del anillo el

<sup>3</sup>La característica de Euler depende del tipo de sistema dinámico que se esté estudiando, para el caso de los sistemas dinámicos gradientes de  $\rho(r)$  de una molécula calculada en fase gas, esta característica tiene que ver con la relación que puede existir entre los puntos críticos. Por ejemplo si existen dos máximos únicamente debe existir un punto de silla entre ellos. Esta relación entre los puntos críticos esta dada por la regla:  $pcn - pce + pca - pcc = 1$  donde  $pcn$  es el número de puntos críticos nucleares,  $pce$  es el número de puntos críticos de enlace,  $pca$  es el número de puntos críticos de anillo y  $pcc$  es el número de puntos críticos de caja

sistema atraviesa una de las caras, de afuera hacia adentro, de la representación en el espacio de los parámetros de la catástrofe elíptica humbólica. En este caso el parámetro responsable de la catástrofe es la distancia del hidrógeno al anillo de carbonos, sobre el eje  $C_6$ . Estos cambios son mostrados en los perfiles de densidad en las tres estructuras representativas de esta catástrofe, Figura 4.8. Se dice entonces que la manera por la cual se elimina un hidrógeno de la doble silla sobre el eje  $C_6$  es un mecanismo de bifurcación.

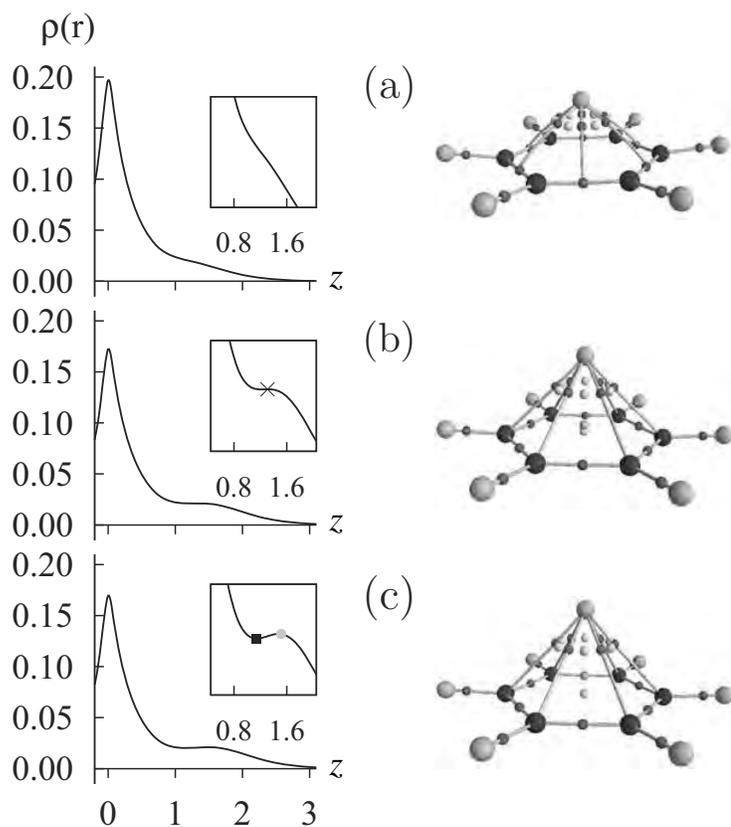


Figura 4.8: Perfil de densidad evaluado en el eje  $z$ , perpendicular al plano del anillo, durante el mecanismo de bifurcación en la disociación en el eje  $C_6$ . Los perfiles evaluados son para la silla de segundo orden (a), la estructura catástrofe (b) y una estructura en donde se encuentran un **pca** y un **pcc** separados. La cruz en (b) representa el pc degenerado. El cuadro negro y el círculo gris en (c) representan el pcc y el pca, respectivamente.

El proceso de eliminación de  $H_2$ , Figura 4.6 (c), también presenta un mecanismo de bifurcación. Cuando los hidrógenos salientes guardan una distancia de  $1.26 \text{ \AA}$  con el carbono en el proceso de deshidrogenación, surge un **pce** H–H. En esta configuración nuclear se forma un anillo de tres

centros, el cual inmediatamente desaparece por el colapso del pca y los dos pce C–H. En este sitio de la SEP, se observa una interacción entre los dos hidrógenos que abandonan la molécula, que lleva a la formación de la molécula de hidrógeno. En esta configuración nuclear de la disociación, la gráfica molecular conecta al enlace H–H con C1 mediante una trayectoria de enlace. Esta estructura es una gráfica molecular de conflicto, relacionada con un punto de pliegue contenido en la catástrofe de elíptica umbílica, como se ha discutido anteriormente, en la que los dos hidrógenos salientes compiten por la trayectoria de enlace C–H y existe una intersección no transversal de variedades del sistema dinámico gradiente de  $\rho(r)$ . Al alejar más a la molécula de hidrógeno recién formada, el valor de  $\rho$  en el pce C–(H–H) va disminuyendo hasta hacerse virtualmente cero para distancias superiores a 5 Å, por lo que se puede afirmar que a estas distancias se ha roto la interacción C–(H–H) y se ha llegado al límite de la disociación. El valor de la densidad en el pce C–(H–H),  $\rho_b(C, H_2)$ , se aproxima a cero mientras la energía relativa aumenta, tiene un valor de cero alrededor de las 60 kcal/mol, la evolución de  $\rho_b(C, H_2)$  respecto a la energía relativa se muestra en la Figura 4.9.

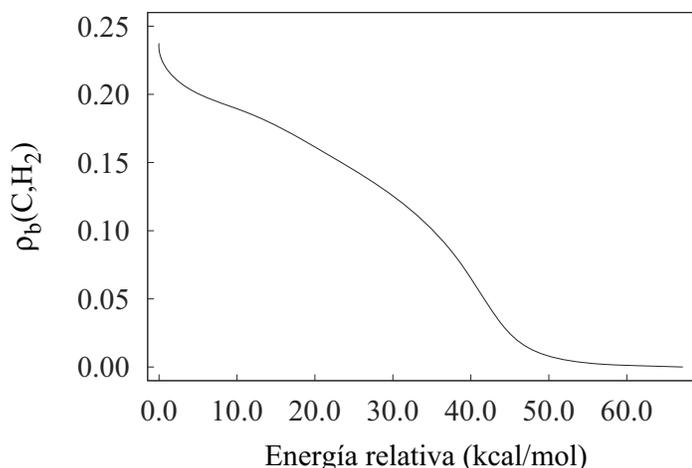


Figura 4.9: Evolución de la densidad en el punto crítico de enlace de la trayectoria que conecta el carbono ipso con la molécula de hidrógeno,  $\rho_b(C, H_2)$ , respecto a la energía relativa en el proceso de eliminación de  $H_2$ .

## 4.4. Campos escalares y propiedades atómicas.

El análisis de algunos campos escalares y de las propiedades atómicas relacionadas con la densidad electrónica se utiliza en esta parte del trabajo de investigación para caracterizar la estructura electrónica del complejo  $\sigma$ . Además, esta información es útil para estudiar los descriptores químicos de los cambios que sufre la molécula a lo largo de los procesos de disociación y de migración.

La figura 4.10 muestra el valor de la densidad electrónica en el punto crítico de enlace,  $\rho_b$ , y la deslocalización electrónica entre pares de átomos,  $\delta(A, B)$ . Estos dos índices son los descriptores químicos que se utilizan en este trabajo para definir orden de enlace para el bencenio y las demás estructuras sobre la SEP. Estas propiedades son proporcionales, como se ha reportado anteriormente para moléculas polibencenoides. [37, 38] La molécula que se toma de referencia es el benceno, parte inferior izquierda de la Figura 4.10.

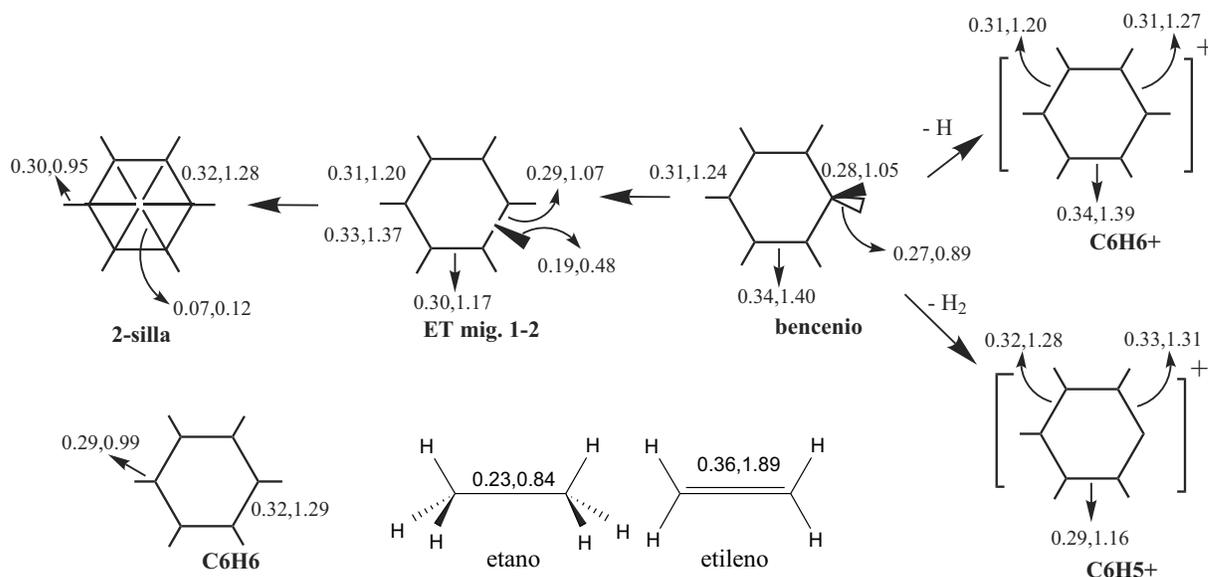


Figura 4.10: Densidad electrónica en el pce e índice de deslocalización,  $(\rho_b, \delta)$ , (u.a.) de los átomos enlazados C-C y los C-H involucrados con el átomo de hidrógeno migrante a lo largo de la SEP. Los valores del bencenio, etileno y etano se dan como referencia.

Para el caso del bencenio protonado se muestra que los valores de  $\rho_b$  y  $\delta(C, C)$  para los enlaces C2-C3 y C5-C6 son más grandes que en el bencenio. Estos resultados nos indican que estos enlaces tienen un carácter más cercano al olefínico, cercano al etileno, que un enlace C-C en el bencenio.

Se observa también que para los enlaces C1–C2 y C6–C1 los valores de deslocalización y  $\rho_e$  han disminuido de tal forma que podemos hablar de que en esta parte de la molécula los enlaces están más cerca del carácter sencillo, cercano al etano, que en el benceno. Los dos enlaces restantes del anillo, C3–C4 y C4–C5, muestran valores cercanos a los del benceno.

El estado de transición de la migración intramolecular entre carbonos vecinales muestra que el enlace de los carbonos que sufren la eliminación, C1–C2, es el que se acerca más al carácter de enlace sencillo, le siguen los enlaces contiguos a la migración, C2–C3 y C1–C6, con valores más elevados de deslocalización y densidad electrónica, después los enlaces más alejados de la migración, C4–C5, son los que se acercan más a los valores del benceno. Los enlaces C3–C4 y C5–C6 tienen valores altos de estos descriptores comparados con el benceno. Por ello se consideran de carácter doble, cercano al del etileno.

En la configuración de la doble silla, los valores de  $\rho_b$  y  $\delta(H_a, C)$  son muy pequeños comparados con los otros enlaces H–C. Esto nos habla del carácter débil de las interacciones entre los carbonos del anillo y el hidrógeno migrante en esta estructura. Debido a esto no existe gran modificación del orden de enlace C–C respecto del benceno.

Respecto al producto de la eliminación de H, el  $[C_6H_6]^+$ , se tiene que los enlaces con carácter doble del catión bencenio se conservan. También observamos que los enlaces cercanos al sitio de deshidrogenación, C1–C2 y C1–C6, tienen valores similares a los del benceno. Los enlaces C3–C4 y C4–C5 tienen valores de  $\delta(C, C)$  y de  $\rho_b$  más pequeños que para el benceno. El  $[C_6H_5]^+$ , como producto de la eliminación de  $H_2$ , ha perdido el carácter olefínico de los enlaces C2–C3 y C5–C6, los valores son más bajos respecto del benceno y hablan de un carácter de enlace sencillo en esta molécula. Los demás enlaces en el  $[C_6H_5]^+$  son muy similares a los del benceno.

Es interesante analizar la evolución de  $\delta(C1, Ha)$  a lo largo de la coordenada intrínseca de reacción para la migración intramolecular de H de C1 a C2. La figura 4.11 muestra que el índice de deslocalización entre Ha y C1 exhibe un comportamiento monótonamente decreciente de 0.89 a 0.04 en el proceso. Se puede observar que, en el estado de transición, Ha comparte aproximadamente 0.5 electrones con C1 y, por simetría, con C2, indicando una interacción significativa entre estos dos átomos. Esta descripción complementa la otorgada por la teoría de catástrofes mostrada en la figura 4.6 (a), la cual está relacionada con la competencia de los carbonos por la conectividad con Ha, respecto al papel de las trayectorias de enlace como la manifestación de la interacción de intercambio y correlación entre pares de átomos, como lo discuten Martín-Pendás

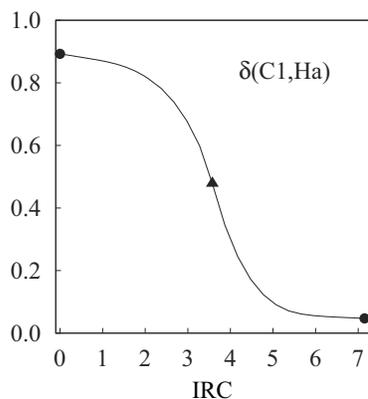


Figura 4.11: Índice de deslocalización electrónica entre C1 y Ha a lo largo de la CIR para la migración intramolecular protónica del C1 al C2. Los círculos derecho e izquierdo denotan valores de  $\delta(C1, Ha)$  en el bencenio protonado en C1 y C2 respectivamente. El triángulo muestra el valor C1=Ha en el ET. El IRC está dado en  $(\text{uma})^{1/2}$  bohr.

y colaboradores [98] en su generalización de la noción de trayectoria de enlace que incluye las características energéticas de las interacciones químicas. En dicho trabajo se realiza una partición de las contribuciones a la energía de una molécula en las auto-energías de los átomos,<sup>4</sup>  $E_{auto}^A$ , y en las energías de interacción entre pares de átomos,  $E_{int}^{AB}$ , mediante la ecuación

$$E = \sum_A E_{auto}^A + \sum_{A>B} E_{int}^{AB} \quad , \quad (4.3)$$

en donde  $E_{int}^{AB} = V_{cl}^{AB} + V_{xc}^{AB}$ .  $V_{cl}$  es la contribución electrostática y  $V_{xc}$  es la energía de intercambio y correlación. Pendás y colaboradores mostraron que una trayectoria de enlace muestra el comportamiento de  $V_{xc}$  a lo largo de la coordenada de reacción. Cuando la trayectoria de enlace está presente entre dos átomos **A** y **B**,  $V_{xc}^{AB}$  tiene los valores más negativos, lo que evidencia una interacción fuerte entre **A** y **B**. En el caso de que la trayectoria no se presenta entre **A** y **B**,  $V_{xc}^{AB}$  es cercana a cero y esto indica una interacción prácticamente nula. Para las estructuras de conflicto y bifurcación del tipo **(A-B)-C**, existen cruces entre los perfiles de  $V_{xc}^{CB}$  y  $V_{xc}^{CA}$  cercanos a la

<sup>4</sup>En las auto-energías se incluyen los términos energéticos intra atómicos.  $E_{auto}^A = T_A + V_{en}^{AA} + V_{ee}^{AA}$ , en donde  $T_A$  es la energía cinética del átomo A,  $V_{en}^{AA}$  es la energía potencial de la interacción entre los electrones y el núcleo del átomo A y  $V_{ee}^{AA}$  es la energía potencial de la interacción entre los electrones del átomo A.

configuración nuclear. De acuerdo con ello, no existe conflicto entre el patrón de enlace clásico y la gráfica molecular del estado de transición de la migración 1-2, pues las trayectorias de enlace en esta estructura muestra la competencia de los carbonos por la interacción con el hidrógeno, evidenciada por el índice de deslocalización electrónica.

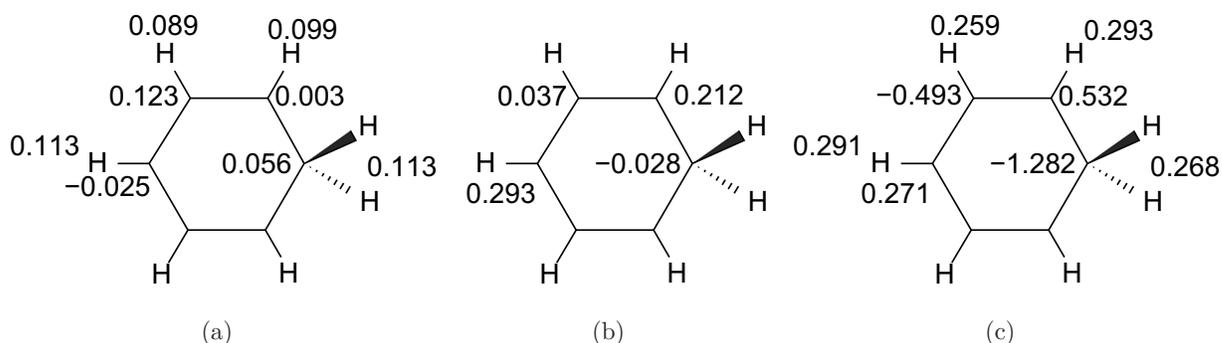


Figura 4.12: (a) Cargas netas de algunos átomos (en unidades atómicas). Los valores de referencia para el benceno son:  $q(\text{C}) = 0.016 e$ ,  $q(\text{H}) = -0.016 e$ . (b) Cargas  $\pi$  relativas al benceno para los carbonos. (c) Cargas de Mulliken para los carbonos e hidrógenos en el benceno.

Las cargas atómicas,  $q(A)$  mostradas en la Figura 4.12, revelan que el anillo formado por los átomos de carbono tiene una carga neta de  $+0.3 e$ , la mayoría de esta reside en los átomos C3 y C5. Existe una carga ligeramente negativa de  $-0.025 e$  para el C4. Una carga pequeña y positiva de  $+0.019 e$  ha sido reportada por Bader *et. al* [99] para este átomo. La asignación usual de cargas positivas a los carbonos C2, C4 y C6 como carbocationes en las estructuras resonantes de Lewis contrasta con este resultado, [6] Figura 4.13 (a). En vez de esto, los hidrógenos en las posiciones 2,4 y 6 tienen cargas significativas positivas. Comparativamente las cargas de Mulliken asociadas a estos carbonos son de  $+0.532 e$  para C2 y C6 y de  $0.272 e$  para C4, lo que aparentemente está de acuerdo con el modelo de estructuras resonantes. Sin embargo el anillo en su totalidad tiene una carga negativa de  $-0.934 e$ , ya que las cargas sobre los carbonos C1 y C3 son de  $-1.282 e$  y  $-0.494 e$  respectivamente. Estas son demasiado negativas para una especie cargada positivamente. A diferencia de esto, el análisis de la TQAEM muestra cómo la densidad electrónica responde a la presencia del fragmento  $\text{H}^+$  redistribuyendo la carga en el anillo con un valor negativo marginal para C4 y uno pequeño positivo para C2. Existe un reporte en donde se presentan cargas topológica positivas pequeñas [80] para carbocationes tricíclicos.

Se puede realizar una división de las poblaciones electrónicas en contribuciones  $\sigma$  y  $\pi$  a la

manera de Gatti y colaboradores [100]. En este esquema, las poblaciones electrónicas sigma y pi tienen la forma:

$$P_{\alpha}(A) = \sum_{i \in \alpha} \eta_i S_{ii}(A), \quad \alpha = \sigma, \pi \quad , \quad (4.4)$$

en donde  $S_{ii}(A)$  es un elemento diagonal de la matriz de traslape de los orbitales naturales en la cuanca atómica  $A$  y  $\eta_i$  es el número de ocupación del orbital  $i$ -ésimo orbital natural. En el presente trabajo la población  $\sigma$  incluye los orbitales inactivos, con la restricción a doble ocupación, mientras que la población electrónica  $\pi$ ,  $P_{\pi}(A)$  fue calculada con los orbitales del espacio activo completo mostrados en la figura 4.1. La partición se justifica por que se desea obtener una descripción cercana al modelo de estructuras resonantes, y en ese modelo los electrones  $\pi$  de los carbonos deslocalizan los enlaces en el anillo, y la resonancia de estos enlaces estabilizan el catión en el anillo esparciéndola en más de un átomo de carbono.

La carga  $\sigma$  o  $\pi$  relativa al benceno se calculó con la fórmula:

$$\Delta q_{\alpha}(A) = -[P_{\alpha}(A) - P_{\alpha}^{\text{C}_6\text{H}_6}(A)], \quad \alpha = \sigma, \pi \quad (4.5)$$

Como se muestra en la figura 4.12 (b), las cargas relativas  $\pi$  están de acuerdo con la asignación de cargas positivas a los carbonos 2,4 y 6 del modelo de Lewis, Figura 4.13 (a). Además, las cargas relativas concuerdan con los desplazamientos químicos de carbono reportados por Olah [9], en donde los carbonos no equivalentes 2 y 6 aparecen a campos altos, 186.6 y 178.1 ppm, respectivamente, y el carbono 1 aparece a campos bajos, 52.2 ppm, cuando el desplazamiento para un carbono en el benceno es de 129.7 ppm. Este comportamiento tiene su reflejo en los desplazamientos químicos de protón, Figura 1.2 (b), en donde las especies que aparecen más desprotegidas son asignadas a los tres protones enlazados a los tres carbonos que tienen la carga  $\pi$  positiva y grande. También se asigna la señal intermedia a los protones enlazados a los carbonos 3 y 5 que presentan valores de desplazamientos químicos cercanos al benceno y cargas pequeñas  $\pi$  positivas. Y finalmente, los que están más protegidos, señal a partes por millón mas bajas, son los protones Ha y Hb que se encuentran en el carbono protonado, el cual presenta una carga neta negativa. Los valores de las poblaciones  $\sigma$  y  $\pi$  y las poblaciones relativas,  $\Delta q_{\alpha}(A)$ , son mostradas en la tabla 4.5.

Se obtiene información adicional de las isosuperficies de  $\rho(r)$  que se presentan en la figura 4.13 (b) en la que se observa una superficie externa con un valor que nos permite delimitar el diámetro

Tabla 4.5: Poblaciones  $\sigma$  y  $\pi$  y cargas relativas al Benceno para Carbonos no equivalentes en el Bencenio. Los valores para el Benceno son:  $P_\sigma(C) = 5.017$  y  $P_\pi(C) = 0.968$ .

$A$	$P_\sigma(A)$	$P_\pi(A)$	$\Delta q_\sigma(A)$	$\Delta q_\pi(A)$
C1	4.948	0.996	+0.069	-0.028
C2	5.240	0.756	-0.224	+0.212
C3	4.946	0.931	+0.070	+0.037
C4	5.350	0.674	-0.333	+0.293

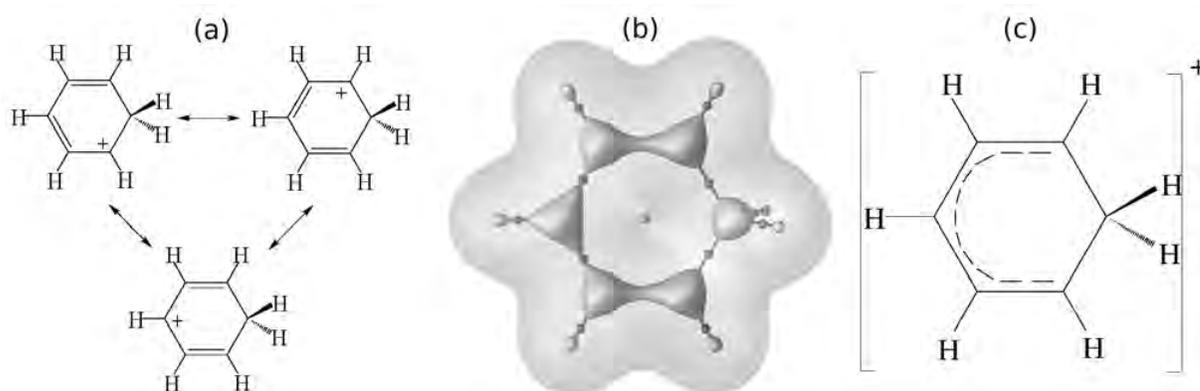


Figura 4.13: (a) Estructuras resonantes de Lewis del cation Bencenio. (b) Isosuperficies de la densidad electrónica para en bencenio:  $\rho(r) = 0.01$  y  $0.318$  a. u., la última corresponde a el valor de  $\rho_b$  para un enlace C-C en el benceno; los **pca** y **pce** se muestran como esferas en gris claro y oscuro, respectivamente. (c) Patrón de enlace del Bencenio obtenido de la densidad electrónica, las líneas punteadas representan una contribución mayor de tipo  $\pi$  al enlace químico con respecto a los enlaces sencillos C6-C1 y C1-C2.

molecular,  $\rho(r) = 0.01$ . Y una interna, que representa el valor de la densidad electrónica en el punto crítico de enlace C-C para el Benceno,  $\rho(r) = 0.318$ . Una región que encierra un pce C-C muestra una interacción con un orden de enlace mayor al que se presenta en el Benceno. Las regiones separadas muestran menor densidad electrónica en un pce y representan un orden de enlace menor al del benceno. Como se observa en la figura, esta información gráfica es consistente con los datos mostrados en la Figura 4.10: a mayor  $\rho(r)$  mayor  $\delta(AB)$ . Esta información se resume en la figura 4.13 (c), la cual surge de manera natural como un promedio del modelo de las estructuras resonantes. El análisis de la densidad electrónica y los descriptores químicos de la topología de la

densidad electrónica mostrados en el presente trabajo recuperan el modelo de Lewis para el catión bencenio.

La figura 4.14 muestra la evolución de  $\rho_b$  y su Laplaciano en el pce C1–C2, la carga neta de los átomos salientes y el número de electrones compartidos entre átomos C1 y C2 a lo largo de los canales de disociación:  $[\text{C}_6\text{H}_7]^+ \rightarrow [\text{C}_6\text{H}_6]^+ + \text{H}$  y  $[\text{C}_6\text{H}_7]^+ \rightarrow [\text{C}_6\text{H}_5]^+ + \text{H}_2$ . Estos descriptores nos permiten estudiar los cambios que sufre la estructura electrónica de la molécula durante las eliminaciones. Se observa que los cambios más pronunciados se dan cuando las especies salientes se encuentran alrededor de los 1.5 Å de C1, indicando una redistribución de carga importante en esa configuración nuclear de la disociación. Adicionalmente las cargas atómicas muestran que después de la disociación, las especies salientes, H y H<sub>2</sub>, son neutras, y que las especies cargadas son  $[\text{C}_6\text{H}_6]^+$  y  $[\text{C}_6\text{H}_5]^+$ , en acuerdo con información experimental [34, 33]. A pesar de que en los dos procesos  $\rho_b$  se incrementa monótonamente, el comportamiento de los demás descriptores puede ser distinto y se obtiene información importante de todos ellos en conjunto. Por ejemplo, la carga de los hidrógenos salientes primero se incrementa y después cae a cero para ambas eliminaciones y el laplaciano para el caso de la eliminación de H siempre va en descenso, no así el de la eliminación de H<sub>2</sub> que primero decrece hasta tener un mínimo de máxima concentración de carga a los 1.5 Å, para luego cambiar su comportamiento e incrementarse hasta ser más positivo que en la eliminación de H. El laplaciano es utilizado frecuentemente para caracterizar el tipo de interacciones que se presentan entre dos átomos. Respecto a la formación de la molécula de Hidrógeno, a 1.26 Å el laplaciano tiene un valor de -0.37 ua en el pce H–H y va decreciendo hasta llegar a las -1.12 ua, valor asociado a un enlace covalente H–H. Notese también que a distancias C1–Ha mayores de 5 Å,  $\rho_b$  y  $\delta$  para el enlace C1–C2 son más grandes para el  $[\text{C}_6\text{H}_5]^+$  que para el catión benceno indicando un mayor orden de enlace para el caso del producto de la eliminación de H<sub>2</sub>. Esto está relacionado con las distancias C1–C2 más cortas para el caso de  $[\text{C}_6\text{H}_5]^+$ . En su conjunto los descriptores químicos de la topología de la densidad indican un orden de enlace mayor C1–C2 para la eliminación del H<sub>2</sub> que la del H.

## 4.5. Aromaticidad en la SEP del catión bencenio

Los descriptores topológicos utilizados en este trabajo para caracterizar la estructura electrónica del benceno protonado son útiles para la cuantificación de la aromaticidad. En particular el

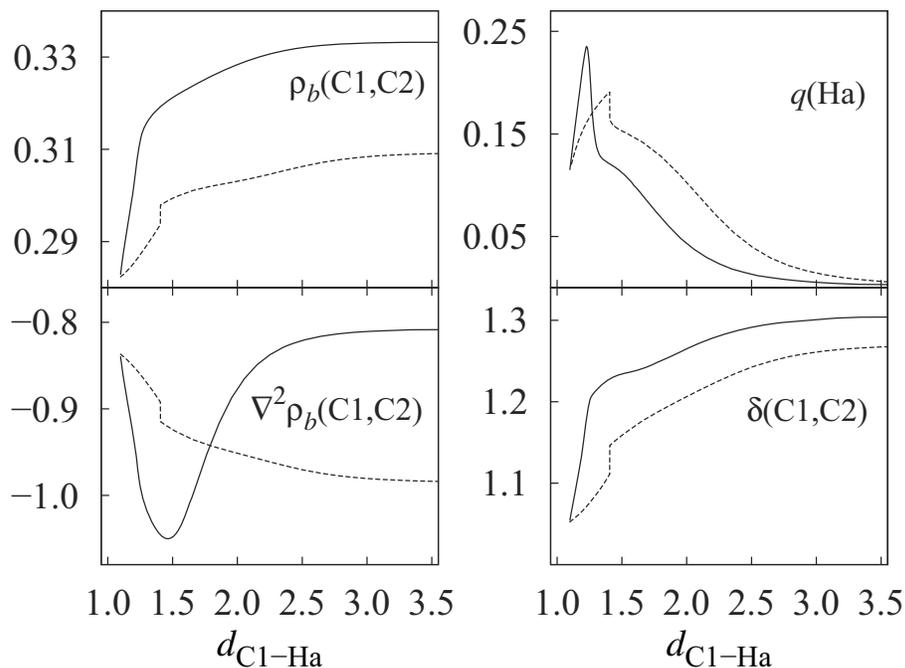


Figura 4.14: Evolución de descriptores topológicos a lo largo de los canales de eliminación de H y H<sub>2</sub> (líneas punteadas y sólidas, respectivamente): densidad electrónica y su laplaciano en el **pce** de C1-C2, carga del hidrógeno saliente e índice de deslocalización electrónica entre átomos C1 y C2.

índice de deslocalización electrónica entre átomos de carbono de compuestos polibencenoides ha sido utilizado anteriormente para estudiar el componente electrónico de este fenómeno. [37, 38, 101] Una posibilidad es definir un índice de aromaticidad a partir del índice de deslocalización electrónica topológico propuesto por Matta y colaboradores. [37, 38]

$$\theta = 1 - \frac{n}{c} \sqrt{\sum_A (\delta_A - \delta_0)^2} \quad , \quad (4.6)$$

en donde  $\delta_0$  es la suma de los índices de deslocalización de un átomo de carbono con todos los demás átomos de carbono en el benceno,  $\delta_A$  es el valor correspondiente para cada carbono en el anillo de una molécula arbitraria,  $c$  es una constante hace  $\theta = 0$  para el ciclohexano <sup>5</sup> y  $n$  es el número de átomos de carbono en el anillo. Sin embargo el utilizar ciclohexano como uno de los sistemas de referencia en este trabajo es un problema, ya que se debe escoger un espacio activo

<sup>5</sup>El valor de  $c$  es diferente para cada nivel de teoría ocupado en el cálculo de la función de onda.

equivalente para todas las moléculas para el método MCSCF. Para evitar esto, se puede realizar una modificación que compare la molécula a estudiar únicamente con el Benceno. En este trabajo se usa el índice  $\theta'$  como una medida de aromaticidad,

$$\theta' = \sqrt{\sum_A (\delta_A - \delta_0)^2} \quad , \quad (4.7)$$

en donde  $\delta_0$  es la suma de los índices de deslocalización de un átomo de carbono con todos los demás átomos de carbono en el benceno, y  $\delta_A$  es el valor correspondiente para cada carbono en el anillo de una molécula arbitraria. Dos posibles interpretaciones de  $\theta'$  son:

- Una medida de la desviación estadística entre los índices de deslocalización de los átomos de carbono de una molécula dada respecto del benceno.
- Una medida de similitud o una distancia euclídeana definida en términos de los índices de deslocalización entre la molécula de interés y el benceno, en el contexto del artículo del espacio de los puntos críticos de enlace de Popelier [102],<sup>6</sup> en donde los descriptores topológicos de la densidad electrónica se utilizan para construir un espacio de parámetros topológicos.

En la Tabla 4.6 se muestran los valores de  $\theta'$  para los puntos críticos de la SEP del Bencenio y para el Benceno.

De acuerdo con esto, mientras más grande es el valor de  $\theta'$  menos aromática es la molécula. Entonces los valores de la Tabla 4.6 nos indican que la molécula menos aromática del grupo es el catión bencenio, con un valor de  $\theta' = 0.53$ , lo cual es consistente con el patrón de enlace dado en la Figura 4.13(c). Además, el sistema en el que menos se perturba la aromaticidad es la doble silla, con un valor de  $\theta' = 0.08$ . Para los productos de disociación se ve que la aromaticidad en el anillo se recupera un tanto, sin llegar a ser tan aromático como el anillo del benceno. El ET de la migración entre carbonos vecinos es ligeramente más aromático que el bencenio, esto sucede por que el anillo ha extraído densidad de carga del hidrógeno migrante, localizado sobre

---

<sup>6</sup>Popelier muestra en su artículo sobre el espacio bcp, que es posible construir vectores cuyos componentes sean los descriptores de la densidad electrónica ( $\nabla^2 \rho(r)$ ,  $\rho_b$ , elipticidad, etc), mediante los cuales se genera un espacio de tipo euclídeano en el que las propiedades topológicas de moléculas son elementos de ese espacio. De esta manera, las diferencias entre los sistemas estudiados podrán ser interpretadas como distancias en el espacio de los puntos críticos.

Tabla 4.6: Índice de aromaticidad  $\theta'$  para el Bencenio y especies a lo largo de su PES. Se utilizaron funciones de onda MCSCF.

Molecule	$\theta'$
Benceno	0.00
catión Bencenio	0.53
ET mig. 1-2	0.47
2-silla	0.08
$[\text{C}_6\text{H}_6]^+$	0.20
$[\text{C}_6\text{H}_5]^+$	0.31

el enlace C-C, lo que permite en mayor manera que la carga se deslocalice. Estos valores que se han mostrado y analizado son consecuencia del comportamiento local de la densidad del agujero de Fermi, cuantificado aquí por el índice de deslocalización, como se muestra en la figura 4.10.

## 4.6. Constantes de acoplamiento C-H indirectas.

Los valores de  $J_{C-H}$  calculados en este trabajo al nivel MCSCF y sus contribuciones físicas para el catión bencenio se muestran en la tabla 4.6. Se puede ver que el término del contacto de Fermi (FC) es el término dominante en todos los casos. Únicamente el valor de  $J_{C1-Ha}$  es cercano al del benceno, todos los demás son más grandes. La aplicación de la fórmula de la  $J_{C-H}$  promediada, Fórmula 1.1, a los valores MCSCF de la Tabla 4.6 da un valor de 30 Hz, el cual está en buen acuerdo con el valor promediado del resultado experimental. Los cálculos teóricos al nivel MCSCF están en un buen acuerdo con la constante de acoplamiento promediada para, y tienen la ventaja de que los valores individuales de  $J_{C-H}$  y sus contribuciones físicas son útiles para analizar un el medio químico en el que está inmerso un átomo tomando en cuenta a todos los átomos que interactúan con él, a diferencia de incluir valores de grupos funcionales sin estas interacciones explícitamente. Es importante mencionar que el cálculo de la  $J_{C-H}$ , con el funcional B3LYP muestran un valor de 25.5 Hz, que está en perfecto acuerdo con la  $J_{C-H}$  promediada de Olah de 26 Hz.

El dominio del término FC en las constantes de acoplamiento también ha sido encontrado en  $J_{H-H}$  de hidrógenos vecinales de otros compuestos aromáticos y no aromáticos. [81, 82].

Tabla 4.7: Constantes de acoplamiento indirectas C-H al nivel de teoría MCSCF,  $J_{C-H}$  (en Hz), del bencenio. Las contribuciones espín-órbita diamagnética y paramagnética (DSO y PSO), espín dipolo (SD) y el término del contacto de Fermi (FC) se muestran también. El valor para el benceno es de:  $J_{C-H}=159$  Hz.

	C1-Ha	C2-H2	C3-H3	C4-H4
DSO	0.8859	0.8048	0.7144	0.6745
PSO	0.8719	-0.0488	-0.9190	-1.2753
SD	-0.2000	0.1623	0.3846	0.4854
FC	144.1553	196.0308	194.8053	184.7982
$J_{C-H}$	145.7132	196.9492	194.9853	184.6828

La influencia de la deslocalización electrónica en los valores de  $J_{C-H}$  también se observa en la presente investigación. Un valor grande de  $\delta(C, H)$  implica una constante de acoplamiento grande como se muestra en la Figura 4.15. El análisis de las subsecciones anteriores muestra que la deslocalización electrónica, una propiedad dependiente de la densidad de pares, está relacionada con las propiedades topológicas de la densidad electrónica. Como consecuencia, los valores de las constantes de acoplamiento muestran la influencia de la densidad electrónica.

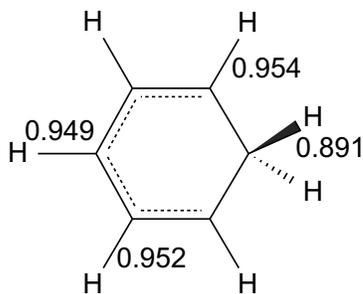


Figura 4.15: Índices de deslocalización electrónica C-H para el bencenio.

## Capítulo 5

# Resultados. Bencenos monosustituidos protonados

Un estudio de la topología de  $\rho(r)$  de bencenos sustituidos protonados al nivel de teoría HF fue realizado en 1989 por Bader *et. al.* [103, 99] Ese estudio se centró en el análisis de las propiedades topológicas de  $\rho(r)$  para los bencenos monosustituidos protonados y no analizó las migraciones intramoleculares. En el presente trabajo se realizó el análisis de la topología de la densidad de carga para los isómeros de bencenos monosustituidos protonados calculados al nivel de teoría MP2. Además, se estudió la evolución de los descriptores de  $\rho(r)$  a lo largo de las migraciones intramoleculares, se analizó la evolución de la deslocalización electrónica y la aromaticidad mediante los índices de deslocalización electrónica y aromaticidad,  $\delta(A, B)$  y  $\theta'$ .

### 5.1. Detalles computacionales.

Con el fin de averiguar las diferencias en la estructura electrónica de otros bencenos y de sus isómeros protonados y su impacto en sus propiedades energéticas y químicas, se analizaron tres sustituyentes: un activante director orto-para, el metilo; un desactivante director orto-para, el flúor; y un desactivante director meta, el nitrilo. Para ello se optimizaron los isómeros protonados en *orto*, *meta* y *para*. Se calcularon los estados de transición y las sillas de orden superior que conectan a dichos isómeros y las CIR al nivel de teoría MP2 con la base 6-311++G(d,p) con el programa Gamess [83]. El cálculo de las gráficas moleculares se realizó con el programa AIM2000 [84], las propiedades atómicas e índices de localización y deslocalización se obtuvieron con el programa

AIMALL [85]. Las isosuperficies de la densidad electrónica se calcularon con el programa Viewdens [87], basado en OpenDx. [88]. El modelado del potencial electrostático se realizó con el programa Molekel [89].

## 5.2. Superficie de Energía Potencial de los bencenos monosustituidos protonados: fluorobenceno, toluenio y benzonitrolo protonado.

Las migraciones protónicas intramoleculares para el benceno son descritas por la metodología MP2, dan un valor de barrera energética de 6.32 kcal/mol, y cuando se agrega la corrección de punto cero esta desciende hasta un valor de 4.17 kcal/mol. A pesar de que la corrección de punto cero subestima en más del 50 % la barrera energética, el comportamiento cualitativo es adecuado ya que están presentes los estados de transición, además de que, como se verá en esta sección, los mínimos con energías más bajas de los bencenos monosustituidos protonados corresponden a las posiciones preferidas experimentalmente.

En las figuras 5.1 y 5.2 se muestran las gráficas moleculares de las estructuras estables, los estados de transición y sillars de orden superior y las CIR que los conectan para las migraciones intramoleculares de los bencenos monosustituidos protonados analizadas al nivel de teoría MP2. Las energías relativas se muestran en negritas y las probabilidades relativas de cada isómero calculadas con la distribución de Boltzman<sup>1</sup> se muestran entre corchetes. La tabla 5.1 presenta el análisis vibracional sobre las estructuras que forman parte de los puntos críticos de la SEP. Las frecuencias imaginarias de los estados de transición y las sillars de segundo orden están relacionadas con el movimiento del hidrógeno hacia los carbonos que experimentan la migración.

La Figura 5.1 (a) muestra la evolución energética sobre la SEP del fluorobenceno protonado,

---

<sup>1</sup>La probabilidad relativa con la distribución de Boltzman se calculó con la energía electrónica de cada estado,  $E_i$ , y la degeneración respectiva,  $g_i$ , a una temperatura de 25 ° C de de la siguiente manera:

$$P_i = \frac{g_i e^{-E_i/kt}}{\sum_i g_i e^{-E_i/kt}}$$

Esta aproximación es válida por que la parte vibracional, rotacional y traslacional es prácticamente la misma para todos los sistemas, ya que en el proceso de migración no existen cambios importantes en la masa y el momento de inercia en las moléculas.

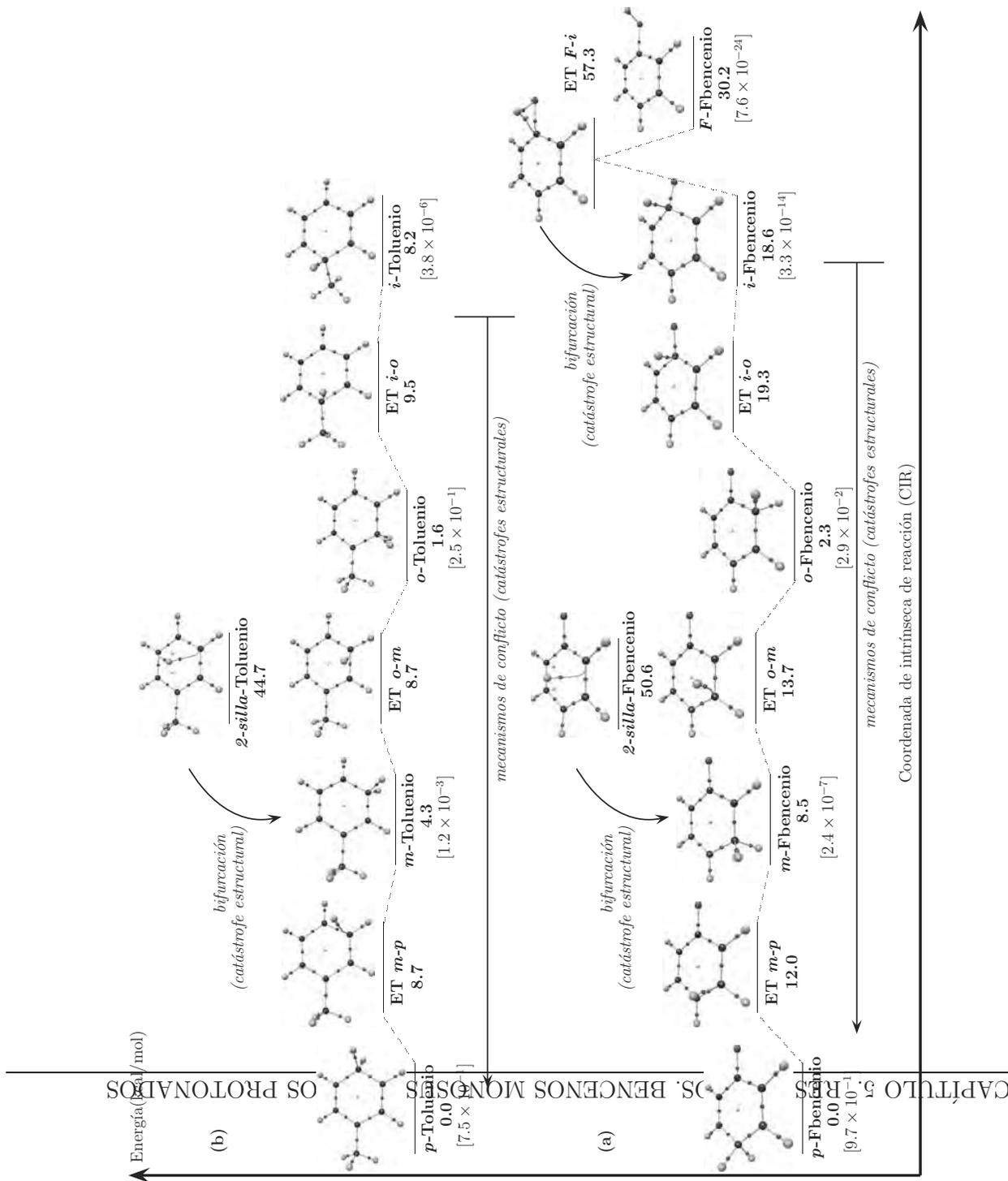


Figura 5.1: SEP y cambios en la estructura molecular de las migraciones intramoleculares para: (a) fluorobenceno y (b) tolueno. Las probabilidades relativas calculadas con la distribución de Boltzman se muestran en corchetes. Los textos en itálicas indican el tipo de cambio estructural de un lugar a otro de la SEP. La doble silla se conecta a los isómeros *para* e *ipso* y al ET *o-m*. Las energías relativas de protonación del fluorobenceno y tolueno son 181.60 y 187.55 kcal/mol, respectivamente.

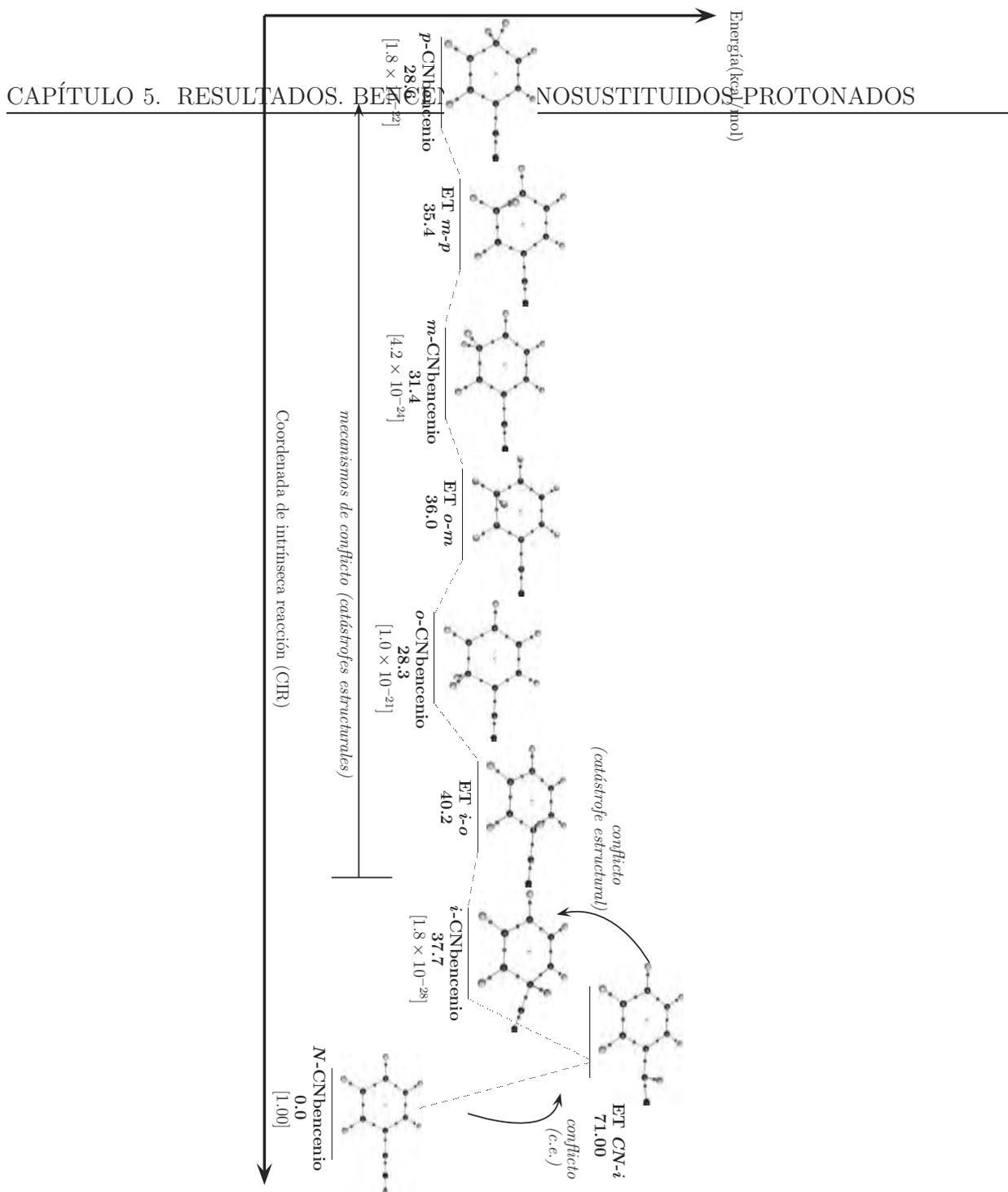


Figura 5.2: SEP y cambios en la estructura molecular de las migraciones intramoleculares para el benzonitrilo protonado. Las poblaciones relativas con calculadas con la distribución de Boltzman se muestran en corchetes. Los textos en *itálicas* indican el el tipo de cambio estructural de un lugar a otro de la SEP. La doble silla se conecta a los isómeros *para* e *ipso* y al ET *o-m*. La energía de protonación del benzonitrilo es de 196.75 kcal/mol.

Tabla 5.1: Frecuencias imaginarias de bencenos monosustituidos protonados al nivel de teoría MP2.

molécula	frec. imag.
ET <i>F-ipso</i> Fluorobencenio	1584.15
ET <i>ipso-orto</i> Fluorobencenio	635.37
ET <i>orto-meta</i> Fluorobencenio	621.19
ET <i>meta-para</i> Fluorobencenio	554.50
2-silla Fluorobencenio	1629.48 y 1479.20
ET <i>ipso-orto</i> Toluenio	502.00
ET <i>orto-meta</i> Toluenio	420.37
ET <i>meta-para</i> Toluenio	414.82
2-silla Toluenio	1592.34 y 1499.59
ET <i>N-ipso</i>	1241.43
ET <i>ipso-orto</i> Benzonitrilonio	601.65
ET <i>orto-meta</i> Benzonitrilonio	540.51
ET <i>meta-para</i> Benzonitrilonio	450.80
<i>meta</i> -Fluorobencenio	78.83

en donde el isómero *para* es el más estable, como lo indican los resultados teórico-experimentales de Dopfer et. al. [18]. Las barreras de las migraciones intramoleculares indican que los procesos preferidos son las migraciones *meta-para* y *meta-orto*, con una barrera energética de 3.5 y 5.2 kcal/mol, respectivamente. Los procesos inversos, migraciones *para-meta* y *orto-meta* cuentan con barreras de 12 y 11.5 kcal/mol, respectivamente. Por ello, si sucede la protonación en el isómero *meta*, la migración a partir de esa posición está favorecida. Existe un mínimo en la protonación en *ipso* que cuenta con una barrera de migración *orto-ipso* de 17.0 kcal/mol, por lo que es el menos favorecido de todos los procesos de migración por el anillo de carbonos. El prototropismo de la posición *ipso* al Flúor es muy caro en energía, el costo para llegar a éste es de 57.3 kcal/mol. El isómero protonado en *F* es el intermediario más alto en energía con un valor relativo de 30.2 kcal/mol. La abundancia relativa, calculada con la distribución de Boltzman, indica que el isómero *para* está en un 97 % y el *orto* en un 2.9 %, los demás son prácticamente cero.

El fluorobenceno protonado en *meta* presenta una frecuencia imaginaria, Tabla 5.1. La razón de

la presencia de la frecuencia imaginaria es la deficiencia del método MP2 para predecir geometrías planas para moléculas bencenoides, reportada por Moran. [90]

En la SEP del tolueno protonado, Figura 5.1 (b), las dos especies más estables, orto y para, son preferidas para la protonación, como se muestra en un estudio experimental en fase gas realizado por Douberly [24]. Se presenta una silla de segundo orden a 44.7 kcal/mol del isómero *para*. La diferencia energética entre el isómero *para* y el *orto* es menor que en el fluorobenceno protonado, por ello las poblaciones relativas muestran que los isómeros *para* y *orto* están presentes en un porcentaje de 74 y 24 %, respectivamente. Las migraciones *meta-para* y *meta-orto* tienen un costo energético de 4.4 kcal/mol, la más baja es la *ipso-orto* con una barrera energética de 1.3 kcal/mol.

La SEP del benzonitrilo protonado, Figura 4, presenta un mínimo muy profundo para la protonación en el nitrógeno. La migración del grupo CN al carbono *ipso* tiene un costo muy elevado, de 71 kcal/mol. Se observa una migración *ipso-orto* con una barrera muy pequeña de 2.5 kcal/mol y las migraciones *para-meta* y *meta-orto* con barreras de 6.8 y de 4.6 kcal/mol, respectivamente. Estos resultados son consistentes con datos de las barreras de migración experimentales y la detección de los isómeros *CN* y *orto*, reportado por Wincel [25]. No se encontró el ET de la migración *CN-orto* propuesto por Wincel. Se observa que la SEP del benzonitrilo no presenta una doble silla al nivel de teoría MP2.

### 5.3. Geometría de los mínimos de la SEP de los bencenos monosustituidos protonados al nivel de teoría MP2.

Las geometrías de los mínimos al nivel de teoría MP2/6-311++G(d,p) para los isómeros monosustituidos protonados no son planas. Como se mencionó en la Introducción, Moran reportó que MP2 predice moléculas de benceno y otras de tipo aromático no planas. Este problema se asocia a la sobreestimación de la correlación entre electrones  $\sigma$  y  $\pi$  y se corrige utilizando funciones base muy grandes. Con la base 6-311++G(d,p), el benceno MP2 presenta una frecuencia imaginaria de 1242.60  $\text{cm}^{-1}$ . Dicha frecuencia corresponde a el movimiento asimétrico de los carbonos del anillo aromático, que llevan a la molécula a una conformación de silla, modo mostrado en la Figura 5.3 (a). Para el caso del bencenio, MP2 predice un ángulo dihedro de 2.17° del C1 respecto a los demás carbonos del anillo. En la tabla 5.2 se presentan los ángulos dihedros del carbono

protonado de bencenos monosustituidos protonados. La presencia de la frecuencia imaginaria para el *meta*-fluorobencenio se debe a estos problemas de MP2 para reproducir geometrías planas en sistemas que se sabe lo son. El modo normal de dicha frecuencia se muestra en la Figura 5.3

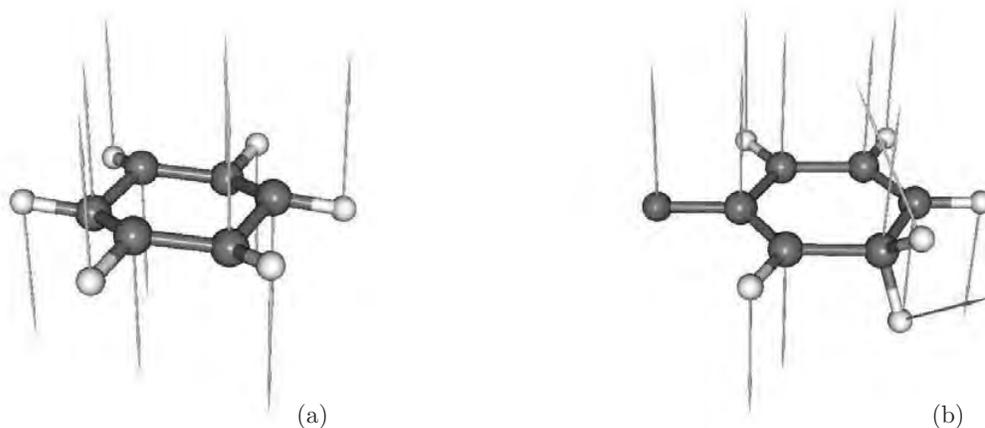


Figura 5.3: Anillos deformados por las frecuencias imaginarias que surgen de una optimización con MP2/6-311++G(d,p). (a) Benceno y (b) *meta*-Fluorobencenio. Las flechas azules indican la dirección en la que se mueven los núcleos en el modo vibracional que cuenta con una frecuencia imaginaria.

## 5.4. Evolución estructural sobre la SEP.

Los cuatro mecanismos de cambio estructural sobre la SEP del fluorobenceno protonado, a partir del isómero *ipso* al *para*, son de conflicto. En estas estructuras de conflicto la inestabilidad estructural está dada por la intersección no transversal de la trayectoria de enlace H-(C-C) y la superficie interatómica de los carbonos, proceso representado en la catástrofe elíptica humbólica discutida en el marco teórico de este trabajo. La migración del protón del flúor al carbono *ipso* ocurre mediante un mecanismo de bifurcación en donde surge un punto crítico degenerado entre el hidrógeno migrante y el flúor, el cual inmediatamente se bifurca en un punto crítico de enlace y en uno de anillo, hasta que el pce  $C_{ipso}-H_{migrante}$  se fusiona con el pca, para generar un punto crítico degenerado que inmediatamente desaparece y da origen a la estructura estable estructural y energética de la protonación en el flúor. La CIR que parte de la silla de segundo orden y se

Tabla 5.2: Ángulos dihedros del carbono protonado para los isómeros de algunos bencenos monosustituidos protonados.  $D_1$  es el ángulo dihedro que forma el C protonado con la parte de la molécula que incluye al sustituyente, y  $D_2$  con la que no lo incluye.

molécula	$D_1$	$D_2$
<i>o</i> -Fbencenio	0.00	0.01
<i>m</i> -Fbencenio	0.05	0.05
<i>p</i> -Fbencenio	0.01	0.00
<i>o</i> -Toluenio	3.64	5.73
<i>m</i> -Toluenio	2.65	2.72
<i>p</i> -Toluenio	0.78	0.78
<i>o</i> -CNbencenio	2.24	2.70
<i>m</i> -CNbencenio	2.60	2.99
<i>p</i> -CNbencenio	0.02	0.01

dirige hacia las estructuras estables y los ET, presenta una combinación de ambos mecanismos.

En la evolución estructural de la SEP del tolueno protonado se presentan los mecanismos de conflicto a lo largo de las migraciones intramoleculares desde el isómero *ipso* al *para* y un mecanismo de bifurcación de la doble silla hacia las especies estables.

Una característica común de las sillas de segundo orden del fluorobencenio y el toluenio es que éstas presentan dos puntos críticos de anillo en las caras de la gráfica molecular, Figura 5.1, a diferencia del bencenio que en la doble silla presenta seis trayectorias de enlace del hidrógeno a los seis carbonos y seis puntos críticos de anillo, Figura 4.6 (b). Los dos anillos en las caras de la gráfica molecular de la silla de segundo orden del benceno monosustituido protonado se forman por tres carbonos y el hidrógeno migrante, debido a las trayectorias de enlace C3-H<sub>migrante</sub>-C5. Como en el caso del bencenio, no se encontraron puntos críticos de caja ni de anillo en un eje perpendicular al plano del anillo que parte del átomo H<sub>migrante</sub>.

En la SEP del benzonitrilo protonado, ET de la migración *N-ipso* está lejos de una catástrofe estructural, sin embargo, la evolución de esta migración presenta un mecanismo de conflicto como en la isomerización del HCN reportada por Bader [68]. Como sucede en los sistemas anteriormente descritos las migraciones protónicas por el anillo se realizan mediante mecanismos de cambio estructural de conflicto.

Debido a la simetría de los bencenos monosustituidos protonados, los estados de transición energéticos no coinciden con las catástrofes estructurales, sin embargo éstas están presentes en todas las migraciones. Como ya se ha discutido en la sección de la migración entre carbonos vecinos para el benceno, la presencia de estas catástrofes es la manifestación de la competencia de los carbonos por la interacción con el Hidrógeno [100, 104].

## 5.5. Deslocalización electrónica

La deslocalización electrónica en los bencenos monosustituidos se utilizó para obtener información de la manera en la que un sustituyente modifica la densidad electrónica que está compartida entre los átomos respecto del benceno. En la figura 5.4 se presentan las deslocalizaciones entre algunos átomos de interés y el índice  $\theta'$  calculados al nivel de teoría MP2.

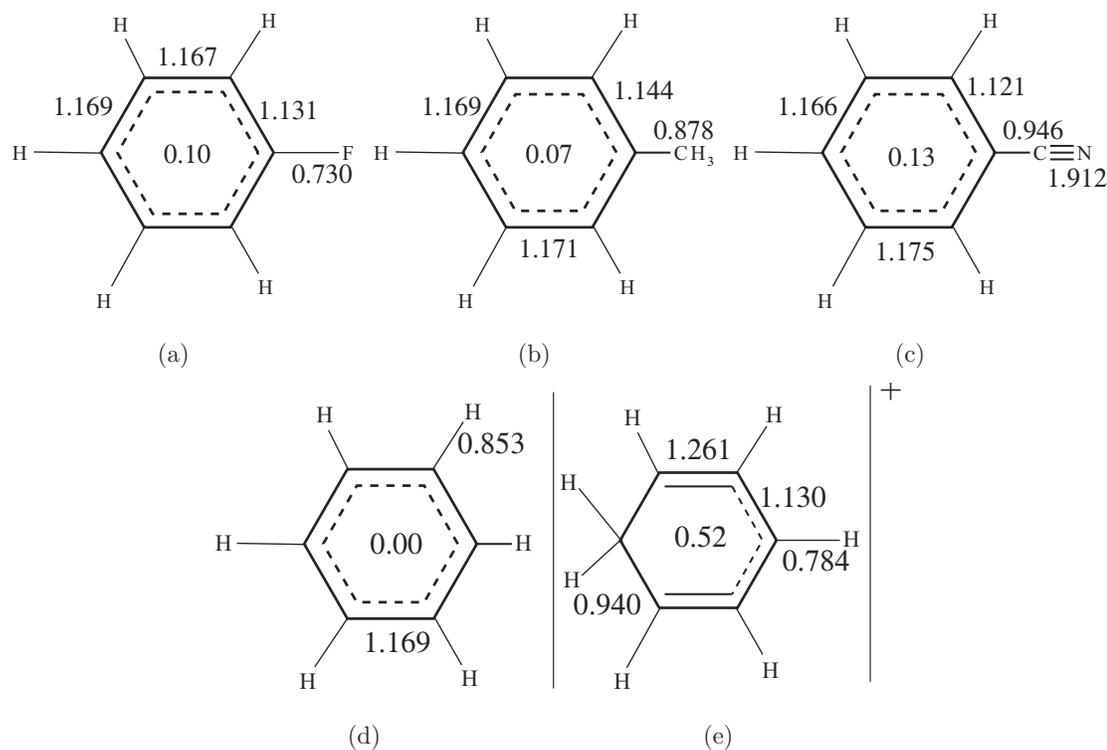


Figura 5.4: Deslocalización electrónica del fluorobenceno (a), tolueno (b), benzonitrilo (c), benceno (d) y bencenio (e). En el centro del anillo se presenta el valor de  $\theta'$ , en la parte exterior del anillo se muestra la deslocalización electrónica entre átomos vecinos.

De la figura 5.4 observamos que el tolueno es el más parecido al benceno en lo que se refiere a  $\theta'$ . Las mayores diferencias en los índices de deslocalización respecto al benceno se encontraron

en el fluorobenceno y el benzonitrilo, que son los grupos desactivantes del anillo aromático que se calcularon en ese trabajo. De los bencenos monosustituídos, el que presenta mayor  $\theta'$  es el grupo desactivante nitrilo, en donde se observa que la mayor deslocalización se encuentra en el grupo funcional CN. Ésta es una manifestación de que el nitrógeno es más susceptible a un ataque electrofílico y no así el anillo aromático, en acuerdo con los resultados energéticos. La aromaticidad en orden decreciente para estos sistemas es: benceno > tolueno > fluorobenceno > benzonitrilo. El patrón de enlace del benceno MP2 es cualitativamente similar al calculado con CASSCF, los valores de deslocalización son menores en dos décimas, y esto se ve reflejado en un valor de  $\theta' = 0.52$ , el cual también es menor en una décima que el calculado con CASSCF.

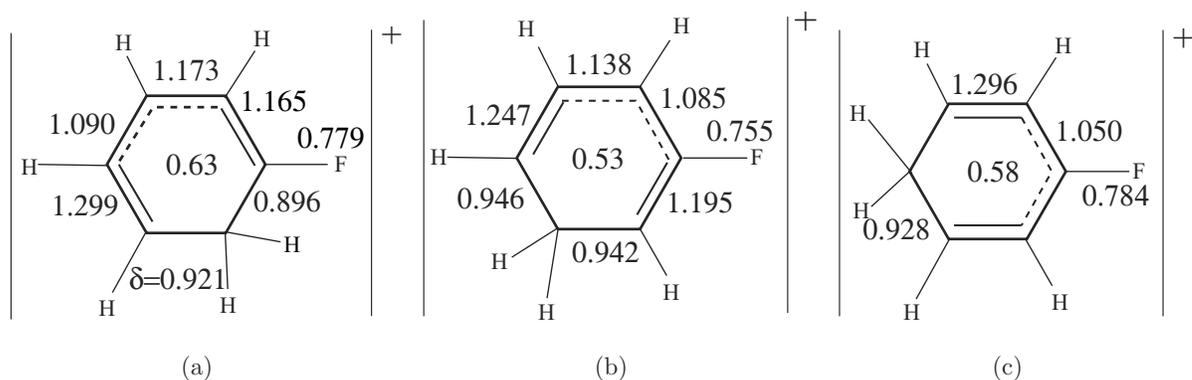


Figura 5.5: Deslocalización electrónica del orto-fluorobencenio (a), meta-fluorobencenio (b) y para-fluorobencenio (c). En el centro del anillo se presenta el valor de  $\theta'$ , en la parte exterior del anillo se muestra la deslocalización electrónica entre átomos vecinos. La doble línea indica un orden de enlace cercano al doble; la punteada indica uno cercano al C-C en el benceno y la continúa uno cercano al enlace sencillo. Los valores de referencia para el etileno y el etano son: 1.544 y 0.860, respectivamente

En la figura 5.5 se muestra el índice  $\theta'$  y los valores de  $\delta(A, B)$  entre átomos vecinos para los isómeros *orto*, *meta* y *para* del fluorobenceno protonado. Se observa que los isómeros *orto* y *para* tienen los índices de deslocalización  $\delta(C1, F)$  más elevados, con un aumento de 0.049 en el *orto* y de 0.054 en el *para*, contra un incremento de 0.025 en *meta*, respecto al fluorobenceno no protonado. Este resultado es consistente con la idea de que la estabilización del catión en el anillo aromático se da mediante conjugación. En ese modelo, Figura 5.6, las especies con pares de electrones disponibles, grupo funcional etiquetado como Z, conjugan sus electrones con el anillo mediante estructuras resonante que incluyen un doble enlace Z-C en los isómeros *orto* y *para*.

Los índices de deslocalización cuantifican el incremento o disminución del orden de enlace, por ello podemos relacionarlos con el modelo de la estabilización del catión en el anillo aromático por conjugación.

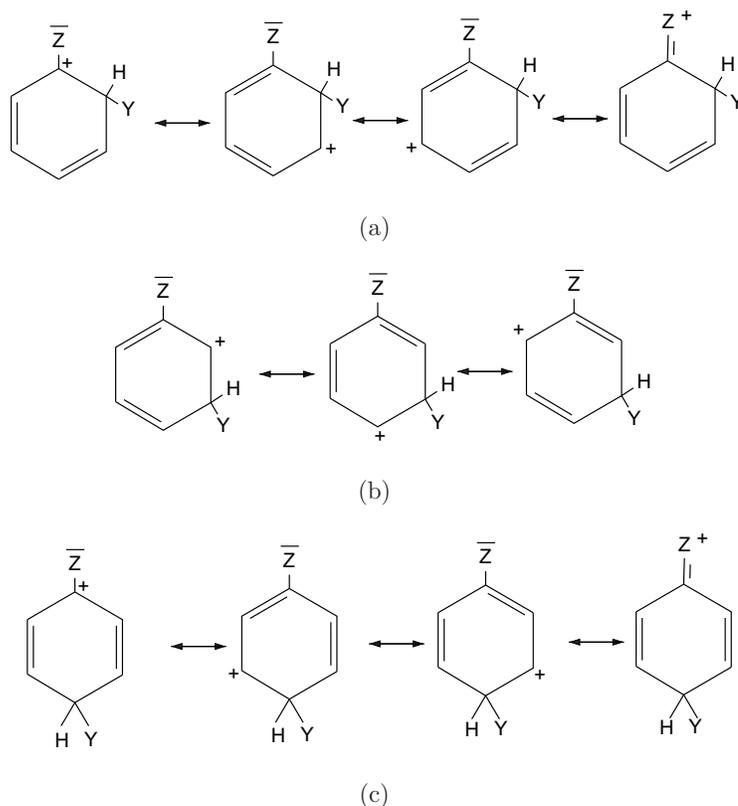


Figura 5.6: Estructuras resonantes de Lewis para especies con electrones disponibles para conjugación con el anillo. Isómero *orto* (a), *meta* (b) y *para* (c).

Aunque los isómeros *orto* y *para* son los que tienen mayor estabilidad energética y deslocalización electrónica consistente con la estabilización del catión en el anillo, son los que más se alejan de la aromaticidad del benceno, sus valores de  $\theta'$  son: 0.63 y 0.58 respectivamente, contra 0.53 del isómero *meta*.

El Tolueno protonado presenta el patrón de enlace de en la Figura 5.7. Para los isómeros *orto*, *meta* y *para* tenemos un incremento, respecto del Tolueno, de los índices de deslocalización C-C entre el carbono CH<sub>3</sub> y el carbono C1 de: 0.023, 0.001 y 0.026. Los isómeros *orto* y *para* presentan incrementos respecto al Tolueno mucho menores que en el caso del Fluorobenceno protonado. Este resultado indica que el incremento del orden de enlace entre el sustituyente y el C1 es despreciable. Por ello el modelo de las estructuras resonantes de Lewis para este caso también es consistente

con los resultados de las  $\delta(A, B)$ . En el modelo de Lewis para este tipo de grupos funcionales sin electrones disponibles para la conjugación, no están presentes las estructuras con un doble enlace entre el sustituyente y el C1 de la Figura 5.6.

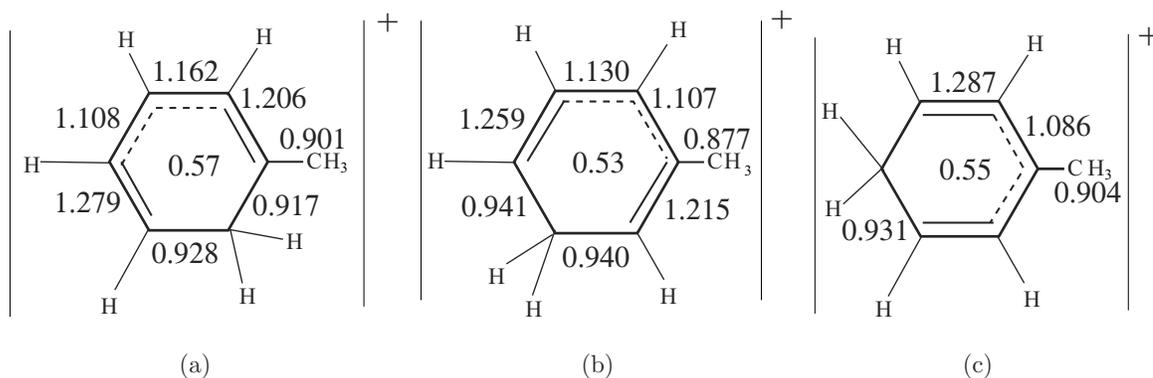


Figura 5.7: Deslocalización electrónica del orto-Tolueno (a), meta-Tolueno (b) y para-Tolueno (c). En el centro del anillo se presenta el valor de  $\theta'$ , en la parte exterior del anillo se muestra la deslocalización electrónica entre átomos vecinos. La doble línea indica un orden de enlace cercano al doble, la punteada uno cercano al C-C en el Benceno y la sencilla uno cercano al enlace sencillo.

En la figura 5.8 se observa que la mayor parte de la densidad de carga compartida se encuentra en el grupo CN. Ésta no se modifica respecto del Benzonitrilo en el isómero *orto*. Incluso, en las protonaciones en *meta* y *para* tiene un incremento de 0.031 y 0.01, respectivamente. Se observa también que el grupo CN no sufre muchos cambios en su estructura electrónica ante el ataque de un electrófilo en el anillo. El análisis energético mostró que el ataque más probable será en el grupo CN, este hecho se ve reflejado en el análisis de la deslocalización electrónica, ya que el ataque electrófilo se realizará en regiones de la molécula en las que el índice de deslocalización electrónica sea mayor, como lo mencionan Matta *et. al.* [37, 38] en su artículo sobre el enlace en hidrocarburos aromáticas policíclicas.

Los incrementos en la deslocalización N-C1 son pequeños después de la protonación, 0.024, 0.004 y 0.012 para los isómeros *orto*, *meta* y *para*, respectivamente. Estos valores muestran que el incremento en el orden de enlace es mínimo y están de acuerdo con la característica de sustituyentes con electrones no disponibles para realizar conjugación, como en el caso del tolueno protonado.

El orden de aromaticidad para los isómeros de los bencenos monosustituidos protonados, de mayor a menor, es: *meta* > *para* > *orto*. Las evidencias mostradas indican que  $\theta'$  no representa una medida de la estabilidad energética de una molécula, y que no existe relación entre el com-

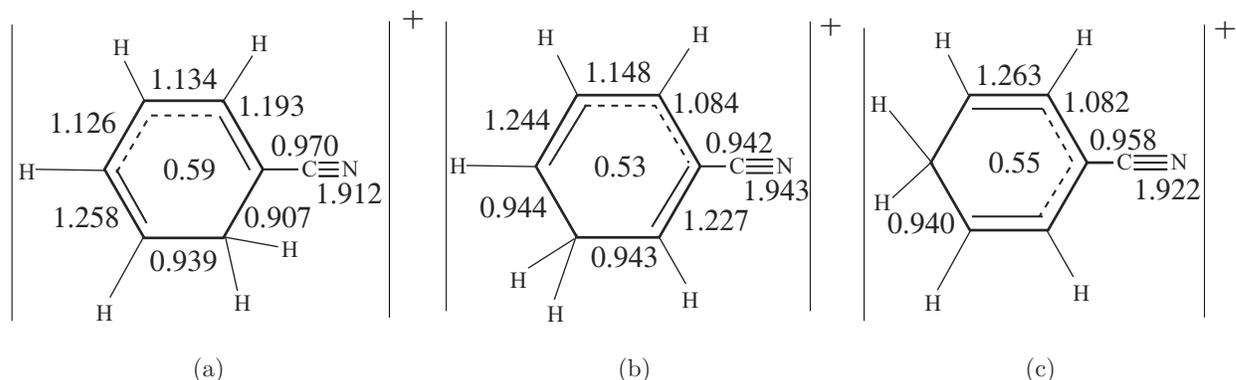


Figura 5.8: Deslocalización electrónica del Benzonitrilo protonado en *orto* (a), *meta* (b) y *para* (c). En el centro del anillo se presenta el valor de  $\theta'$ , en la parte exterior del anillo se muestra la deslocalización electrónica entre átomos vecinos. La doble línea indica un orden de enlace cercano al doble, la punteada orden de enlace cercano al C-C en el benceno y la sencilla un orden de enlace cercano al enlace sencillo.

portamiento orientador de un sustituyente y el valor de  $\theta'$  de los isómeros protonados. El índice  $\theta'$  debe tomarse como una medida del cambio en la simetría de la deslocalización electrónica en una molécula.

## 5.6. Evolución de los descriptores topológicos de $\rho(r)$ a lo largo de las migraciones intramoleculares.

Los descriptores de la topología de la densidad electrónica muestran cuantitativamente la manera en la que se modifica la interacción entre el hidrógeno migrante,  $H_a$ , y los carbonos vecinos,  $C_1$  y  $C_2$ . En la figura 5.9, para el tolueno protonado, se observa que los descriptores son funciones bien comportadas de la coordenada de reacción. Para el caso de la  $\delta(H_a, C_1)$  y  $\rho_b(H_a, C_1)$  se muestra que estas decrecen y tienen un punto de inflexión en la catástrofe de conflicto. Esto indica que, a lo largo de la coordenada de reacción, el enlace  $C_1-H_a$  se va rompiendo mientras el  $C_2-H_a$  se va formando.

Para el caso de la migración *para-meta* del tolueno protonado,  $\nabla^2 \rho_b$  en el pce del enlace  $C_{para} - H_{mig}$ , comienza con valores de  $-0.96$  al principio de la migración y aumenta en hasta llegar a valores alrededor de  $-0.25$  en el estado de transición. Esto indica que la interacción entre el hidrógeno y el carbono se dirige de una capa compartida con valores muy negativos, a una interacción cercana

a la capa cerrada, con valores más cercanos a cero mientras sucede la migración. Después de esto la trayectoria de enlace entre el hidrógeno migrante y el carbono abandonado cambia al carbono que recibirá al hidrógeno.

Por otro lado, la carga neta del hidrógeno migrante aumenta hasta llegar a su máximo en la catástrofe de conflicto, para después caer otra vez. Es interesante ver la influencia que tiene la nube  $\pi$  en el hidrógeno al migrar. Cuando éste se encuentra sobre el enlace C-C presenta una carga neta más elevada que cualquiera de los demás hidrógenos. Cuando el protón se encuentra en la configuración de la doble silla de la SEP, su carga neta es aún mayor, aproximadamente de  $+0.5 e$ .

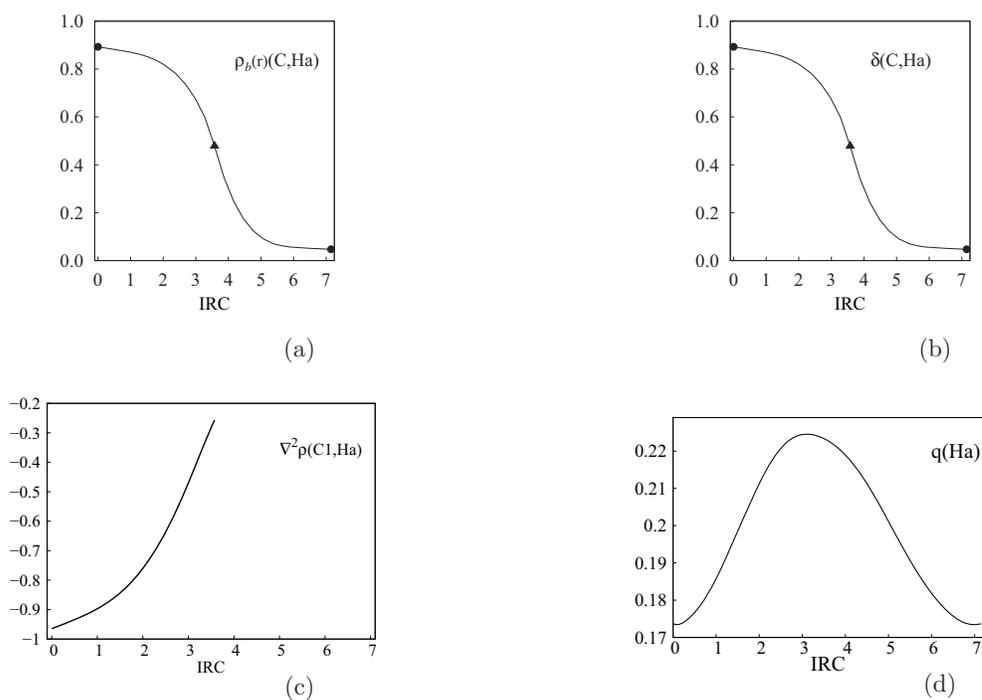


Figura 5.9: Comportamiento de descriptores de la topología de la densidad electrónica para la interacción entre el hidrógeno migrante y los carbonos vecinos para la migración *meta-para* en el tolueno protonado. Densidad electrónica en el pcc C1–Ha,  $\rho_b$  (a). Índice de deslocalización electrónica entre C1 y Ha,  $\delta(C1, Ha)$  (b). Laplaciano de la densidad en el pcc C1–Ha,  $\nabla^2\rho_b$  (c). El punto en donde termina la curva corresponde a la catástrofe de conflicto. Carga neta del Ha,  $q(Ha)$  (d). El comportamiento es cualitativamente similar en todas las migraciones de los bencenos monosustituidos protonados.

## 5.7. Isosuperficies de la densidad electrónica en los Bencenos monosustituidos protonados

El patrón de enlaces mostrado en las Figuras 5.5, 5.7 y 5.8 se puede observar también con las isosuperficies de la densidad electrónica. La isosuperficie del valor de  $\rho_b$  para el punto crítico de enlace C-C en el benceno, 0.304, es la de color lila mostrada en la Figura 5.10 (a). Ésta es la referencia para describir los patrones de enlace del bencenio, de los bencenos monosustituidos y de los isómeros producto de la protonación.

Las Figuras 5.11, 5.12 y 5.13 revelan el patrón de enlace sugerido por el índice de deslocalización electrónica reportado en las secciones anteriores. En las figuras se observa que, debido a la protonación, se incrementa la densidad en el punto crítico de enlace entre los carbonos que se encuentran a un enlace del sitio de protonación. Además, se muestra que los enlaces del carbono protonado con sus vecinos sufren disminución de densidad de carga, y los que están en el otro extremo de la molécula no tienen cambios significativos respecto al benceno.

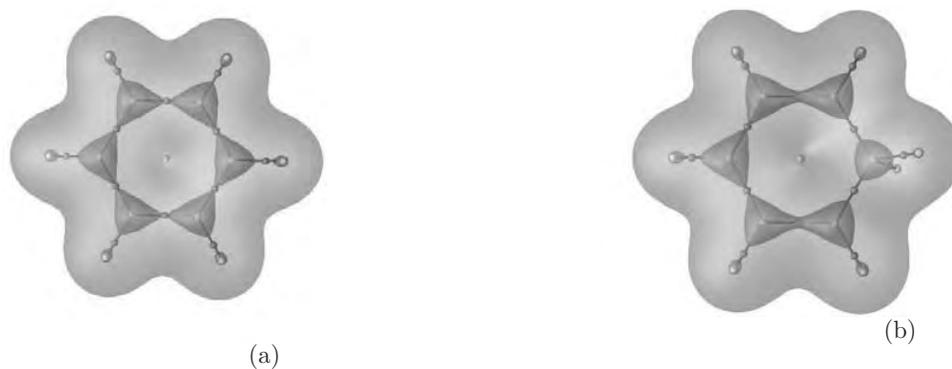


Figura 5.10: Isosuperficies de la densidad electrónica para el benceno (a) y bencenio (b), al nivel de teoría MP2. La externa tiene un valor de 0.01 y la interna de 0.304, es el valor de  $\rho_b$  en el pcc C-C para el benceno.

Las isosuperficies de la densidad electrónica sugieren un patrón de enlace, pero no tienen más información de la de la orientación de los sustituyentes o su reactividad. Esta información es más completa al realcionarla con los descriptores químicos de la densidad electrónica,  $\rho_b(A, B)$ ,  $\nabla^2(A, B)$  y  $\delta(A, B)$ .

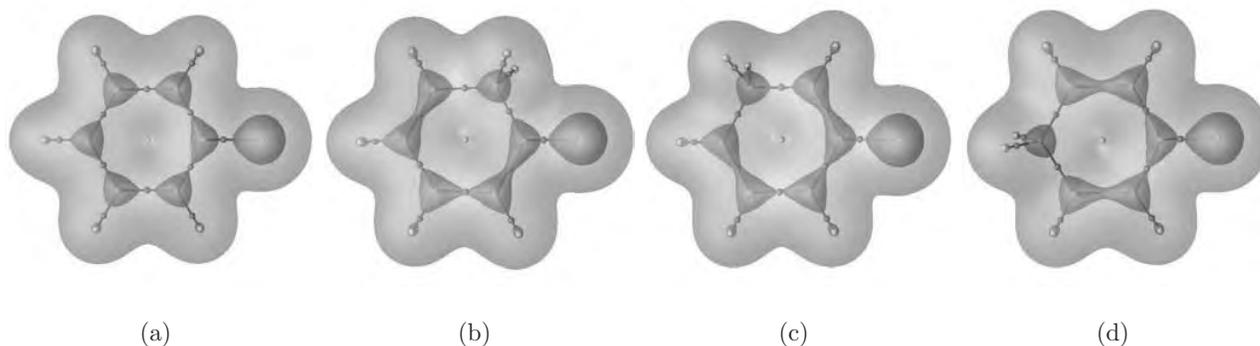


Figura 5.11: Isosuperficies de la densidad electrónica para fluorobenceno (a), *orto*-fluorobenceno (b), *meta*-fluorobenceno (c) y *para*-fluorobenceno (d). La externa tiene un valor de 0.01 y la interna de 0.304, es el valor de  $\rho_b$  en el pce C-C para el benceno.

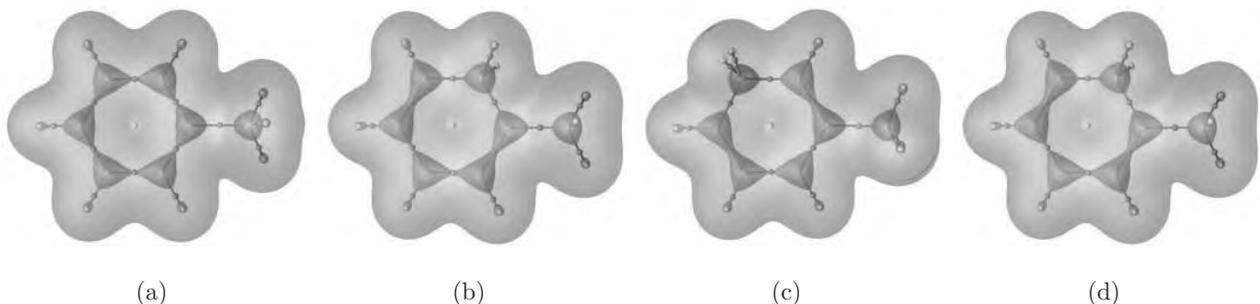


Figura 5.12: Isosuperficies de la densidad electrónica para tolueno (a), *orto*-tolueno (b), *meta*-tolueno (c) y *para*-tolueno (d). La externa tiene un valor de 0.01 y la interna de 0.304, es el valor de  $\rho_b$  en el pce C-C para el benceno.

## 5.8. Potenciales electrostáticos.

El potencial electrostático<sup>2</sup> representa el trabajo necesario para mover una carga unitaria del infinito a un punto en el espacio. Por ello, los lugares con potencial electrostático negativo corresponden a sitios en donde un protón sufre atracción por  $\rho(r)$  y en donde hay acumulación de la densidad de carga. Estos lugares con potenciales electrostáticos muy negativos se pueden relacionar con sitios altamente nucleofílicos de la molécula<sup>3</sup>.

Los lugares con potenciales electrostáticos muy positivos son sitios en donde el protón experimenta repulsión por  $\rho(r)$ , por lo que son sitios deficientes de densidad de carga. Los gráficos que a

<sup>2</sup>El potencial electrostático molecular está definido por  $V(\vec{r}) = \sum_{A \neq Y} \frac{Z_A}{|\vec{r} - \vec{R}_A|} - \int dr' \frac{\rho(r')}{|\vec{r} - \vec{r}'|}$  donde  $Z_A$  es la carga del núcleo  $A$  localizado en  $\vec{R}_A$  [105]

<sup>3</sup>En general estos sitios son lugares de alta basicidad.

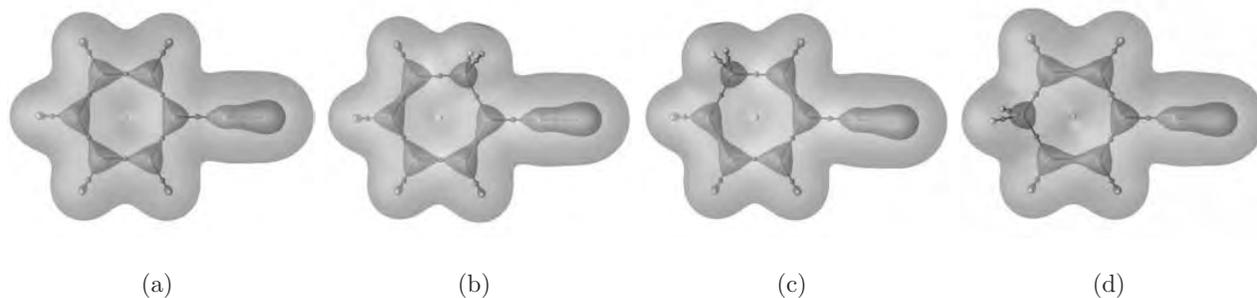


Figura 5.13: Isosuperficies de la densidad electrónica para benzonitrilo (a), y sus isómeros protonados en *orto* (b), *meta* (c) y *para* (d). La externa tiene un valor de 0.01 y la interna de 0.304, es el valor de  $\rho_b$  en el pcc C-C para el benceno.

continuación se presentan son los potenciales electrostáticos de los bencenos monosustituídos, sus isómeros protonados, el benceno y el benceno protonado. La superficie sobre la que se calculó es la dada por los radios de Van der Waals. Cada figura incluye la escala de colores usada para representar los distintos valores del potencial electrostático sobre esta superficie.

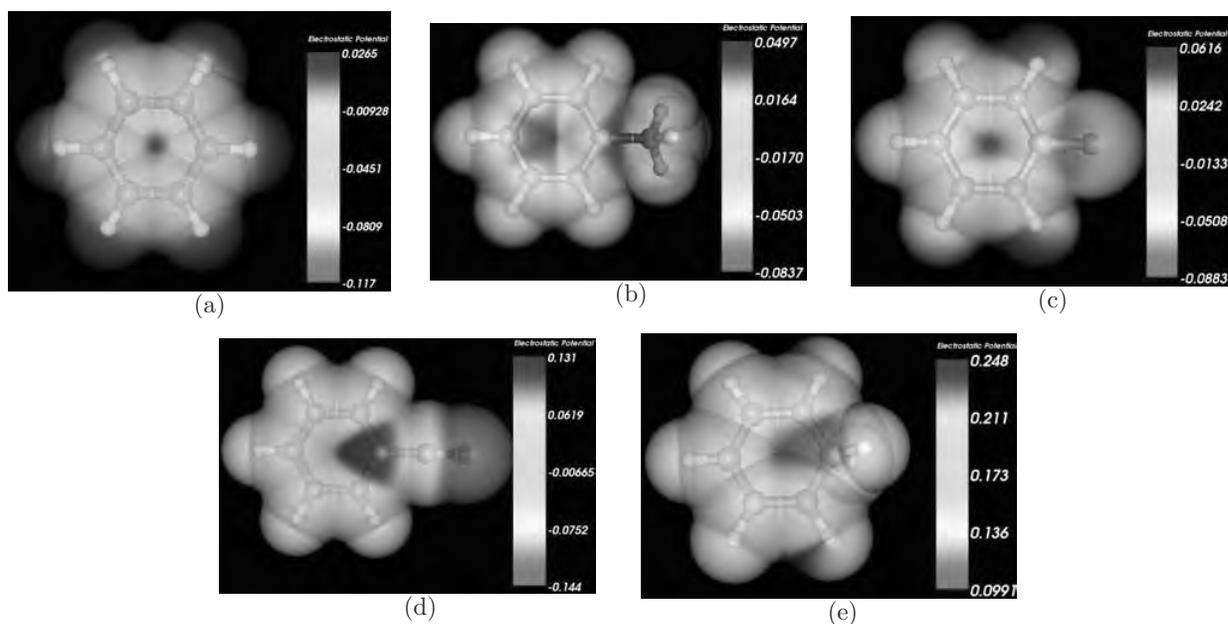


Figura 5.14: Potenciales electrostáticos para el benceno (a), tolueno (b), fluorobenceno (c), benzonitrilo (d) y benceno (e).

Los potenciales electrostáticos muestran la diferencia entre grupos de sustituyentes activantes y desactivantes. Se observa que el tolueno, Figura 5.14 (b), muestra un potencial negativo mayor en el anillo que el caso del fluorobenceno, Figura 5.14 (c), benzonitrilo, Figura 5.14 (d). Este

potencial es más grande incluso que el que presenta el benceno. Este hecho se relaciona con la característica de activación del anillo aromático de parte del sustituyente metilo. El fluorobenceno presenta valores más positivos que el benceno, pero menores en magnitud que el benzonitrilo. Este dato está de acuerdo con el carácter desactivante mayor del grupo CN respecto al fluor.

Cuando se realiza la protonación sobre los bencenos monosustituidos protonados, el potencial electrostático en el anillo se ve afectado claramente. Éste presenta únicamente valores positivos sobre el anillo de carbonos. Este comportamiento se debe a la transferencia de carga del anillo hacia el protón en el carbono ipso.

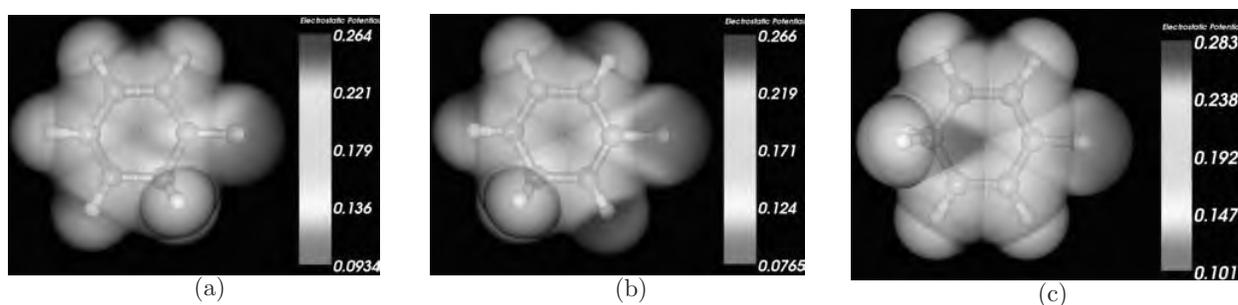


Figura 5.15: Potenciales electrostáticos para los isómeros *orto*, *meta* y *para* del fluorobenceno protonado, (a), (b) y (c), respectivamente. La superficie sobre la que se calculó es la dada por los radios de Van der Waals.

En las figuras 5.15, 5.16 y 5.17 se observa que el patrón de enlace mostrado por  $\delta(C, C)$  es reproducido de manera general por el potencial electrostático. Aproximadamente a dos enlaces de distancia del carbono protonado se presentan los lugares con potenciales electrostáticos menos positivos en la molécula, y si relacionamos a estas regiones de la molécula con ordenes de enlace mayores tenemos un patrón de enlace similar al mostrado por  $\delta(C, C)$  y  $\rho_b$ . Podemos observar también que no hay relación entre las características del potencial electrostático y las características de estabilidad energética de los diferentes isómeros estudiados.

El benzonitrilo presenta los valores negativos más grandes de todos los bencenos monosustituidos, estos sitios de elevado potencial electrónico se encuentran sobre el nitrógeno. En el anillo de carbonos el benzonitrilo presenta el potencial electrostático más positivo. Este resultado es consistente con el resultado energético, en donde se mostró que el sitio más probable de protonación es el nitrógeno.

De acuerdo con los resultados de este capítulo, el análisis de potenciales electrostáticos complementa el estudio de la estructura electrónica de la TCAEM, y a pesar de que el nivel de teoría MP2

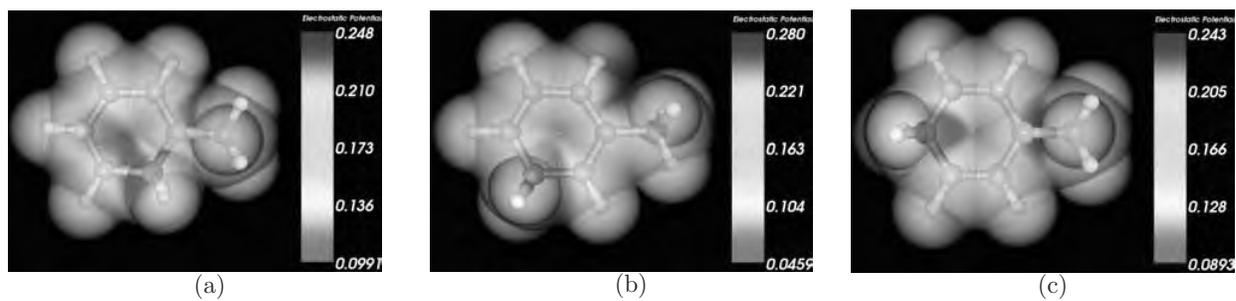


Figura 5.16: Potenciales electrostáticos para los isómeros *orto*, *meta* y *para* del tolueno protonado, (a), (b) y (c), respectivamente.

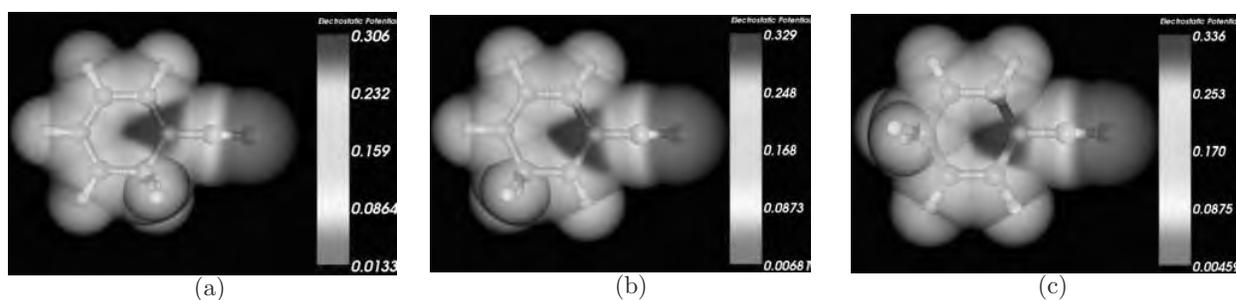


Figura 5.17: Potenciales electrostáticos para los isómeros *orto*, *meta* y *para* del benzonitrilo protonado, (a), (b) y (c), respectivamente.

no predice de manera precisa las geometrías y las barreras energéticas, es útil para la discusión de la estructura electrónica y la reactividad de los intermediarios de Wheland.

# Capítulo 6

## Conclusiones

Es una práctica común interpretar los fenómenos químicos en términos de la distribución electrónica de las moléculas involucradas, aunque tal conocimiento es frecuentemente de naturaleza cualitativa por que las propiedades de la densidad electrónica por lo general no están disponibles. Los resultados discutidos en este trabajo comprenden un esfuerzo hacia el entendimiento de información experimental de carácter estructural, magnética y energética del catión benceno usando descriptores topológicos de la teoría cuántica de átomos en moléculas. Por ejemplo: el modelo de estructuras resonantes de Lewis para los intermediarios de Wheland es recuperado, el sexteto aromático se rompe y podemos calcular la manera en la que el intermediario es distinto al benceno con el índice  $\theta'$ , las constantes de acoplamiento indirectas C-H, esencialmente representadas por la contribución física del contacto de Fermi, son interpretadas desde la deslocalización electrónica entre átomos topológicos. El análisis de las migraciones y las eliminaciones de H y H<sub>2</sub> ofrece más información relevante cuando se involucra el estudio de la evolución de la densidad electrónica a lo largo de los resultados energéticos. Por ejemplo, existen cambios importantes que ocurren en la distribución electrónica en el momento en que se forma la molécula de H<sub>2</sub> en la eliminación de H<sub>2</sub> del catión benceno. Además, en este modelo es posible rastrear las transferencias de carga y cambios en la estructura electrónica a lo largo de una coordenada de reacción.

El análisis de la evolución de la densidad electrónica a lo largo de la superficie de energía potencial ha mostrado su utilidad en el presente trabajo. En el estudio de los cambios químicos que sufren los intermediarios de Wheland, con base a la evolución de la distribución de carga, se ha logrado comprender más sobre algunos de los comportamientos químicos de estas especies con gran importancia en Química Orgánica. Ejemplos de ello son: la racionalización del comportamiento

magnético y estructural del catión bencenio en términos de la topología de la densidad electrónica; el análisis topológico de la evolución de la estructura molecular, deslocalización, aromaticidad y otros descriptores químicos de los intermediarios de Wheland que son consistentes con modelos ampliamente utilizados en la química, como las estructuras resonantes de Lewis. Un ejemplo de la conexión de los resultados teóricos con los modelos químicos es la explicación de la estabilización del carbocatión en el catión bencenio mediante el uso de los descriptores de la topología de  $\rho(r)$ . En este sentido, fue posible investigar la ruptura de la aromaticidad, por la protonación en sistemas bencenoides, con el índice  $\theta'$  el cual puede ser interpretado como la desviación de la aromaticidad respecto al benceno en términos de la deslocalización electrónica.

Por otro lado, se mostró en este estudio que la metodología MP2/6-311++G(d,p) no reproduce de manera precisa las características geométricas y energéticas de las migraciones intramoleculares. Sin embargo, estos problemas tienen un impacto mínimo en las características de  $\rho(r)$  ya que el error en la geometría es pequeño, como lo podemos observar en las diferencias mínimas entre los índices de deslocalización y de aromaticidad del bencenio a los niveles de teoría CASSCF y MP2.

# Capítulo 7

## Trabajo Futuro

La experiencia que se obtuvo en este trabajo da la pauta para estudiar a los bencenos monosustituidos protonados y sus procesos de migración y eliminaciones con la metodología multireferencial. Como se vio en esta tesis las barreras obtenidas son muy cercanas a las experimentales cuando se aplica la metodología MRMP2(CASSCF(6/6)). Por lo que se propone realizar un análisis de la necesidad del método multiconfiguracional en el estudio de la eliminación de hidrógeno para los bencenos monosustituidos protonados, por ejemplo una primera aproximación sería estudiar las contribuciones de las funciones de configuración de estado en los puntos críticos de la superficie de energía potencial. Además se puede aplicar el mismo tipo de análisis para la transferencia protónica a moléculas de agua del benceno protonado y bencenos monosustituidos protonados. Esto nos acercará un paso más a la descripción de las reacciones de sustitución electrofílica aromática, ya que se prevee que se obtendrán perfiles que den cuenta de la eliminación de un protón solvatado, a diferencia de lo que se obtuvo en el presente trabajo.

Además de lo anterior, se recomienda el análisis de la topología de  $\rho(r)$  para estudiar la estructura electrónica e interpretar los cambios químicos que sufren las moléculas estudiadas, partiendo de las funciones obtenidas con los métodos de cálculo adecuados.

# Apéndices

## .1. Generación de CSF's

Una CSF puede ser construida por un producto de funciones espaciales y de espín. Cuando la parte espacial es antisimétrica, la función del espín,  $\Theta^{(S,M)}$ , es simétrica en la permutación de variables ante los operadores  $\hat{S}^2$  y  $\hat{S}_z$ .

$$\mathbf{S}^2\Theta^{(S,M)}(S_1, S_2 \cdots S_N) = S(S+1)\Theta^{(S,M)}(S_1, S_2 \cdots S_N) \quad (1)$$

$$\mathbf{S}_z\Theta^{(S,M)}(S_1, S_2 \cdots S_N) = M\Theta^{(S,M)}(S_1, S_2 \cdots S_N) \quad (2)$$

en donde se muestra que ante una permutación de variables se conserva la simetría, esto es, las eigenfunciones de espín siguen siéndolo ante la permutación y los eigenvalores son los mismos.

$$\mathbf{S}^2\Theta^{(S,M)}(S_2, S_1 \cdots S_N) = S(S+1)\Theta^{(S,M)}(S_2, S_1 \cdots S_N) \quad (3)$$

$$\mathbf{S}_z\Theta^{(S,M)}(S_2, S_1 \cdots S_N) = M\Theta^{(S,M)}(S_2, S_1 \cdots S_N) \quad (4)$$

Dado el resultado anterior, es posible tomar cualquier producto de funciones orbitales espaciales con un factor de espín  $\Theta^{(S,M)}$ , y el resultado puede ser antisimetrizado respecto a las variables espaciales y de espín<sup>1</sup>. Como consecuencia se produce una eigenfunción de espín antisimétrica, lo cual reduce el problema de la construcción de funciones de onda completas a encontrar eigenfunciones de espín que cumplan con las ecuaciones 1, 2, 3 y 4. Dos operadores para la generación de eigenfunciones de espín, a partir de unas ya conocidas, son de gran utilidad. Éstos son los operadores  $\mathbf{S}^+$  y  $\mathbf{S}^-$ , definidos por  $\mathbf{S}^\pm = \mathbf{S}_x \pm i\mathbf{S}_y$ . El efecto de operar  $\mathbf{S}^\pm$  en una eigenfunción normalizada  $\Theta^{(S,M)}$  es la producción de eigenfunciones con el valor de M incrementado o disminuido en una unidad o en su defecto si la operación está fuera del rango de  $+S$  a  $-S$  la función es destruida<sup>2</sup>.

$$\mathbf{S}^+\Theta^{(S,M)} = [(S+M+1)(S-M)]^{1/2}\Theta^{(S,M+1)} \quad (5)$$

$$\mathbf{S}^-\Theta^{(S,M)} = [(S-M+1)(S+M)]^{1/2}\Theta^{(S,M-1)} \quad (6)$$

---

<sup>1</sup>El operador de antisimetrización está definido por la suma operadores de permutación escalados por coeficientes  $\epsilon_P$ ,  $A = \frac{1}{N!} \sum_P \epsilon_P P$

<sup>2</sup>Para un sistema monoeléctrico se cumple que  $\mathbf{S}^+\alpha = 0$ ,  $\mathbf{S}^+\beta = \alpha$ ,  $\mathbf{S}^-\alpha = \beta$  y  $\mathbf{S}^-\beta = 0$ . La ecuación 5 proporciona una manera de construir  $2S+1$  eigenfunciones de espín pertenecientes a una familia con un  $S$  fijo y con  $M = S, S-1, \dots, -S$  a partir de una sólo función.

### Construcción de la parte de simetría de espín

Existen principalmente dos métodos para la construcción de las funciones adaptadas por espín: El método sintético, mediante el cual el conjunto de eigenfunciones linealmente independientes, con algún valor de  $\mathbf{S}$  y  $\mathbf{M}$ , es construido por un procedimiento sistemático, [106, 107] y el analítico, en donde la función es extraída de una función arbitraria (p. ej. una combinación de eigenfunciones) mediante un operador de proyección, Lodwin et. al. [107, 108].

El método analítico parte de una función arbitraria de espín,  $\Theta$ , la cual debe ser expresada en términos del conjunto completo de  $\Theta_k^{(S,M)}$ , dicho conjunto incluye todas las posibles opciones del esquema de acoplamiento y por lo tanto de  $S$ ,  $M$  y  $k$ .  $\Theta = \sum_{S,M} C_k^{(S,M)} \Theta_k^{(S,M)}$ . Después de la construcción de la función se analizan cada uno de los  $\Theta_k^{(S,M)}$ . Dicho análisis elimina las componentes que puedan generar una función que no cumpla con la simetría de espín deseada o los que no sean linealmente independientes.

Dentro de los métodos sintéticos está el método de apareamiento de espín, el cual parte de funciones con simetría de espín determinada. Por ejemplo dos eigenfunciones que describen dos grupos de electrones, una de  $N_1$  y otra de  $N_2$  electrones:

$$\Theta_1^{(S_1, M_1)}(S_1, \dots, S_{N_1}) , \quad \Theta_2^{(S_2, M_2)}(S_{N_1+1}, \dots, S_{N_1+N_2}) \quad (7)$$

se utilizan para generar los posibles  $(2S_1+1)(2S_2+1)$  productos, que serán ocupados para construir eigenfunciones de espín  $(S, M)$  con  $S = S_1 + S_2, S_1 + S_2 - 1, \dots, |S_1 - S_2|$ , y con todos los valores de  $M$  permitidos. Después, estas eigenfunciones se combinan mediante el llamado acoplamiento de espines paralelos:

$$\alpha(s_1)\alpha(s_2) \cdots \alpha(s_n) , \quad (S = M = \frac{1}{2}n) \quad (8)$$

Dos casos simples son: el producto  $\Theta_1^{(0,0)}\Theta_2^{(0,0)}$ , que es una eigenfunción con  $S = M = 0$ ; y  $\Theta_1^{(0,0)}\Theta_2^{(S_2, M_2)}$ , donde  $S_1 = 0$  y  $S_2 \neq 0$ , que es una eigenfunción con  $S = S_2$  y  $M = M_2$ .

Es posible combinar cualquier producto de funciones de espines apareados, ecuación 8, con un producto de  $n_2$  espines paralelos acoplados, ecuación 8, para obtener una eigenfunción con  $S = M = \frac{1}{2}n_2$ . Si se requiere una eigenfunción con espín total  $S$  necesitamos un acoplamiento de  $2S$  espines, y si hay  $N$  electrones utilizaremos  $g = \frac{1}{2}(N - 2S)$  pares de espines. Un ejemplo de una eigenfunción de espín es:

$$\Theta_k = 2^{-1/2}[\alpha(s_i)\beta(s_j) - \beta(s_i)\alpha(s_j)] \times 2^{-1/2}[\alpha(s_k)\beta(s_l) - \beta(s_k)\alpha(s_l)] \cdots \alpha(s_p)\alpha(s_q) \cdots \alpha(s_N) \quad (9)$$

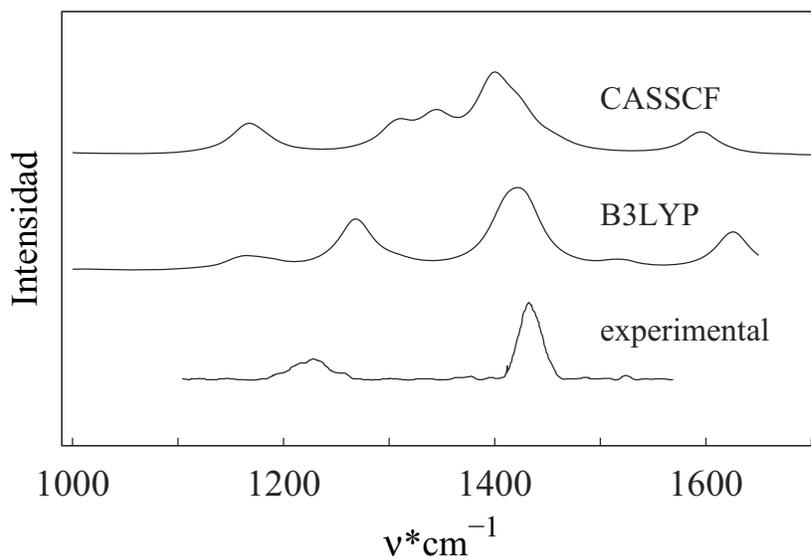
donde  $k$  es la etiqueta del esquema de acoplamiento de espín, asociado con esta selección particular de apareamiento de espín  $(i, j)$ ,  $k, l$ , etc. Mediante este esquema podemos generar una basta cantidad de funciones propias de espín con el mismo eigenvalor, las cuales no son necesariamente linealmente independientes.

Para sistemas de muchos electrones, es un reto encontrar una metodología que combine funciones espaciales y de espín de una manera tal que describan un determinado estado electrónico. Para ello, se pueden utilizar metodos como el método gráfico del grupo unitario, GUGA [50], el que se utilizó para la construcción de las funciones de onda en el estudio de la PES del bencenonio.

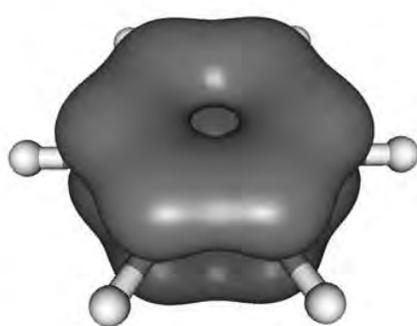
GUGA, es un método de construcción de funciones de configuración de estado que asegura la independencia lineal de las eigenfunciones y la multiplicidad de la CSF mediante el análisis de la simetría del grupo unitario asociado a el sistema electrónico que describe. La justificación para ello es que las relaciones de conmutación que cumplen los operadores de creación y aniquilación electrónicos son las mismas que cumple el grupo unitario. [109] Mediante estas propiedades, es posible establecer un método gráfico con el análisis de las tablas de Young y Paldus para obtener únicamente representaciones irreducibles de una familia de funciones, para la construcción de una función adaptada por espín. [49, 50]. Ésta es una de las aplicaciones de la teoría de grupos que es extremadamente útil para el cómputo de funciones de onda adecuadas, y para la optimización de los tiempos de cómputo en cálculos electrónicos.

## .2. Espectros IR del bencenio.

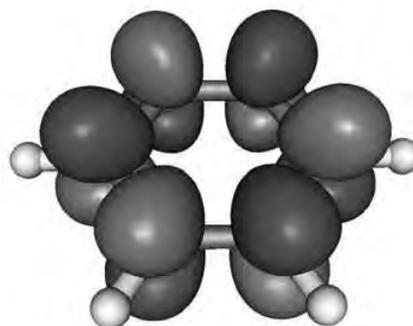
A continuación se presenta una comparación entre los espectros calculados y el experimental, obtenido por Jones *et. al* [15], del bencenio. Los espectros teóricos han sido escalados con un factor que permite ajustar el espectro teórico del benceno al experimental. [110] Para el caso de B3LYP(6-311++G(d,p)) se utilizó el factor de escalamiento de 0.982, para CASSCF(6-311++G(d,p)) de 0.920. Se puede observar que B3LYP es una aproximación muy buena para predecir el espectro en la región que se encuentra entre los 1400 y 1500  $\text{cm}^{-1}$ , llamada de huella digital para el benceno protonado, ya que presenta una banda característica al rededor de los 1440  $\text{cm}^{-1}$ .



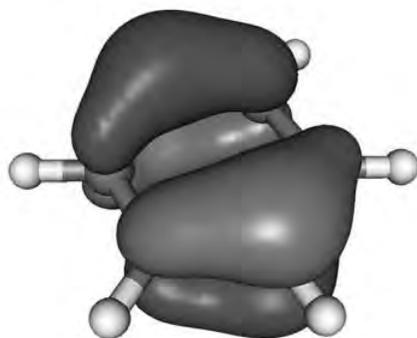
### .3. Espacio activo 6/6 del benceno.



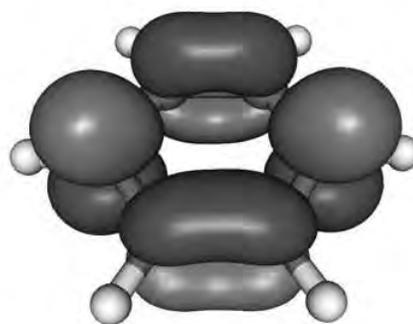
(a) Orbital 19



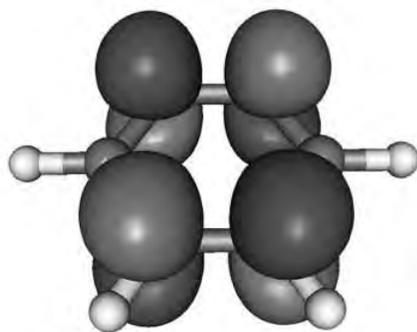
(b) Orbital 20



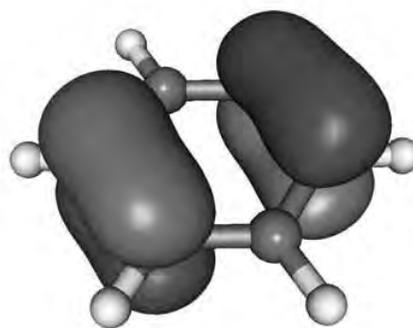
(c) Orbital 21



(d) Orbital 22



(e) Orbital 23



(f) Orbital 24

Figura 1: Espacio activo completo de tipo Huckel del benceno protonado. El modelado de los orbitales se realizó con el programa Molekel. [89]

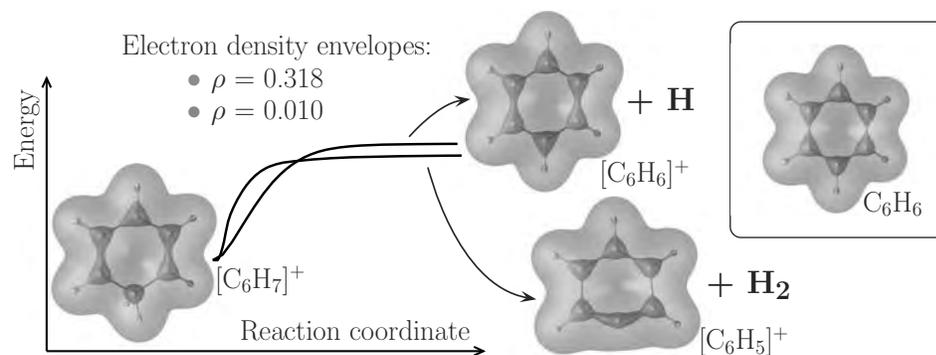
## .4. Comparativo energético entre los métodos HF, CASSCF(6, MRMP2 y MP2

En la siguiente tabla observamos el efecto de la inclusión de la correlación estática y dinámica con las metodologías que se utilizaron en esta tesis. Observamos que Hartree-Fock muestra barreras energéticas muy elevadas comparadas con las experimentales. Con MP2 tenemos barreras demasiado bajas, mientras que CASSCF está en un punto intermedio entre Hartree-Fock y MP2. Finalmente la corrección perturbativa sobre la función CASSCF es la que mejor se ajusta al experimento.

Tabla 1: Energías relativas a los niveles de teoría HF, MP2, CASSCF(6/6) y MRMP2 (en kcal/mol).

Molécula	HF	MP2	CASSCF(6/6)	MRMP2(6/6)	experimental
$[\text{C}_6\text{H}_7]^+$	0.00	0.00	0.00	0.00	0.0
ET mig. 1-2	17.16	6.31	11.78	9.50	10.0
Silla de segundo orden	71.03	45.86	67.50	50.13	—
$[\text{C}_6\text{H}_6]^+ + \text{H}$ restringido a $C_s$	—	—	72.00	80.33	80.8
$[\text{C}_6\text{H}_6]^+ + \text{H}$ no restringido	—	—	72.00	80.54	68.8 y 65
$[\text{C}_6\text{H}_5]^+ + \text{H}_2$	—	—	66.99	72.37	—

## .5. Resumen gráfico



The evolution of  $\rho(r)$  of benzenium provides insight on the nature of the chemical bond along the potential energy surface.

## .6. Glosario de Términos

- CIR : Coordenada intrínseca de reacción
- CAS: Espacio activo completo.
- CASSCF: Campo autoconsistente de espacio activo completo.
- ET: Estado de transición.
- IR: Infrarrojo.
- RMN: Resonancia magnética nuclear.
- MCSCF: Campo autoconsistente multiconfiguracional.
- MP2: Teoría de perturbaciones Møller-Plesset a segundo orden.
- MRMP2: Teoría de perturbaciones Møller-Plesset a segundo orden multireferencial.
- PES: Superficie de energía potencial.
- pca: punto crítico de anillo.
- pcc: punto crítico de caja.
- pcd: punto crítico degenerado.
- pce: punto crítico de enlace.
- pcn: punto crítico nuclear.
- TCAEM: Teoría cuántica de átomos en moléculas.

## **.7. Artículo**

















---

## Bibliografia

- [1] L. Ebersson, M. P. Hartshorn, F. Radner, and O. Persson. Radical cation mechanism of aromatic halogenation by halogens or iodine chloride in 1,1,1,3,3,3-hexafluoropropan-2-ol. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, (1):59–70, 1998.
- [2] F. Fuster, A. Sevin, and B. Silvi. Topological analysis of the electron localization function (elf) applied to the electrophilic aromatic substitution. *J. Phys. Chem. A*, 104(4):852–858, 2000.
- [3] S. R. Gwaltney, S. V. Rosokha, M. Head-Gordon, and J. K. Kochi. Charge-transfer mechanism for electrophilic aromatic nitration and nitrosation via the convergence of (ab initio) molecular-orbital and marcus-hush theories with experiments. *J. Am. Chem. Soc.*, 125(11):3273–3283, 2003.
- [4] P. M. Esteves, J. W. D. Carneiro, S. P. Cardoso, A. G. H. Barbosa, K. K. Laali, G. Rasul, G. K. S. Prakash, and G. A. Olah. Unified mechanistic concept of electrophilic aromatic nitration: Convergence of computational results and experimental data. *J. Am. Chem. Soc.*, 125(16):4836–4849, 2003.
- [5] A. V. Sokolov. New aspects of electrophilic aromatic substitution mechanism: Computational model of nitration reaction. *Int. J. Quantum Chem.*, 100(1):1–12, 2004.
- [6] J. March and B. M. Smith. *Advanced Organic Chemistry*. Wiley Inter-Science, New York, 5th edition, 2001.
- [7] G. A. Olah, R. H. Schlosberg, R. D. Porter, Y. K. Mo, D. P. Kelly, and G. D. Mateescu. Stable carbocations. cxxiv. benzenium ion and monoalkylbenzenium ions. *J. Am. Chem. Soc.*, 94(6):2034–2043, 1972.
- [8] G. A. Olah, R. J. Spear, G. Messina, and P. W. Westerman. Stable carbocations. clxx. ethylbenzenium ions and the heptaethylbenzenium ion. *J. Am. Chem. Soc.*, 97(14):4051–4055, 1975.
- [9] G. A. Olah, J. S. Staral, G. Asencio, G. Liang, D. A. Forsyth, and G. D. Mateescu. Stable carbocations. 215. Carbon-13 nuclear magnetic resonance spectroscopic study of the ben-

- 
- zenium, naphthalenium, and anthracenium ions. *J. Am. Chem. Soc.*, 100(20):6299–6308, 1978.
- [10] W. C. Ermler, R. S. Mulliken, and E. Clementi. Ab initio scf computations on benzene and the benzenium ion using a large contracted gaussian basis set. *J. Am. Chem. Soc.*, 98(2):388–394, 1976.
- [11] H-J. Kohler and H. Lischka. Theoretical investigations on carbocations. structure and stability of  $C_3H_5^+$ ,  $C_4H_9^+$  (2-butyl cation),  $C_5H_5^+$ ,  $C_6H_7^+$  (protonated benzene), and  $C_7H_{11}^+$  (2-norbornyl cation). *J. Am. Chem. Soc.*, 101(13):3479–3486, 1979.
- [12] T. Sordo and J. Beltrán. A theoretical study of benzene protonation. *J.S.C. Perkin II*, pages 1486–1489, 1979.
- [13] D. Lenoir. The electrophilic substitution of arenes: Is the  $\pi$  complex a key intermediate and what is its nature? *Angew. Chem. Int. Ed.*, 42(8):854–857, 2003.
- [14] R. S. Mason, C. M. Williams, and P. D. J. Anderson. The face-centered pi-complex isomer of the benzenium ion is probably the most stable form in the gas-phase - experimental-evidence. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (10):1027–1028, 1995.
- [15] W. Jones, P. Boissel, B. Chiavarino, M. E. Crestoni, S. Fornarini, J. Lemaire, and P. Maitre. Infrared fingerprint of protonated benzene in the gas phase. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 42(18):2057–2059, 2003.
- [16] M. N. Glukhovtsev, A. Pross, A. Nicolaidis, and L. Radom. Is the most stable gas-phase isomer of the benzenium cation a face-protonated pi-complex. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (22):2347–2348, 1995.
- [17] D. Schroder, J. Loos, H. Schwarz, R. Thissen, and O. Dutuit. Protonated benzene: A case for structural memory effects? *J. Phys. Chem. A*, 108(45):9931–9937, 2004.
- [18] O. Dopfer, N. Solcá, J. Lemaire, P. Maitre, M-E Crestoni, and Fornarini S. Protonation sites of isolated fluorobenzene revealed by ir spectroscopy in the fingerprint range. *J. Phys. Chem. A*, 109(35):7881–7887, 2005.

- 
- [19] W. J. Hehre and J. A. Pople. Molecular orbital theory of the electronic structure of organic compounds. xv. Protonation of benzene. *J. Am. Chem. Soc.*, 94(20):6901–6904, 1972.
- [20] J.C. Sancho-García. A comparative study of modern and robust computational methods applied to [pi]-complexes of moderate size: The case of the ethene/benzenium ion complex. *Chem. Phys. Lett.*, 468(4-6):138 – 142, 2009.
- [21] T. S. Zyubina, A. M. Mebel, M. Hayashi, and S. H. Lin. Theoretical study of multiphoton ionization of cyclohexadienes and unimolecular decomposition of their mono- and dication. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 10(17):2321–2331, 2008.
- [22] S. T. Howard and K. Wozniak. The effect of electron correlation on the structure and properties of the benzenium ion. *Chem. Phys. Lett.*, 212(1-2):1–4, 1993.
- [23] E. del Rio, R. Lopez, and T. L. Sordo. A theoretical study of the h-2 elimination from c6h7+: An example of the role of back-donation in carbocation chemistry. *J. Phys. Chem. A*, 101(51):10090–10094, 1997.
- [24] G. E. Douberly, A. M. Ricks, P. V. R. Schleyer, and M. A. Duncan. Infrared spectroscopy of gas phase benzenium ions: Protonated benzene and protonated toluene, from 750 to 3400 cm(-1). *J. Phys. Chem. A*, 112(22):4869–4874, 2008.
- [25] H. Wincel, R. H. Fokkens, and Nibbering N. M. M. Site of protonation of benzonitrile hydrogen interchange in the protonated species. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, 1:225–232, 1990.
- [26] D. Z. Wang and A. Streitwieser. An ab initio study of electrophilic aromatic substitution. *Theor. Chem. Acc.*, 102(1-6):78–86, 1999.
- [27] C. F. Bernasconi, P. J. Wenzel, and M. L. Ragains. Proton transfers in aromatic and antiaromatic systems. How aromatic or antiaromatic is the transition state? An ab initio study. *J. Am. Chem. Soc.*, 130(14):4934–4944, 2008.
- [28] Stein Kolboe and Stian Svelle. Does an ethene/benzenium ion complex exist? A discrepancy between B3LYP and MP2 predictions. *J. Phys. Chem. A*, 112(29):6399–6400, 2008.

- 
- [29] Stein Kolboe, Stian Svelle, and Bjørnar Arstad. Theoretical study of ethylbenzenium ions: The mechanism for splitting off ethene, and the formation of a complex of ethene and the benzenium ion. *J. Phys. Chem. A*, 113(5):917–923, 2009.
- [30] Tanja van Mourik. Basis set superposition error effects cause the apparent nonexistence of the ethene/benzenium ion complex on the MP2 potential energy surface. *J. Phys. Chem. A*, 112(44):11017–11020, 2008.
- [31] Tobias Schwabe and Stefan Grimme. Benzenium;ethene complex: A fundamental problem for standard second-order moller-pleeset theory. *J. Phys. Chem. A*, 113(13):3005–3008, 2009.
- [32] C. A. Reed, K. C. Kim, E. S. Stoyanov, D. Stasko, F. S. Tham, L. J. Mueller, and P. D. W. Boyd. Isolating benzenium ion salts. *J. Am. Chem. Soc.*, 125(7):1796–1804, 2003.
- [33] S. G. Lias, J. E. Bartmess, J. F. Liebman, J. L. Holmes, R. D. Levin, and N. G. Mallard. *Gas-Phase Ion and Neutral Thermochemistry*, volume 17 of *J. Phys. Chem. Ref. Data*. American Institute of Physics, 1988.
- [34] Dudley H. Williams and Georg Hvistendahl. Kinetic energy release as a mechanistic probe. role of orbital symmetry. *J. Am. Chem. Soc.*, 96(21):6755–6757, 1974.
- [35] C. F. Matta and R. J. Boyd, editors. *The Quantum Theory of Atoms in Molecules. From Solid State to DNA and Drug Design*. Wiley-VCH, Weinheim, 2007.
- [36] T Nakajima. Bond distortions in nonalternant hydrocarbons. *Pure Appl. Chem.*, 28(2-3):219–238, 1971.
- [37] C. F. Matta and J. Hernandez-Trujillo. Bonding in polycyclic aromatic hydrocarbons in terms of the electron density and of electron delocalization. *J. Phys. Chem. A*, 107(38):7496–7504, 2003.
- [38] C. F. Matta and J. Hernandez-Trujillo. Bonding in polycyclic aromatic hydrocarbons in terms of the electron density and of electron delocalization. (vol 107, pg 7496, 2003). *J. Phys. Chem. A*, 109(47):10798–10798, 2005.
- [39] P. Bultinck. Critical analysis of the local aromaticity concept in polyaromatic hydrocarbons. *Faraday Discuss.*, 135:347–365, 2007.

- 
- [40] A. Mohajeri and A. Ashrafi. Aromaticity in terms of ring critical point properties. *Chem. Phys. Lett.*, 458(4-6):378–383, 2008.
- [41] T. M. Krygowski, M. K. Cyranski, Z. Czarnocki, G. Hafelingerb, and A. R. Katritzky. Aromaticity: a theoretical concept of immense practical importance. *Tetrahedron*, 56:1783–1796, 2000.
- [42] P. v. R. Schleyer, C. C. Maerker, A. Dransfeld, H. Jiao, and N. J. R. v. E. Hommes. Nucleus-independent chemical shifts: A simple and efficient aromaticity probe. *J. Am. Chem. Soc.*, 118(26):6317–6318, 1996.
- [43] J. Kruszewski and T. M. Krygowski. Definition of aromaticity basing on the harmonic oscillator model. *Tetrahedron Letters*, 13(36):3839 – 3842, 1972.
- [44] E. Clar. *The Aromatic Sextet*. John Wiley and Sons Ltd., London, 1972.
- [45] T. Helgaker, P. Jorgensen, and J. Olsen. *Molecular Electronic-Structure Theory*. John Wiley & Sons, LTD, Chichester, U. K., 2000.
- [46] Thomas Bally and G. Narahari Sastry. Incorrect dissociation behavior of radical ions in density functional calculations. *J. Phys. Chem. A*, 101(43):7923–7925, 1997.
- [47] M. W. Schmidh and M. S. Gordon. The construction and interpretation of MCSCF wavefunctions. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 49:233–66, 1998.
- [48] A. J. Cohen and N. C. Handy. Dynamic correlation. *Mol. Phys.*, 99(7):607–615, 2001.
- [49] R. McWeeny. *Methods of Molecular Quantum Mechanics*. Academic Press, New York, 1992.
- [50] B. R. Brooks and H. F. Schaefer III. The graphical unitary group approach to the electron correlation problem. methods and preliminary applications. *J. Chem Phys.*, 70(11):5092–5106, 1979.
- [51] A. Szabo and N. S. Ostlund. *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*. Dover, New York, 1996.
- [52] K. Andersson, P-A Malmqvist, and Roos B. O. Second-order perturbation theory with a complete active space self-consistent field reference function. *J. Chem. Phys.*, 96(2):1218–1228, 1992.

- 
- [53] K. Hirao. Multireference moller-plesset perturbation theory for high-spin open-shell systems. *Chem. Phys. Lett.*, 196(5):397–403, 1989.
- [54] K. Hirao. Multireference moller-plesset method. *Chem. Phys. Lett.*, 190(3,4):374–380, 1992.
- [55] K. Hirao. State-specific multireference moller-plesset perturbation treatment for singlet and triplet excited states, ionized states and electron attached states of H<sub>2</sub>O. *Chem. Phys. Lett.*, 201(1,2,3,4):59–66, 1989.
- [56] H. Nakano. Quasidegenerate perturbation theory with multiconfigurational self-consistent-field reference functions. *J. Chem. Phys.*, 99(10):7983–7992, 1993.
- [57] H. Nakano. MCSCF reference quasidegenerate perturbation theory with Epstein–Nesbet partitioning. *Chem. Phys. Lett.*, 207(4-6):372–378, 1993.
- [58] O. Vahtras, H. Agren, P. Jorgensen, H. J. A Jensen, S. B. Padkjaer, and T. Helgaker. Indirect nuclear spin–spin coupling constants from multiconfiguration linear response theory. *J. Chem. Phys.*, 96(8):6120–6125, 1992.
- [59] N.F. Ramsey. Electron coupled interactions between nuclear spins in molecules. *Phys. Rev.*, 91(2):303–307, 1953.
- [60] Sychrovsky V., J. Gräfenstein, and Cremer D. Nuclear magnetic resonance spinspin coupling constants from coupled perturbed density functional theory. *J. Chem. Phys.*, 113(21):3530–3547, 2000.
- [61] T. Helgaker, M. Watson, and Handy N. C. Analytical calculation of nuclear magnetic resonance indirect spinspin coupling constants at the generalized gradient approximation and hybrid levels of density-functional theory. *J. Chem. Phys.*, 113(21):9402–9409, 2000.
- [62] J. Autschbach and Ziegler T. Nuclear spin spin coupling constants from regular approximate relativistic density functional calculations. ii. Spinorbit coupling effects and anisotropies. *J. Chem. Phys.*, 113(21):9410–9418, 2000.
- [63] W. Kutzelnigg. Origin and meaning of the Fermi contact interaction. *Theor Chim. Acta*, 73:173–200, 1988.

- 
- [64] J. D. Jackson. *Classical Electrodynamics*. John Wiley and Sons Ltd., London, 1998.
- [65] P. Jorgensen and Jensen H. J. A. Linear response calculations for large scale multiconfiguration self-consistent field wave functions. *J. Chem. Phys.*, 89(6):3654–3661, 1988.
- [66] J. Olsen, D. L. Yeager, and P. Jorgensen. Triplet excitation properties in large scale multiconfiguration linear response calculations. *J. Chem. Phys.*, 91(1):381–388, 1989.
- [67] O. Vahtras, H. Agren, P. Jorgensen, H. J. A Jensen, T. Helgaker, and J. Olsen. Spin-orbit coupling constants in a multiconfigurational linear response approach. *J. Chem. Phys.*, 96(3):2118–2126, 1992.
- [68] R. F. W. Bader. *Atoms in Molecules. A Quantum Theory*. International Series of Monographs. Oxford University Press, New York, 1994.
- [69] P. A. Popelier, editor. *Atoms in Molecules: An Introduction*. Prentice Hall, Harlow, England, 2000.
- [70] L. Perko. *Differential Equations and Dynamical Systems*. Springer Verlag, New York, 2001.
- [71] R. Thom. *Structural Stability and Morphogenesis: An Outline of a General Theory of Models*. The Benjamin Cummings Publishing Company, Inc., Massachusetts, 1975.
- [72] T. Poston and I. Stewart. *Catastrophe Theory and its applications*. Dover, New York, 1996.
- [73] R. Pérez-Pazcual. *Notas del curso de mecánica clásica del posgrado en ciencias químicas*. Instituto de Física Universidad Nacional Autónoma de México., México D. F., 2004.
- [74] A. Martín-Pendás. *Análisis de la densidad electrónica*. Universidad de Oviedo, España, 2000.
- [75] J. E. Marsden and J. A. Tromba. *Cálculo Vectorial*. Addison-Wesley Iberoamericana, New York, 1991.
- [76] C. P. Ruiz. *Álgebra lineal*. McGraw-Hill, México, 1991.
- [77] G. McCarty. *Topology: An introduction with Applications to Topological Groups*. Dover Publications Inc., New York, 1967.

- 
- [78] A. N. Kolmogorov and Fomin S.V., editors. *Introductory real analysis*. Dover, New York, 1970.
- [79] J. Palis and S. Smale. Structural stability theorems. *Proc. AMS Symp. in Pure Math.*, 14:223–231, 1970.
- [80] Y. G. Wang and N. H. Werstiuk. A practical and efficient method to calculate aim localization and delocalization indices at post-hf levels of theory. *J. Comput. Chem.*, 24(3):379–385, 2003.
- [81] C. F. Matta, J. Hernandez-Trujillo, and R. F. W. Bader. Proton spin-spin coupling and electron delocalization. *J. Phys. Chem. A*, 106(32):7369–7375, 2002.
- [82] Ernesto Sanchez-Mendoza, Jesus Hernandez-Trujillo, and Federico del Rio-Portilla. Experimental and theoretical analysis of vicinal and long-range proton-proton coupling constants for anthracene derivatives. *J. Phys. Chem. A*, 111(33):8264–8270, 2007.
- [83] M. W. Schmidt, K. K. Baldrige, 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, and Jr. J. A. Montgomery. General atomic and molecular electronic structure system. *J. Comput. Chem.*, 14(11):1347–1363, 1993.
- [84] F. Biegler-König and J. Schönbohm. Update of the AIM2000-program for atoms in molecules. *J. Comput. Chem.*, 23(15):1489–1494, 2002.
- [85] T. A. Keith. AIMall, (version 08.11.06), <http://aim.tkgristmill.com>, 2008.
- [86] Dalton, a molecular electronic structure program, release 2.0, <http://www.kjemi.wio.no/software/dalton/dalton.html>, 2005.
- [87] R. Chavez-Calvillo, J. Hernández-Trujillo, and F. Cortés-Guzmán. <http://depa.fquim.unam.mx/jesusht/viewdens.htm>.
- [88] The Open Source Software Project Based on IBM Visualization Data Explorer, <http://www.opendx.org>.
- [89] Molekel 5.2.0.5, Swiss National Supercomputing Centre, Manno, Switzerland.

- 
- [90] D. Moran, A.C. Simmonett, F.E. 3rd Leach, W.D. Allen, P.V. Schleyer, and Schaefer H.F. 3rd. Popular theoretical methods predict benzene and arenes to be nonplanar. *J. Am. Chem. Soc.*, 128(29):9342–9343, 2006.
- [91] Nick H. Werstiuk and Heidi M. Muchall. The structure of the 2-norbornyl cation; the  $\text{XO}_3\text{CO}$ -complex and beyond. *J. Phys. Chem. A*, 104(10):2054–2060, 2000.
- [92] Nick Henry Werstiuk and Yi-Gui Wang. An atoms in molecules and electron localization function computational study on the molecular structure of the 6-tricyclo[3.2.1.0<sub>2,4</sub>]octyl cation. *J. Phys. Chem. A*, 105(51):11515–11523, 2001.
- [93] Nora B. Okulik, Nelida M. Peruchena, and Alicia H. Jubert. Three-center;two-electron and four-center;four-electron bonds. a study by electron charge density over the structure of methonium cations. *J. Phys. Chem. A*, 110(32):9974–9982, 2006.
- [94] Nick H. Werstiuk. 7-norbornyl cation fact or fiction? A QTAIM-DI-VISAB computational study. *J. Chem. Theor. Comput.*, 3(6):2258–2267, 2007.
- [95] Caio L. Firme, O. A. C. Antunes, and Pierre M. Esteves. Electronic nature of carbonium ions and their silicon analogues. *J. Phys. Chem. A*, 112(14):3165–3171, 2008.
- [96] C. Gatti, M. Barzaghi, L. Bonati, and D. Pitea. *On the Chemical Nature of Transition States in Cycloaddition Reactions: A Charge Density Topological Approach*, Editor: Carbó, R., volume 62 of *Studies in Physical and Theoretical Chemistry*, chapter Quantum Chemistry: Basic Aspects, Actual Trends, pages 401–427. Elsevier, Amsterdam, 1989.
- [97] T. Rocha-Rinza and J. Hernandez-Trujillo. The nature of benzene-cation interactions from the topology of the electron distribution. *Chem. Phys. Lett.*, 422(1-3):36–40, 2006.
- [98] A. M. Pendás, E. Francisco, M. A. Blanco, and C. Gatti. Bond paths as privileged exchange channels. *Chem. Eur. J.*, 13:9362–9371, 2007.
- [99] R. F. W. Bader and C. Chang. Properties of atoms in molecules: energetics of electrophilic aromatic substitution. *J. Phys. Chem.*, 93(13):5095–5107, 1989.

- 
- [100] C. Gatti, Alessandro Ponti, Aldo Gamba, and Giorgio Pagani. Nitrations and their precursors: charge density rearrangements and  $^{15}\text{N}$  NMR chemical shift changes. *J. Am. Chem. Soc.*, 114:8631–8644, 1992.
- [101] J Poater, X. Fradera, M. Duran, and M. Sola. An insight into the local aromaticities of polycyclic aromatic hydrocarbons and fullerenes. *Chem. Eur. J.*, 9(5):1113–1122, 2003.
- [102] P. L. A. Popelier. Quantum molecular similarity. 1. BCP space. *J. Phys. Chem. A*, 103(15):2883–2890, 1999.
- [103] R. F. W. Bader and C. Chang. Properties of atoms in molecules: electrophilic aromatic substitution. *J. Phys. Chem.*, 93(8):2946–2956, 1989.
- [104] M Garcia-Revilla and J. Hernandez-Trujillo. Energetic and electron density analysis of hydrogen dissociation of protonated benzene. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 11:8425–8432, 2009.
- [105] P. Politzer. *Chemical Applications of Atomic and Molecular Electrostatic Potentials*. Plenum Press, New York, 1981.
- [106] M. Kotani, A. Ameniya, E. Ishiguro, and T. Kimura. *Tables of molecular integrals*. Number Tokyo. 1955.
- [107] E. Pauncz. *Spin Eigenfunctions: Construction and Use*. Plenum, New York, 1979.
- [108] P. O. Lodwin. Quantum theory of many-particle systems. i. Physical interpretations by means of density matrices, natural spin-orbitals, and convergence problems in the method of configurational interaction. *Phys. Rev.*, 97:1474, 1955.
- [109] J. Paldus. Group theoretical approach to the configuration interaction and perturbation theory calculations for atomic and molecular systems. *J. Chem. Phys.*, 61(12):5321–5330, 1974.
- [110] The National Institute of Standards and Technology (NIST), Chemical Science and Technology Laboratory. <http://webbook.nist.gov/chemistry/>.

# Capítulo 3

## Marco teórico

Los procesos químicos en los que se presentan migraciones y eliminaciones, en general, son un problema de gran reto en Química Computacional ya que se necesitan métodos con una elevada demanda de cómputo para realizar un modelado adecuado. Los métodos monoreferenciales (Hartree-Fock, Teoría de Funcionales de la Densidad, Cúmulos Acoplados, etc) son utilizados tradicionalmente por ser robustos para el cálculo de energías de distintos isómeros de un sistema, en la obtención de las diferencias de energías entre reactivos y productos de un proceso, y para modelar reacciones que incluyen movimientos nucleares pequeños respecto a las moléculas involucradas. Pero dichas metodologías usualmente fallan en la descripción de la evolución de una reacción de disociación en donde se alcanzan distancias grandes y ocurren cambios importantes en la estructura electrónica. [31, 45, 46] Para este tipo de procesos la configuración basal no es suficiente para la descripción de la estructura electrónica a lo largo de la reacción. Por ejemplo, en la apertura, con simetría  $C_{2v}$ , del ángulo entre los hidrógenos en el radical metileno [47], Figura 3.1, sucede que para ángulos cercanos a la geometría estable, la configuración basal(singulete), orbital HOMO ( $a_1$ ) doblemente ocupado, contribuye en mayor medida a la función de onda. Sin embargo, conforme se incrementa el ángulo HCH, la energía de este orbital crece. Durante este proceso la configuración con una excitación (triplete) que incluye al orbital LUMO ( $b_1$ ), el cual tiene carácter  $p$ , permanece prácticamente con la misma energía a lo largo del proceso. De tal forma que exactamente a  $180^\circ$  los dos orbitales, HOMO y LUMO, se convierten en orbitales degenerados  $\pi$ . Cuando se tienen ángulos H-C-H cercanos a la geometría de equilibrio, la función de onda formada con el orbital HOMO es adecuada para describir el estado basal. En el límite de configuración lineal, la función de onda adecuada para el estado singulete incluirá ambas contribuciones de configuraciones, una

con el HOMO doblemente ocupado y otra con el LUMO doblemente ocupado. Esta función de onda biconfiguracional constituye un ejemplo simple de funciones de onda multiconfiguracionales, las cuales serán utilizadas en este trabajo para describir disociaciones y migraciones de átomos de manera correcta.

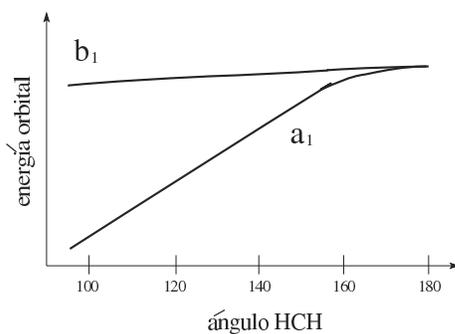


Figura 3.1: Energías orbitales para el CH<sub>2</sub> con el nivel de teoría RHF/6-31G(d)

En otras ocasiones, las disociaciones van acompañadas de un cambio de multiplicidad en los fragmentos involucrados en una reacción. Esto sucede en el caso de la disociación del benceno de la cual se hablará de manera más extensa en los capítulos posteriores. Los cambios de multiplicidad en alguno o varios de los fragmentos no pueden caracterizarse por las metodologías monoreferenciales. Además, la consideración de la correlación con metodologías como cúmulos acoplados o la teoría de perturbaciones de muchos cuerpos a segundo orden no resuelve este problema, ya que la naturaleza de estas metodologías impide monitorear otras configuraciones electrónicas a lo largo de la coordenada de reacción. Los métodos multiconfiguracionales permiten incluir distintas configuraciones en la función de onda del sistema y son adecuados para describir reacciones de disociación.

En la aproximación de Hartree-Fock la correlación de electrones del mismo espín está considerada por las propiedades de antisimetría de la función de onda. Sin embargo, la correlación electrónica no está tomada en cuenta en su totalidad.

En el desarrollo de metodologías robustas para el estudio energético y de estructura electrónica de sistemas de interés químico se han definido dos tipos de correlación: la correlación *estática* y la *dinámica*, las cuales son maneras de aproximarse al entendimiento de un solo fenómeno llamado *correlación electrónica*.

- La correlación estática, también conocida como correlación por degeneración cercana, es

la contribución a la función de onda debida a la aparición de configuraciones electrónicas cercanas en energía a lo largo de un proceso químico, esta interacción no es considerada por una función monorreferencial.

- La correlación dinámica, está asociada a la parte de la correlación que no es tomada en cuenta por el método de Hartree-Fock. Helgaker la refiere como una interacción que surge de la repulsión mutua entre los electrones. [45]<sup>1</sup>

Ambas correlaciones se incluyen en la metodología multiconfiguracional mediante la construcción de funciones de onda con más de una configuración. La diferencia entre correlación estática y dinámica es evidente cuando se estudia la evolución de una reacción de disociación. Para la molécula  $H_2$  en equilibrio, en general no existen configuraciones cercanas en energía, por lo que la repulsión mutua entre los electrones es la que contribuye de mayor manera a la función de onda. Esta interacción es referida como *correlación dinámica*, que al no incluirse se obtienen energías demasiado elevadas. Existen casos en los que a distancias grandes se presentan configuraciones electrónicas con energías muy cercanas. En el caso del límite de la disociación molecular del  $H_2$ , éstas son las configuraciones de enlace y antienlace, las cuales son cercanas en energía. Esta es una característica llamada *degeneración cercana*, y es necesaria la inclusión de las dos configuraciones para describir una función de onda adecuada del sistema. De no incluirse la *correlación estática* se corre el riesgo de obtener un perfil energético erróneo. Una de las maneras de incluir ambos tipos de correlación es construyendo la función de onda con el conjunto completo de configuraciones posibles, llamado CI completo, pero esta metodología es inasequible para los sistemas que se pretenden modelar en esta tesis. Por ello, se ha propuesto utilizar la metodología multiconfiguracional para resolver este problema.

De la discusión anterior podemos concluir que hay procesos en los que es necesario incluir la correlación estática, como en el caso de la disociación del benceno. Posteriormente, ésta debe ser acompañada por la inclusión de correlación dinámica, para que la descripción de las características energéticas sean adecuadas y por lo tanto el análisis de la estructura electrónica sea válido.

---

<sup>1</sup>Cohen, A. *et. al.* [48] mencionan que esta correlación es evidenciada por la reducción en el valor de la probabilidad de pares, que proviene de la matriz de densidad de segundo orden, conforme dos electrones se aproximan uno al otro.

### 3.1. Teoría multiconfiguracional de campo autoconsistente

La metodología multiconfiguracional presenta una flexibilidad elevada en el cálculo de sistemas con más de un estado electrónico importante y es, en estos casos, una manera adecuada de describir el rompimiento de enlaces y disociaciones, como es el caso de las eliminaciones de H y H<sub>2</sub> a partir de Benceno protonado que son estudiadas en este trabajo.

En la teoría multiconfiguracional de campo autoconsistente, MCSCF, la función de onda se parametriza como una combinación lineal de determinantes de Slater o de funciones de configuración de estado, [45] CSF<sup>2</sup> por sus siglas en inglés. Las configuraciones o las determinantes de Slater  $|i\rangle$ , cual sea el caso, son escogidas *ad hoc* para la solución del problema químico a tratar.

$$|\boldsymbol{\kappa}, \mathbf{C}\rangle = e^{-\hat{\kappa}} \sum_i C_i |i\rangle \quad (3.1)$$

La función de onda es calculada variacionalmente minimizando el valor esperado de la energía

$$E_{\text{MC}} = \min_{\boldsymbol{\kappa}, \mathbf{C}} \frac{\langle \boldsymbol{\kappa}, \mathbf{C} | \hat{H} | \boldsymbol{\kappa}, \mathbf{C} \rangle}{\langle \boldsymbol{\kappa}, \mathbf{C} | \boldsymbol{\kappa}, \mathbf{C} \rangle} \quad (3.2)$$

en donde las variaciones son realizadas sobre  $\boldsymbol{\kappa}$ , el factor de rotación orbital<sup>3</sup>, y los coeficientes de las configuraciones  $C_i$ . La optimización simultánea de los orbitales y de los coeficientes de

---

<sup>2</sup>Una CSF es una función adaptada por espín. Esto significa que es simultáneamente función propia de operadores orbitales de número de ocupación, así como del operador total de espín ( $\hat{S}^2$ ) y de su componente en  $z$  ( $\hat{S}_z$ ). La construcción de una CSF,  $|\mathbf{t}\rangle$ , con un espín total  $S$  y componente en  $z$   $M$ , es realizada como una combinación lineal de determinantes de Slater,  $|p\rangle$ , de la misma configuración orbital pero de diferentes configuraciones de espín. La expansión tiene la forma:  $|\mathbf{t}\rangle = \sum_i d_i |p\rangle$ . La principal ventaja de las CSF es que su uso impone la simetría correcta de espín a una función de onda aproximada.

<sup>3</sup> $\hat{\kappa} = \sum_{PQ} k_{PQ} a_P^\dagger a_Q$  es un operador antihermitiano que realiza transformaciones unitarias de los orbitales mediante excitaciones, para adaptarlos en la expansión configuracional conservando su simetría espacial y de espín. Esto es crucial para sistemas con varios estados electrónicos relevantes y con una correlación estática importante. Al realizar la optimización de los orbitales se realizan variaciones que conserven las propiedades de ortonormalidad de éstos. Esto es, es necesario tener estados con números de ocupación referidos a un conjunto ortonormal de espín orbitales obtenidos de otro conjunto mediante transformaciones unitarias. La transformación  $e^{-\hat{\kappa}}$  modifica los operadores de creación y aniquilación de manera congruente con la transformación unitaria de los espín orbitales. Si  $\hat{\kappa}$  es cero, como sucede usualmente al converger la función de onda MCSCF, la expansión es idéntica que una interacción de configuraciones, CI.

la expansión multiconfiguracional es un problema no lineal difícil de resolver, lo que restringe severamente el tamaño de la expansión. Para llegar a la convergencia de la función de onda MCSCF y de la energía es crucial realizar una selección adecuada de las configuraciones de la expansión. Además, es importante la inspección cuidadosa de la función de onda que resulte del cálculo para asegurar que se describe el estado electrónico que se desea. A pesar de su flexibilidad, los métodos MCSCF incluyen sólo una pequeña parte de la correlación dinámica, por ello en este trabajo se consideró la correlación dinámica con teoría de perturbaciones mutireferencial.

### 3.1.1. El espacio de configuración MCSCF

La elección de las configuraciones que formarán parte de la expansión MCSCF es uno de los puntos más importantes dentro de esta metodología. En CI completo, se incluyen todas las configuraciones posibles en el cálculo variacional. La teoría multiconfiguracional ocupa las configuraciones que se consideran importantes para la descripción correcta de un sistema en particular. Para ello son necesarios la intuición física y el conocimiento químico del problema [45], situación que hace complicada la elección por la vaguedad de estos conceptos. La manera de sistematizar el diseño del espacio de configuración MCSCF es dividir el espacio orbital, EO, en subconjuntos, los cuales se caracterizan por cumplir con algunas restricciones respecto a sus ocupaciones en la construcción de la función de onda.

Los métodos del espacio activo son utilizados con éxito para realizar la partición del espacio orbital en subespacios. El método del Espacio Activo Completo, CAS por sus siglas en inglés, divide en tres el EO: los orbitales inactivos, que están doblemente ocupados en todas las configuraciones; los orbitales activos, los cuales no tienen restricciones en su ocupación; y los orbitales virtuales, desocupados en todas las configuraciones.

### 3.1.2. Interpretación de las funciones MCSCF

La interpretación de las funciones de onda multiconfiguracionales puede llegar a complicarse si se considera el análisis de todas las CSF's o determinantes de Slater que llegan a constituir la expansión. Esto se evita enfocando la atención a la parte más importante de la función de onda MCSCF que es el conjunto de orbitales activos y las configuraciones que resultaron con los coeficientes más grandes. [47] En términos de las ocupaciones del espacio activo de las CSF's más

importantes a largo de un proceso se puede discutir sobre la naturaleza de las transformaciones de las especies involucradas en la reacción.

### 3.1.3. Generación de las CSF's

Después de definir la manera en que el EO es dividido, los orbitales del CAS se utilizan para construir la función de onda MCSCF, la cual debe incluir configuraciones linealmente independientes con las restricciones definidas por el esquema del CAS. Es conveniente aprovechar el hecho de que las CSF's imponen la simetría correcta de espín a la función de onda para asegurar que se está describiendo el estado electrónico deseado. [49, 50] Por esta razón, en este trabajo se utilizaron métodos que calculan estados electrónicos de determinada simetría de espín con CSF's.

La construcción de eigenfunciones de espín parte del hecho que se puede escribir la función de onda como un producto de la parte espacial y la de espín, una de las dos debe ser simétrica y la otra antisimétrica ante el cambio de variables. Las funciones de espín que resultan de esta construcción son eigenfunciones del operador total de espín,  $S^2 = \sum_x S_x^2$ , y de la componente en  $z$ ,  $S_z = \sum_i S_z(i)$ .

Para el caso de un sistema de dos electrones las funciones de espín simétricas pueden tomar los valores  $S = 1$ ,  $M = 0, \pm 1$ , que corresponden a las tres posibles componentes de un estado triplete para este sistema, mientras que la antisimétrica  $S = M = 0$  corresponde a un estado singulete. Los espines han sido sumados vectorialmente para dar un momento angular resultante con  $S = 1$  o  $S = 0$ , que corresponden a acoplamientos paralelos o antiparalelos de dos espines con  $S(i) = \frac{1}{2}$ .

Para sistemas con más de dos electrones la generación de los espines cuya suma vectorial siga las reglas de la adición de espines es complicada por el tamaño del problema y se han diseñado estrategias para sistematizar y facilitar su generación. Las propiedades de simetría ante rotaciones de ejes de cuantización de espín y permutaciones de las variables de espín de las eigenfunciones son útiles para esto. El conjunto de eigenfunciones que será construido debe cumplir con las propiedades de simetría espacial y de espín del estado electrónico deseado.<sup>4</sup> Existen métodos que utilizan propiedades gráficas de modelos nemotécnicos como las tablas de Young para construir de manera adecuada y eficiente las eigenfunciones deseadas. Este es el origen de la construcción de CSF's por medio del enfoque del grupo gráfico unitario (Graphical Unitary Group Approach), GUGA.

---

<sup>4</sup>Vease Apéndice I

## 3.2. Teoría de perturbaciones de muchos cuerpos a segundo orden

El cálculo de las migraciones protónicas intramoleculares puede ser realizado mediante la teoría de perturbaciones de muchos cuerpos a segundo orden en el esquema de Møller-Plesset, MP2, ya que esta aproximación incluye correlación dinámica. Esta metodología es conveniente en los procesos que no sufren de cambios importantes de simetría de espín y en donde la correlación estática no tenga una contribución importante. Bajo estas circunstancias, las barreras energéticas con correcciones perturbativas son comparables con las barreras experimentales de los procesos estudiados.

### 3.2.1. Fundamentos de Teoría de perturbaciones: Rayleigh-Schrödinger.

La idea fundamental en teoría de perturbaciones es partir de un hamiltoniano formado por un término de orden cero y una perturbación, como se muestra en la ecuación 3.3. [51, 45]

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{U} \quad (3.3)$$

donde se conocen las eigenfunciones y eigenvalores de  $\hat{H}_0$  mediante la ecuación de valores propios:

$$\hat{H}_0|i^{(0)}\rangle = E_i^{(0)}|i^{(0)}\rangle \quad (3.4)$$

Las  $|i^{(0)}\rangle$  son utilizadas para expandir las eigenfunciones  $|0\rangle$  del hamiltoniano exacto:

$$\hat{H}|0\rangle = E|0\rangle \quad (3.5)$$

Para ello,  $|0^{(0)}\rangle$  es el estado basal de  $\hat{H}_0$  y se expanden las diferencias  $|0\rangle - |0^{(0)}\rangle$  y  $E - E_0^{(0)}$  en términos del potencial perturbativo  $\hat{U}$ . Primero, se aproxima la función de onda y la energía exactas a una expansión del tipo:

$$|0\rangle = \sum_{k=0}^{\infty} |0^{(k)}\rangle \quad (3.6)$$

$$E = \sum_{k=0}^{\infty} E^{(k)} \quad (3.7)$$

donde  $k$  es el orden de la perturbación. Los términos de energía, y las funciones de orden superior a cero se obtienen sustituyendo las expansiones en la ecuación de Schrödinger, ecuación 3.5:

$$\left(\hat{H}_0 + \hat{U}\right) \sum_{k=0}^{\infty} |0^{(k)}\rangle = \left(\sum_{k=0}^{\infty} E^{(k)}\right) \sum_{k=0}^{\infty} |0^{(k)}\rangle \quad (3.8)$$

de la que se obtiene una expresión de la función de orden  $n$  en términos de todas las funciones de orden inferior:

$$\left(\hat{H}_0 - E^{(0)}\right) |0^{(n)}\rangle = -\hat{U}|0^{(n-1)}\rangle + \sum_{k=1}^n E^{(k)} |0^{(n-k)}\rangle \quad (3.9)$$

Al aplicar esta ecuación de manera recursiva, se generan correcciones a la función de onda a partir de órdenes inferiores a éstas. Para poder obtener la componente  $|0^{(0)}\rangle$  en  $|0^{(n)}\rangle$  es necesario que las correcciones a la función de onda de orden superior sean ortogonales a la de orden cero, esto es:  $\langle 0^{(0)}|0^{(k)}\rangle = 0$ , para  $k > 0$ .

De la ecuación 3.9 se obtienen los términos perturbativos de orden superior para la energía, al multiplicar por  $\langle 0^{(0)}|$  en ambos lados:

$$E^{(1)} = \langle 0^{(0)}|\hat{U}|0^{(0)}\rangle \quad (3.10)$$

$$E^{(2)} = \langle 0^{(0)}|\hat{U}|0^{(1)}\rangle \quad (3.11)$$

$$E^{(3)} = \langle 0^{(0)}|\hat{U}|0^{(2)}\rangle \quad (3.12)$$

$$\vdots \quad \vdots$$

$$E^{(n)} = \langle 0^{(0)}|\hat{U}|0^{(n-1)}\rangle \quad (3.13)$$

y los términos perturbados de la función de onda a orden  $k$ , los cuales tienen la siguiente forma:

$$|0^{(1)}\rangle = -\hat{P} \left( \hat{H}_0 - E^{(0)} \right)^{-1} \hat{P} \hat{U} |0^{(0)}\rangle \quad (3.14)$$

$$|0^{(2)}\rangle = -\hat{P} \left( \hat{H}_0 - E^{(0)} \right)^{-1} \hat{P} \left( \hat{U} - E^{(1)} \right) |0^{(1)}\rangle \quad (3.15)$$

$$|0^{(3)}\rangle = -\hat{P} \left( \hat{H}_0 - E^{(0)} \right)^{-1} \hat{P} \left[ \left( \hat{U} - E^{(1)} \right) |0^{(2)}\rangle - E^{(2)} |0^{(1)}\rangle \right] \quad (3.16)$$

$$\begin{aligned} & \vdots \\ & \vdots \\ |0^{(n)}\rangle &= -\hat{P} \left( \hat{H}_0 - E^{(0)} \right)^{-1} \hat{P} \left( \hat{U} |0^{(n-1)}\rangle - \sum_{k=1}^{n-1} E^{(k)} |0^{(n-k)}\rangle \right) \end{aligned} \quad (3.17)$$

$\hat{P}$  es el operador  $\hat{P} = 1 - |0^{(0)}\rangle\langle 0^{(0)}|$  que evita la singularidad en el operador  $\left( \hat{H}_0 - E^{(0)} \right)^{-1}$ , cuando es aplicado a una función de onda que contenga un componente de  $|0^{(0)}\rangle$ .

### 3.2.2. Teoría de perturbaciones Møller-Plesset, MP

Para sistemas con contribuciones pequeñas de correlación estática, la función de onda Hartree-Fock es adecuada para representar el estado de orden cero, de aquí que la teoría de Møller-Plesset tome al Hamiltoniano de Hartree-Fock como el de orden cero para el esquema perturbativo.[51, 45]

$$\hat{H}_0^{MP} = \hat{f} = \sum_i \left[ \hat{h}(i) + \hat{v}^{HF}(i) \right] \quad (3.18)$$

El potencial perturbativo tiene la forma:

$$\hat{U}^{MP} = \sum_{i < j} r_{ij}^{-1} - \sum_i \hat{v}^{HF}(i) \quad (3.19)$$

en donde el potencial  $v_{HF}$  es el potencial Hartree-Fock.<sup>5</sup>

El estado de orden cero es la función de onda Hartree-Fock y los determinantes excitados se obtienen respecto al estado de orden cero.

La función de onda Hartree-Fock  $|HF\rangle$  es eigenfunción del Hamiltoniano de orden cero

$$\hat{H}_0 |HF\rangle = E_0^{(0)} |HF\rangle \quad (3.20)$$

---

<sup>5</sup>El potencial HF está definido por:

$$v_{HF}\chi_j(x_1) = \sum_{b \neq a} \langle b | 2r_{12}^{-1} | b \rangle \chi_j(x_1) - \sum_{b \neq a} \langle b | r_{12}^{-1} | j \rangle \chi_b(x_1)$$

donde el primer término es el operador monoeléctrico de Coulomb y el segundo es el operador de intercambio.

en donde el eigenvalor, la corrección a la energía de orden cero, es la suma de las energías orbitales de Hartree-Fock,  $\epsilon_a$

$$E_0^{(0)} = \sum_a \epsilon_a \quad (3.21)$$

La energía de primer orden es:

$$E_0^{(1)} = \langle HF | \hat{U}^{MP} | HF \rangle \quad (3.22)$$

$$= \langle HF | \sum_{i<j} r_{ij}^{-1} | HF \rangle - \langle HF | \sum_i \hat{v}^{HF}(i) | HF \rangle \quad (3.23)$$

La energía de Hartree-Fock es la suma de las energías de orden cero y uno,  $E_0 = E_0^{(0)} + E_0^{(1)}$ , de tal manera que la primera corrección a la energía de HF ocurre al segundo orden en la teoría de perturbaciones. De las ecuaciones 3.11 y 3.14 se escribe la energía a segundo orden como:

$$E_0^{(2)} = \sum_{\substack{a<b \\ r<s}} \frac{\left| \langle HF | \sum_{i<j} r^{-1} | rs \rangle_{ab} \right|^2}{\epsilon_a + \epsilon_b - \epsilon_r - \epsilon_s} \quad (3.24)$$

donde  $|rs\rangle_{ab}$  es una función de onda doblemente excitada. En esta función de onda dos electrones han sido removidos de los orbitales ocupados  $a$  y  $b$  y han sido trasladados a los orbitales  $r$  y  $s$  respectivamente, y las  $\epsilon_a$ ,  $\epsilon_b$ ,  $\epsilon_r$  y  $\epsilon_s$  son las energías de los orbitales involucrados en las excitaciones.

Sustituyendo 3.21 y  $|HF\rangle = |0^{(0)}\rangle$  en la ecuación 3.14 se obtiene la función de onda perturbada a primer orden, MP1, cuya forma es:

$$|MP1\rangle = \hat{T}_2^{(1)} |HF\rangle \quad (3.25)$$

donde  $\hat{T}_2^{(1)}$  es un operador que realiza dobles excitaciones sobre la función de onda HF y está definido por:

$$\hat{T}_2^{(1)} = \sum_{\mu_2} t_{\mu_2}^{(1)} \hat{\tau}_{\mu_2} = \sum_{\substack{A>B \\ I>J}} t_{IJ}^{AB(1)} a_A^\dagger a_I a_B^\dagger a_J \quad (3.26)$$

de donde se observa que  $\hat{T}_2^{(1)}$  es una combinación lineal de operadores de excitación<sup>6</sup>  $\hat{\tau}_{\mu_2}$ , cada uno multiplicado por una amplitud de primer orden definida por:

---

<sup>6</sup>Las determinantes excitadas se pueden escribir de la siguiente manera:

$$\left| \begin{array}{c} A \\ I \end{array} \right\rangle = \hat{\tau}_I^A |HF\rangle = a_A^\dagger a_I |HF\rangle$$

$$t_{IJ}^{AB(1)} = \frac{\langle HF|[a_J^\dagger a_B a_I^\dagger a_A, \hat{H}]|HF\rangle}{\epsilon_A + \epsilon_B - \epsilon_I - \epsilon_J} \quad (3.27)$$

Sustituyendo la corrección a la energía de primer orden, ecuación 3.22, y la función de onda MP de primer orden, 3.25 en la ecuación 3.15, se obtiene la función de onda MP a segundo orden.

$$|MP2\rangle = \left( \hat{T}_1^{(2)} + \hat{T}_2^{(2)} + \hat{T}_3^{(2)} + \hat{T}_4^{(2)} \right) |HF\rangle \quad (3.28)$$

donde  $\hat{T}_1$  realiza monoexcitaciones sobre la función de onda Hartree-Fock,  $\hat{T}_2$  realiza excitaciones dobles,  $\hat{T}_3$  excitaciones triples y  $\hat{T}_4$  excitaciones cuádruples del estado Hartree-Fock. Cada corrección a la función de onda MP2 puede escribirse como:

$$\hat{T}_n^{(2)} = - \sum_{\mu_n} |\mu_n\rangle \epsilon_{\mu_n}^{-1} \langle \mu_n | \hat{U}^{MP} - E_0^{(1)} | MP1 \rangle \quad (3.29)$$

en donde  $\mu_n$  es una función de onda  $n$ -excitada.

### 3.3. Teoría de Perturbaciones Multireferencial (MRMP)

La teoría MP estandar falla con una función de onda de más de una referencia ya que no es evidente cuál es la función adaptada por espín que será el estado de orden cero, las correcciones de orden pequeño serán inexactas y las de orden superior divergentes. [52] Hirao y colaboradores [53, 54, 55] propusieron una metodología para resolver estos problemas. Como la teoría de perturbaciones es eficiente para el caso monoreferencial, se sigue un procedimiento con la función de onda CASSCF para que se asemeje al caso de una sola referencia. En MRMP se busca resolver un hamiltoniano monoeléctrico que pueda ser expresado de la siguiente manera:

$$H_0^i = \sum_c |\phi_c\rangle \epsilon_c \langle \phi_c| + \sum_a |\phi_a\rangle \epsilon_a \langle \phi_a| + \sum_v |\phi_v\rangle \epsilon_v \langle \phi_v| \quad (3.30)$$

en donde  $\epsilon_c$ ,  $\epsilon_a$  y  $\epsilon_v$  son las energías de los orbitales de core, activos y virtuales, respectivamente. Para ello se define un operador monoeléctrico  $\hat{f}$ , análogo al de Hartree-Fock, que tiene la forma:

$$\hat{f} = \hat{h} + \sum_i f_i \left( 2\hat{J}_i - \hat{K}_i \right) - \sum_i (1 - f_i) \hat{K}_i \quad (3.31)$$

---


$$\begin{vmatrix} A & B \\ I & J \end{vmatrix} = \hat{\tau}_{IJ}^{AB} |HF\rangle = a_A^\dagger a_I a_B^\dagger a_J |HF\rangle$$

un determinante no específica puede ser escrita de la forma:  $|\mu\rangle = \hat{\tau}_\mu |HF\rangle$ .

donde  $\hat{h}$  es el operador Hamiltoniano monoeléctrico y  $\hat{J}_i$  y  $\hat{K}_i$  son los operadores coulombico y de intercambio, respectivamente. Las  $f_i$  están dadas por:  $2f_i = D_i^i$  donde  $D_i^i$  son los elementos diagonales de la matriz de densidad de primer orden. La forma de este operador es satisfactoria para representar cualquier estado de espín. Las energías orbitales están dadas por:

$$\epsilon_i = \langle \phi_i | \hat{f} | \phi_i \rangle \quad (3.32)$$

En este esquema perturbativo, se realiza la diagonalización del espacio orbital antes de perturbarlo. La forma diagonal del operador monoeléctrico en términos de orbitales naturales se redefine como:

$$\hat{F} = \sum_i |\lambda_i\rangle \langle \lambda_i | \hat{f} | \lambda_i\rangle \langle \lambda_i|, \quad (3.33)$$

donde  $\{\lambda\}$  es el conjunto de orbitales naturales de la función de onda CASSCF.

Las eigenfunciones  $\phi_I$  y los eigenvalores  $W_I$  del hamiltoniano de orden cero,  $\hat{H}_0$  cumplen con:

$$\hat{H}_0 \phi_I = W_I \phi_I \quad (3.34)$$

$$\hat{H}_0 = \sum_I |\phi_I\rangle \langle \phi_I | \hat{F} | \phi_I\rangle \langle \phi_I| \quad (3.35)$$

La eigenfunción  $\phi_0$  es la función de referencia CASSCF con un eigenvalor:

$$W_0 = 2 \sum_i f_i \langle \lambda_i | \hat{F} | \lambda_i \rangle, \quad (3.36)$$

Las sumas en la ecuación 3.35 corren sobre todas las posibles configuraciones ortonormales  $\{\phi_I\}$  que pueden ser construidas con orbitales ocupados y virtuales. La perturbación se escoge como se hace tradicionalmente en el esquema de Rayleigh-Schrödinger y se sigue con el modelo tradicional de perturbaciones a segundo orden de Møller-Plesset. Se pueden realizar perturbaciones con este esquema de Møller-Plesset combinando más estados electrónicos además del basal. [56, 57]

Dado el costo prohibitivo del uso de métodos con correlación dinámica multireferenciales, en la optimización de geometrías y el cálculo de hessianas es frecuente que se incluya la correlación dinámica mediante puntos simples MRMP2 sobre las geometrías optimizadas al nivel de teoría MCSCF. Esta metodología de perturbaciones sobre funciones de onda CASSCF se utilizó en esta tesis para corregir la energía CASSCF en el cálculo de la SEP del benceno protonado. Con esto

se toma en cuenta la correlación estática, introducida correctamente con la metodología multiconfiguracional, y la correlación dinámica introducida por el esquema perturbativo a segundo orden multiconfiguracional. Por lo anteriormente discutido se espera que los mecanismos de reacción que se obtendrán de la SEP tienen posibilidades de ser correctos.

### 3.4. Constantes de acoplamiento indirectas espín espín,

$$J_{A,B}$$

La espectroscopía de resonancia magnética nuclear es una herramienta indispensable en la elucidación de la estructura molecular. Existe el conocimiento general en la comunidad química de que los desplazamientos químicos y las constantes de acoplamiento espín-espín, CAEE, muestran el entorno químico de los átomos que conforman una molécula en estudio. Además se sabe que la interpretación de la información de los experimentos de RMN es básica para estudiar la estructura electrónica de una molécula desde el punto de vista experimental y teórico. Los resultados de la RMN representan una excelente oportunidad para relacionar los fenómenos químicos observados experimentalmente con el conocimiento químico-cuántico de una molécula.

Existen dos maneras en las que dos núcleos se acoplan mediante sus momentos magnéticos: El mecanismo directo, el que es una interacción que sucede a través del espacio, y el indirecto, en el cual intervienen los electrones. De los dos mecanismos el indirecto es el relevante para el experimento de RMN en fase gas o líquida.

En un experimento de RMN, el desplazamiento energético evidenciado por los patrones de multipletes tiene su origen en el acoplamiento electrónico entre dos momentos angulares de espín  $I_N$  y  $I_{N'}$ , esta interacción es expresada como: [58]

$$E = \sum_{N>N'} J_{NN'} \hat{I}_N \cdot \hat{I}_{N'} \quad (3.37)$$

donde  $J_{NN'}$  es la constante de acoplamiento nuclear espín-espín indirecta, la cual considera que la interacción entre los núcleos se da a través de los electrones. Existe en teoría un acoplamiento directo que no incluye a los electrones, pero este no es medible. La suma de la ecuación 3.37 es sobre todos los pares de núcleos con actividad magnética. Hay cuatro mecanismos electrónicos que contribuyen a las CAEE. [59, 60, 61, 62] Dos de ellos son las interacciones de espín-órbita, que

representan la interacción del campo magnético de los núcleos mediados por el movimiento de los electrones:

- La contribución diamagnética espín-órbita (DSO) es la interacción que muestra la dependencia del Hamiltoniano molecular en los momentos magnéticos nucleares.
- La contribución paramagnética espín-órbita (PSO) refleja la respuesta orbital al campo magnético nuclear.

Los otros dos mecanismos muestran las contribuciones al acoplamiento de interacción entre los electrones y los núcleos.

- El término del contacto de Fermi, FC, es una propiedad que muestra la interacción entre el momento magnético de espín de los electrones cercanos al núcleo y el campo magnético del núcleo.
- El término espín-dipolar, SD, evidencia la interacción entre los momentos magnéticos nucleares mediados por el momento angular de espín de los electrones.

El momento magnético nuclear está definido por:

$$\hat{M}_N = \hbar \gamma_N \hat{I}_N \quad (3.38)$$

donde  $\hat{M}_N$  es el momento magnético del núcleo  $N$ ,  $\gamma_N$  es la razón giromagnética e  $\hat{I}_N$  es el momento angular de espín del núcleo  $N$ . La CAEE indirecta entre los núcleos A y B está dada por la derivada parcial de la energía total con respecto a los momentos angulares de espín de esos dos núcleos de la siguiente manera:

$$\underline{\underline{J}}_{AB} = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial}{\partial I_A} \circ \frac{\partial}{\partial I_B} E(I_A, I_B, \dots) |_{I_A=I_B=\dots=0} \quad (3.39)$$

donde el operador  $\circ$  denota un producto tensorial.

En el experimento, únicamente el término escalar o isotrópico es relevante y es la traza del tensor de acoplamiento que está definido por:

$$J_{AB} = \frac{1}{3} \text{Tr} \underline{\underline{J}}_{AB} \quad (3.40)$$

Para analizar las CAEE es necesario incluir en el hamiltoniano molecular la perturbación dada por los momentos magnéticos nucleares. [62]

$$\hat{H} = \frac{1}{2} \sum_n \left[ \hat{\mathbf{p}}_n + \hat{\mathbf{A}}(r_n) \right] \cdot \left[ \hat{\mathbf{p}}_n + \hat{\mathbf{A}}(r_n) \right] + \sum_n \hat{\mathbf{s}}_n \cdot \hat{\mathbf{B}}(\mathbf{r}_n) + \hat{V}_{eN} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN} \quad (3.41)$$

donde  $\hat{\mathbf{p}}_n$  es el momento conjugado del electrón  $n$  y  $\hat{\mathbf{s}}_n$  es su espín.

El potencial vectorial  $\hat{\mathbf{A}}(r_n)$  presente por el momento dipolar nuclear y su inducción  $\hat{\mathbf{B}}(r_n) = \nabla \times \hat{\mathbf{A}}(r_n)$  están dados por:

$$\hat{\mathbf{A}}(r_n) = \alpha^2 \sum_N \frac{\hat{\mathbf{M}}_N \times \mathbf{r}_{nN}}{r_{nN}^3} \quad (3.42)$$

$$\hat{\mathbf{B}}(r_n) = \frac{8\pi\alpha^2}{3} \sum_N \delta(\mathbf{r}_{nN}) \hat{\mathbf{M}}_N + \alpha^2 \sum_N \frac{3\mathbf{r}_{nN} \mathbf{r}_{nN}^T - r_{nN}^2 \mathbf{I}_3}{r_{nN}^5} \hat{\mathbf{M}}_N \quad (3.43)$$

donde  $\alpha$  es la constante de estructura fina,  $\mathbf{I}_3$  es una matriz de identidad y  $\mathbf{r}_{nN}$  es la posición del electrón  $n$  relativa al núcleo  $N$ . El primer término de  $\hat{\mathbf{B}}(r_n)$  es impuesto para incluir la inducción debida a un momento magnético generado por la distribución de corriente localizada en el núcleo. Existen varias maneras de realizar la derivación que llevan a la delta de dirac, las más populares son tratadas por Kutzelnigg en su artículo sobre el origen y el significado del contacto de Fermi. [63] Jackson en su libro de electrodinámica clásica [64] menciona que si la densidad de corriente esta contenida en una esfera es necesario incluir el término de la delta de dirac, el cual está relacionado con la estructura hiperfina de los estados atómicos  $s$ .

Sustituyendo 3.42 y 3.43 en 3.41, el Hamiltoniano se escribe de la siguiente manera:

$$\hat{H} = \frac{1}{2} \sum_n \hat{\mathbf{p}}_n^2 + \hat{V}_{eN} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN} + \sum_{NN'} \hat{H}_{DSO}^{NN'} + \sum_N \hat{H}_{PSO}^N + \sum_N \left( \hat{H}_{FC}^N + \hat{H}_{SD}^N \right) \quad (3.44)$$

Los hamiltonianos de las interacciones espín-órbita que conforman las CAEE tienen la siguiente forma: [58]

$$\hat{H}_{DSO} = \frac{e^2}{2m_e^2} \left( \frac{\mu_0}{4\pi} \right)^2 \sum_{nNN'} \gamma_N \gamma_{N'} \times \frac{(\hat{\mathbf{I}}_N \cdot \hat{\mathbf{I}}_{N'}) (\mathbf{r}_{nN} \cdot \mathbf{r}_{nN'}) - (\hat{\mathbf{I}}_N \cdot \mathbf{r}_{nN'}) (\hat{\mathbf{I}}_{N'} \cdot \mathbf{r}_{nN})}{r_{nN}^3 r_{nN'}^3} \quad (3.45)$$

$$\hat{H}_{PSO} = \frac{e}{m_e} \frac{\mu_0}{4\pi} \sum_{nN} \gamma_N \hat{\mathbf{I}}_N \cdot \frac{\hat{\mathbf{I}}_{nN}}{r_{nN}^3} \quad (3.46)$$

en donde  $\hat{\mathbf{I}}_{nN} = r_{nN} \times \hat{p}_n$  es el momento angular orbital del electr[on  $n$  relativo al núcleo  $N$ . Se reconoce a la contribución DSO como el término perturbativo de energía a primer orden, y la PSO como una expresión de la energía del sistema a segundo orden.

Las interacciones espín-dipolar tienen Hamiltonianos de la forma:

$$\hat{H}_{SD} = \frac{\mu_B g_e \mu_0}{\hbar} \frac{1}{4\pi} \sum_{nN} \gamma_N \frac{3(\hat{s}_n \cdot \mathbf{r}_{nN})(\mathbf{r}_{nN} \cdot \hat{\mathbf{I}}_N) - r_{nN}^2 \hat{s}_n \cdot \hat{\mathbf{I}}_N}{r_{nN}^5} \quad (3.47)$$

$$\hat{H}_{FC} = \frac{\mu_B g_e \mu_0}{\hbar} \frac{2}{3} \sum_{nN} \gamma_N \delta(\mathbf{r}_{nN}) \hat{s}_n \cdot \hat{\mathbf{I}}_N \quad (3.48)$$

ambos términos contribuyen al segundo orden del esquema perturbativo.

La teoría de respuesta lineal es útil para calcular las correcciones a segundo orden dadas por una perturbación independiente del tiempo  $V$ . Éstas son expresadas en términos de una función de respuesta lineal con frecuencia cero:<sup>7</sup>

$$E^{(2)} = \frac{1}{2} \langle \langle V; V \rangle \rangle_{\omega=0} \quad (3.49)$$

En la evaluación de la función de respuesta lineal para la contribución PSO se incluye un operador de perturbación que actúa sobre singuletes [65], y en el caso de FC y SD se opera sobre tripletes [66].

Dadas las componentes de excitación:

$$\hat{s}_{pq}^1 = -\frac{a_{p\alpha}^\dagger a_{q\beta}}{\sqrt{2}} \hbar \quad (3.50)$$

$$\hat{s}_{pq}^0 = \frac{a_{p\alpha}^\dagger a_{q\alpha} - a_{p\beta}^\dagger a_{q\beta}}{2} \hbar \quad (3.51)$$

$$\hat{s}_{pq}^{-1} = -\frac{a_{p\beta}^\dagger a_{q\alpha}}{\sqrt{2}} \hbar \quad (3.52)$$

$$(3.53)$$

---

<sup>7</sup>Las funciones de respuesta lineal son utilizadas para calcular energías de excitación, momentos de transición y propiedades moleculares a segundo orden. Una función de respuesta lineal tiene la forma: [65, 66, 67]

$$\langle \langle M; V \rangle \rangle_{\omega} = \sum_k \frac{\langle 0|M|k \rangle \langle k|V|0 \rangle}{\omega - \omega_k + i\epsilon} - \frac{\langle 0|V|k \rangle \langle k|M|0 \rangle}{\omega + \omega_k + i\epsilon}$$

donde  $|0\rangle$  es el eigenfunción de  $\hat{H}_0$ ,  $\omega_k = E_k - E_0$ ,  $|k\rangle$  es el complemento ortogonal del estado de referencia MCSCF y la  $i\epsilon$  es un factor que se utiliza para mejorar la convergencia y para asegurar que no exista perturbación alguna en el estado  $|0\rangle$ .

y las componentes esféricas de los operadores nucleares de espín, definidos por:

$$\hat{\mathbf{I}}_N^1 = \frac{\hat{\mathbf{I}}_N^x + i\hat{\mathbf{I}}_N^y}{\sqrt{2}} \quad (3.54)$$

$$\hat{\mathbf{I}}_N^0 = \hat{\mathbf{I}}_N^z \quad (3.55)$$

$$\hat{\mathbf{I}}_N^{-1} = \frac{\hat{\mathbf{I}}_N^x - i\hat{\mathbf{I}}_N^y}{\sqrt{2}} \quad (3.56)$$

La corrección a la energía FC puede ser escrita de la siguiente manera: [58]

$$E_{FC}^{(2)} = \left( \frac{\mu_B g_e 2\mu_0}{\hbar 3} \right)^2 \sum_{NN'} \gamma_N \gamma_{N'} \sum_{\mu} (-1)^{\mu} \hat{\mathbf{I}}_N^{-\mu} \hat{\mathbf{I}}_{N'}^{\mu} \times \sum_k \frac{\langle 0 | \sum_{pq} \delta_{N;pq} \hat{s}_{pq}^0 | \psi_k^0 \rangle \langle \psi_k^0 | \sum_{rs} \delta_{N';rs} \hat{s}_{rs}^0 | 0 \rangle}{E_0 - E_k} \quad (3.57)$$

en donde las  $\psi_k^{\sigma}$  son estados excitados tripletes, los índices  $p, q, r$  y  $s$  son los orbitales sobre los que actúan los operadores de excitación y las  $\hat{\mathbf{I}}_N^{\mu}$  son componentes esféricas de los operadores nucleares de espín. Se observa en la corrección a la energía que los momentos magnéticos de espín nucleares aparecen en un producto. Este acoplamiento de espines está mediado por una función de respuesta que incluye de manera explícita el entorno local de cada uno de los núcleos, por las  $\delta_N$  que aparecen en la ecuación. Esto es,  $E_{FC}^{(2)}$  es la contribución al desplazamiento energético por el acoplamiento de espines nucleares debido a la densidad electrónica que se encuentra cerca de los núcleos.

La contribución del contacto de Fermi a la constante de acoplamiento tiene la forma:

$$J_{NN'}^{FC} = N_{FC} g_N g_{N'} \langle \langle \delta_N; \delta_{N'} \rangle \rangle_{\omega=0} \quad (3.58)$$

donde

$$\delta_N = \sum_{pq} \langle p | \delta(r_N) | q \rangle \hat{s}_{pq}^0 \quad (3.59)$$

En la ecuación 3.58 se han reescrito las razones giromagnéticas en términos de los factores adimensionales  $g$ ,  $\gamma_N = g_N \mu_N / \hbar$ , donde  $\mu_N$  es el magnetón nuclear. La constante  $N_{FC}$  tiene la forma:

$$N_{FC} = \left( \frac{\mu_B g_e 2\mu_0 \mu_N}{\hbar 3 \hbar} \right)^2 \quad (3.60)$$

De manera similar, las componentes cartesianas  $kl$  del tensor espín-dipolar:

$$J_{NN'}^{SD;kl} = N_{SD}g_Ng_{N'} \sum_{i=1}^3 \langle\langle \zeta_N^{ki}, \zeta_{N'}^li \rangle\rangle_{\omega=0} \quad (3.61)$$

donde

$$\zeta_N^{ki} = \sum_{pq} \langle p | \frac{3\chi_N^k \chi_N^i - r_N^2 \delta^{ki}}{r_N^5} | q \rangle \mathbf{s}_{pq}^0 \quad (3.62)$$

donde  $\delta^{ki}$  es la delta de Kronecker,  $\chi_N^k$  es la  $k$ -ésima componente cartesiana, y la constante  $N_{SD}$  es:

$$N_{SD} = \left( \frac{\mu_B g_e \mu_0 \mu_N}{\hbar 4\pi \hbar} \right)^2 \quad (3.63)$$

La contribución paramagnética está dada por:

$$J_{NN'}^{PSO;kl} = -N_{PSO}g_Ng_{N'} \langle\langle \lambda_N^k; \lambda_{N'}^l \rangle\rangle_{w=0} \quad (3.64)$$

donde la constante es:

$$N_{PSO} = \left( \frac{e \mu_0 \mu_N}{me 4\pi \hbar} \right)^2 \quad (3.65)$$

y el operador

$$\lambda_N^k = \sum_{pq} \langle p | \frac{(r_N \times \nabla)^k}{r_N^3} | q \rangle \hat{E}_{pq} \quad (3.66)$$

es expresado en términos de los operadores de excitación de singletes:

$$\hat{E}_{pq} = a_{p\alpha}^\dagger a_{q\alpha} + a_{p\beta}^\dagger a_{q\beta} \quad (3.67)$$

Finalmente la contribución DSO está dada por el valor esperado:

$$J_{NN'}^{DSO;kl} = N_{DSO}g_Ng_{N'} \langle p | \frac{(\mathbf{r}_N \cdot \mathbf{r}_{N'}) \delta^{kl} - \chi_{N'}^k \chi_N^l}{r_N^3 r_{N'}^3} | q \rangle D_{pq} \quad (3.68)$$

donde ahora la constante es:

$$N_{DSO} = \left( \frac{e \mu_0 \mu_N}{me 4\pi \hbar} \right)^2 \quad (3.69)$$

y la  $D_{pq}$  es la matriz de primer orden reducida.

Las cuatro contribuciones tienen un significado físico importante para el fenómeno de la RMN, y ofrecen información igualmente importante sobre la estructura electrónica de una molécula. El término FC es el que usualmente domina, aunque hay casos como el de la molécula de nitrógeno en la que SD y PSO contribuyen en mayor magnitud que el FC. Sin despreciar las demás contribuciones *a priori* en este trabajo se utiliza la contribución del FC para interpretar los resultados obtenidos del análisis de la estructura electrónica. Se discutirá sobre esto en la sección titulada: "Deslocalización electrónica".

### 3.5. Teoría Cuántica de Átomos en Moléculas(TCAEM)

Los máximos de la densidad electrónica en las posiciones nucleares generan un conjunto de características topológicas que son útiles para estudiar la estructura electrónica de una molécula [68, 69]. Con el fin de caracterizar de manera sistemática la distribución de carga, se recurre a algunas herramientas matemáticas como la teoría de sistemas dinámicos, [70] y la teoría de catástrofes [71, 72]. En las siguientes subsecciones se revisarán algunos resultados relevantes de la TCAEM para el proyecto de tesis doctoral. [68, 35] Además se comentarán brevemente conceptos fundamentales para el desarrollo de la TCAEM.

#### 3.5.1. La densidad electrónica

Uno de los objetivos principales del presente trabajo es el estudio de la estructura electrónica de intermediarios de Wheland. Para ello es necesario tomar la información que se obtiene al resolver la ecuación de Schrödinger e interpretarla desde el punto de vista químico. La información disponible de una molécula se puede extraer de la función de onda,  $\Psi$ , proviene de los métodos aproximados descritos en las secciones 3.1, 3.2 y 3.3. Sin embargo, existe información de un sistema que se desea conocer y que no tiene asociado un operador de la mecánica cuántica, por ejemplo la carga atómica y la deslocalización electrónica entre otros.

Existen herramientas teóricas que extraen información de la estructura electrónica al manipular la densidad electrónica, la cual se obtiene de un análisis probabilístico a partir de la función de onda. La función de onda no tiene un significado físico pero su cuadrado sí lo tiene. En el caso de un sistema de un sólo electrón la probabilidad de encontrar a la partícula en el elemento de volumen

$r$  y con espín  $\omega$  es  $p(x)drd\omega = |\Psi(r, \omega)|^2 drd\omega$ . En un sistema de  $N$  electrones la probabilidad de encontrar al electrón 1 en  $dx_1$ , al electrón 2 en  $dx_2$ , y a cada uno de los  $i$ -ésimos electrones en sus correspondientes elementos  $dx_i$  es

$$p(x_1, x_2 \cdots x_N) dx_1 dx_2 \cdots dx_N = \Psi^*(x_1, x_2 \cdots x_N) \Psi(x_1, x_2 \cdots x_N) dx_1 dx_2 \cdots dx_i \cdots dx_N \quad , \quad (3.70)$$

y la probabilidad de encontrar a un electrón en  $dx_1$  sin importar en donde estén los demás es la integral de  $p(x_1, x_2 \cdots x_N)$  sobre todas las coordenadas a excepción de  $x_1$ ,

$$p(x) dx_1 = \int dx_2 dx_3 \cdots dx_N \Psi^*(x_1, x_2 \cdots x_N) \Psi(x_1, x_2 \cdots x_N) \quad . \quad (3.71)$$

Para un sistema de  $N$  electrones la función de densidad dependiente del espín,  $\rho(x)$ , es

$$\rho(x) = N \int dx_2 dx_3 \cdots dx_N \Psi^*(x_1, x_2 \cdots x_N) \Psi(x_1, x_2 \cdots x_N) = Np(x) \quad . \quad (3.72)$$

El análisis de la densidad electrónica que se ocupó en este trabajo utiliza la función de densidad independiente del espín,  $\rho(r)$ , la cual es la integral sobre la coordenada de espín del electrón 1

$$\rho(r) = \int d\omega_1 \rho(x) \quad , \quad (3.73)$$

esta  $\rho(r)$  es conocida como densidad electrónica.

### 3.5.2. Sistemas dinámicos

Una de las herramientas útiles en el análisis de fenómenos naturales en el contexto de las ecuaciones diferenciales es el análisis de sistemas dinámicos. Mediante ellos es posible estudiar la evolución de un sistema a lo largo de los parámetros que definen su cambio. Las ecuaciones diferenciales son importantes en el entendimiento de fenómenos que se observan en la naturaleza y, como en este caso, son útiles para definir modelos para describir un proceso.

Una ecuación diferencial de primer orden es una expresión de la forma:

$$\dot{\mathbf{y}} = \phi(\mathbf{y}) \quad (3.74)$$

donde  $\dot{\mathbf{y}} = \frac{d\mathbf{y}}{dt}$ ,  $\mathbf{y} \in \mathfrak{R}^n$  es un punto del espacio fase y  $\phi : \mathfrak{R}^n \rightarrow \mathfrak{R}^n$  es una función del espacio fase en sí mismo. [73]. Una solución particular de la ecuación diferencial es una función del parámetro  $t \in \mathfrak{R}$ , en el espacio fase  $E \subset \mathfrak{R}^n$ :

$$\mathbf{y} : \mathfrak{R} \rightarrow \mathfrak{R}^n \quad (3.75)$$

que cumpla con la ecuación 3.74 y con las condiciones iniciales:

$$\mathbf{y}(t_0) = \mathbf{y}_0 \quad (3.76)$$

Es mucho más fácil interpretar el comportamiento de un sistema cuando se analiza su solución en el espacio fase como una curva parametrizada por  $t$ .<sup>8</sup> Si no existen singularidades en el sistema, al definir el parámetro  $t_0$  y un cierto punto en el espacio fase  $\mathbf{y}_0$  si se incrementa el parámetro en  $t'$  el sistema llegará al punto  $\mathbf{y}'$ . Esto sucede para cualesquiera valores de  $t$  y de  $\mathbf{y}$ . Entonces, se puede establecer una función del espacio fase en sí mismo,  $\phi_t : \mathfrak{R}^n \rightarrow \mathfrak{R}^n$  definido por  $\phi_t : \mathbf{y} \rightarrow \mathbf{y}'$ , en donde a cada  $\mathbf{y} \in \mathfrak{R}^n$  y a cada parámetro  $t \in \mathfrak{R}$  se le asocia uno y sólo uno de los puntos del espacio fase  $\mathbf{y}' \in \mathfrak{R}^n$ .

Las funciones representan al conjunto de soluciones del sistema y cada una de esas soluciones es única, es decir no existen intersecciones entre ellas en el espacio fase. Si se conocen las soluciones es posible construir las funciones y viceversa.

Por la semejanza a la descripción del comportamiento de un líquido, a estas funciones se les llama el flujo en el espacio fase. El parámetro  $t$ , la variedad diferencial que representa el espacio fase y la función que produce el flujo en el espacio fase es lo que se conoce como sistema dinámico.

El conjunto de funciones  $\phi_t : \mathfrak{R}^n \rightarrow \mathfrak{R}^n$  tiene propiedades interesantes, como por ejemplo:

- $\phi_0$  es la función identidad, ya que el punto al que apunta es el mismo después de incrementado el parámetro  $t$  en cero unidades.
- La composición de dos funciones  $\phi_{t_1} \circ \phi_{t_2}$  es una tercer función  $\phi_{t_3} = \phi_{t_1+t_2}$ . Como consecuencia de este punto, dada una función  $\phi_t$  existe otra que equivale a recorrer la trayectoria en sentido negativo de  $t$ ,  $\phi_{-t}$ , tal que componerlo con el original es equivalente a la función identidad.
- La operación de composición es asociativa.

---

<sup>8</sup>El aspecto histórico está presente en el parámetro  $t$ , ya que originalmente se desarrolla esta teoría para la mecánica clásica en donde las ecuaciones diferenciales se escriben como variaciones del sistema respecto del tiempo  $t$ .

Formalmente, un sistema dinámico es un función  $\phi(t, \mathbf{x})$ , definida para todo  $t \in \mathfrak{R}$  y en donde  $\mathbf{x} \in \mathbf{E} \subset \mathfrak{R}^n$ , para el que  $\mathbf{E}$  es el espacio fase. Dicha función describe cómo los puntos  $\mathbf{x} \in E$  se mueven con respecto a  $t$  [70]. Y la familia de funciones  $\phi_t(\mathbf{x}) = \phi(t, \mathbf{x})$  tienen las propiedades de flujo ya mencionadas.

### 3.5.3. La topología de la densidad electrónica.

Cuando la función  $\phi$  es el gradiente de un campo escalar, se genera un sistema dinámico gradiente definido por sus líneas de flujo. El gradiente de la densidad electrónica es utilizado para generar un sistema dinámico mediante ecuaciones diferenciales del tipo:

$$\frac{dr(t)}{dt} = \nabla\rho(r(t)) \quad (3.77)$$

cuyas soluciones son curvas que se obtienen resolviendo la integral

$$r(t) = r(t_0) + \int_{t_0}^t \nabla\rho(r(t))dt \quad (3.78)$$

en donde las  $r(t)$  son el conjunto de funciones  $\psi_t : \mathfrak{R}^3 \rightarrow \mathfrak{R}^3$  del sistema dinámico gradiente en el espacio fase  $E \in \mathfrak{R}^3$ .

Existe un número infinito de soluciones de esta ecuación diferencial, denominadas líneas de flujo del campo vectorial gradiente de la densidad electrónica, Figura 3.2 (a). Estas líneas son perpendiculares a las líneas de nivel de la densidad electrónica mostradas en la Figura 3.2 (b), algunas líneas de flujo se originan en el infinito y se dirigen hacia las posiciones nucleares.<sup>9</sup>

Existen soluciones de la ecuación 3.77 que son casos especiales de gran importancia para caracterizar un sistema dinámico y, para la estructura electrónica, cuando se trata del gradiente de  $\rho(r)$ . Estas soluciones son los puntos críticos de la densidad electrónica en donde el gradiente<sup>10</sup> es cero,  $\nabla\rho(r) = \vec{0}$ . La densidad electrónica no es diferenciable en las posiciones nucleares, ya que

---

<sup>9</sup>Por el hecho de que existen líneas de flujo que se dirigen a las posiciones nucleares, los núcleos atómicos son llamados atractores nucleares.

<sup>10</sup>El gradiente de una función de tres variables, como la densidad electrónica, está definido por

$$\nabla\rho = \frac{\partial\rho}{\partial x}\hat{i} + \frac{\partial\rho}{\partial y}\hat{j} + \frac{\partial\rho}{\partial z}\hat{k}$$

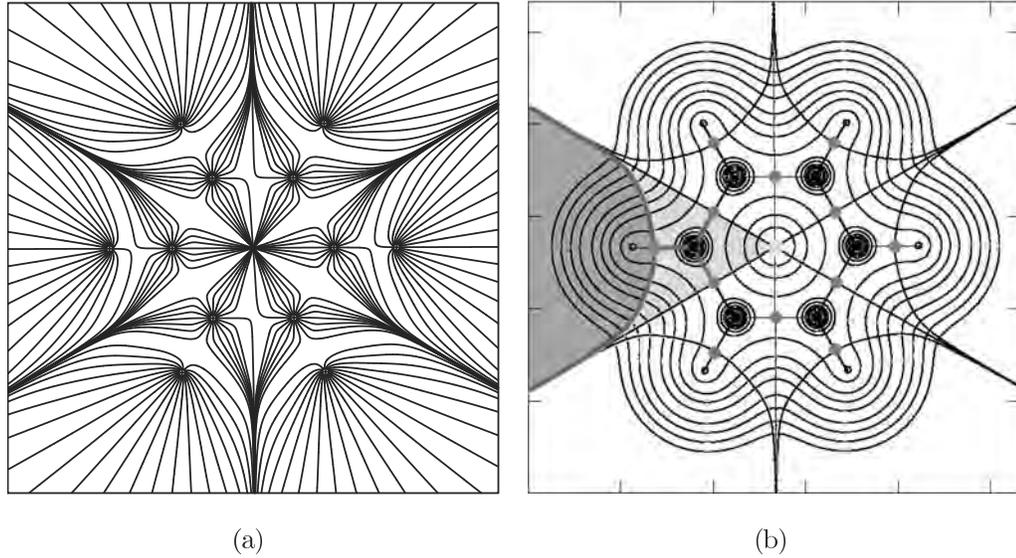


Figura 3.2: Gráficos de líneas de flujo de  $\nabla\rho(\mathbf{r})$  y líneas de contorno de  $\rho$  para el benceno en el plano del anillo. Algunas líneas de flujo del campo vectorial gradiente de la densidad electrónica para el benceno (a). Líneas de flujo que conectan posiciones nucleares con pce en azul, separatrices del sistema dinámico en magenta (b), puntos críticos de enlace en rojo, punto crítico de anillo en amarillo, área correspondiente a un carbono en verde y área correspondiente a un hidrógeno en naranja.

en los núcleos la distribución electrónica presenta una cúspide.<sup>11</sup> Sin embargo, son máximos de  $\rho(r)$  aunque no sean puntos críticos, y por ello es posible realizar el análisis topológico de  $\rho(r)$ . El análisis de la matriz de segundas derivadas de  $\rho(r)$  evaluadas en estos puntos permite conocer las características de sus curvaturas. La matriz hessiana de  $\rho(r)$  evaluada en el punto crítico  $r_c$  está definida por

$$\mathbf{H}(r_c) = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial x \partial y} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial x \partial z} \\ \frac{\partial^2 \rho}{\partial y \partial x} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial y^2} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial y \partial z} \\ \frac{\partial^2 \rho}{\partial z \partial x} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial z \partial y} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial z^2} \end{pmatrix}_{r=r_c} \quad (3.79)$$

<sup>11</sup>Es posible construir un campo escalar,  $\rho(r)'$ , homeomorfo a  $\rho(r)$ , para el que la vecindad de las posiciones nucleares es tal que  $\rho(r)'$  sea diferenciable en los núcleos. [74]. El campo escalar  $\rho(r)'$  es diferenciable en todo lugar y su sistema dinámico gradiente está bien definido. Un homeomorfismo,  $h$ , es una función que mapea una variedad  $M$  en una  $V$  punto a punto,  $M \xrightarrow{h} V$ , y puede valerse de la eliminación de elementos de una de las variedades. Por ejemplo, el homeomorfismo de una esfera a un plano elimina un polo de la esfera.

y se puede diagonalizar mediante una transformación unitaria,  $\mathbf{U}^{-1}\mathbf{H}\mathbf{U} = \mathbf{\Lambda}$ , en donde:

$$\mathbf{\Lambda} = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 \rho}{\partial x'^2} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{\partial^2 \rho}{\partial y'^2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\partial^2 \rho}{\partial z'^2} \end{pmatrix}_{r'=r_c} = \begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_2 & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_3 \end{pmatrix} \quad (3.80)$$

y  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$  y  $\lambda_3$  son los valores propios de  $\mathbf{\Lambda}$  y  $\mathbf{H}$ , relacionados con las curvaturas de la densidad electrónica respecto a los tres ejes principales  $x'$ ,  $y'$ ,  $z'$ . Con el fin de clasificar un punto crítico por sus curvaturas se define un par ordenado  $(\omega, \sigma)$  que está formado por dos cantidades: el rango,  $\omega$ , y la firma,  $\sigma$ . El rango es el número de curvaturas diferentes de cero y la firma es la suma algebraica de los signos de las curvaturas. A los puntos críticos que son máximos o mínimos se les denomina puntos críticos no degenerados. Los puntos de inflexión, que son puntos críticos en donde la función no es un extremo, son denominados puntos críticos degenerados. Los puntos críticos no degenerados de  $\rho(r)$  se clasifican de la siguiente manera:

- Punto crítico  $(3, -3)$ , que cuenta con tres curvaturas negativas. Es un máximo de  $\rho(r)$  en todas direcciones y es identificado como un punto crítico nuclear (pcn). Estos atractores nucleares se muestran en la Figura 3.2(a) como los puntos en donde convergen líneas de flujo del gradiente de  $\rho(r)$ .
- Punto crítico  $(3, -1)$ , que tiene dos curvaturas negativas. Es un máximo en un plano definido por los eigenvectores correspondientes y un mínimo en el eje perpendicular a ese plano. Es identificado como un punto crítico de enlace (pce) y mostrado en rojo en la Figura 3.2(b).
- Punto crítico  $(3, +1)$ , que presenta dos curvaturas positivas. Es un mínimo en el plano definido por los eigenvectores correspondientes y un máximo en el eje perpendicular a este plano. Es identificado como un punto crítico de anillo (pca) y se muestra en amarillo en la Figura 3.2(b).
- Punto crítico  $(3, +3)$ , en donde las tres curvaturas son positivas. Es un mínimo en todas las direcciones y es identificado como un punto crítico de caja (pcc). Este PC es característico de estructuras en donde se presentan anillos que forman jaulas.

Existen trayectorias del gradiente que surgen de la vecindad de un pce y se dirigen hacia un pcn, dos de estas trayectorias y un pce forman una trayectoria de enlace. Existen conjuntos de

trayectorias que generan superficies llamadas separatrices, que dividen el espacio tridimensional en regiones que no se traslapan, generalmente estas regiones contienen una posición nuclear, Figura 3.2 (b). Al conjunto de separatrices, que no incluyen posiciones nucleares y que dividen el espacio en regiones en donde se encuentran máximos de  $\rho(r)$ , se les llama superficies interatómicas,  $S(\Omega)$ . A la densidad de carga contenida en dicha superficie se le denomina cuenca atómica, Figura 3.3. La ecuación del sistema dinámico del gradiente de  $\rho(r)$  cumple con un teorema de la teoría de ecuaciones diferenciales que establece que las soluciones son únicas. Por esta razón, las separatrices del sistema dinámico gradiente no son atravesadas por alguna otra solución. Por lo tanto, una superficie interatómica de una molécula cumple con la condición de que ninguna trayectoria de gradiente se intersecta con ella o la atraviese. Esto es conocido como la condición de flujo cero y se define mediante la siguiente ecuación:

$$\nabla\rho(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{n} = 0, \quad (3.81)$$

para cualquier punto  $\mathbf{r}$  que pertenece a la superficie  $S(\Omega)$  y donde  $\mathbf{n}$  es un vector normal a la superficie  $S(\Omega)$ .

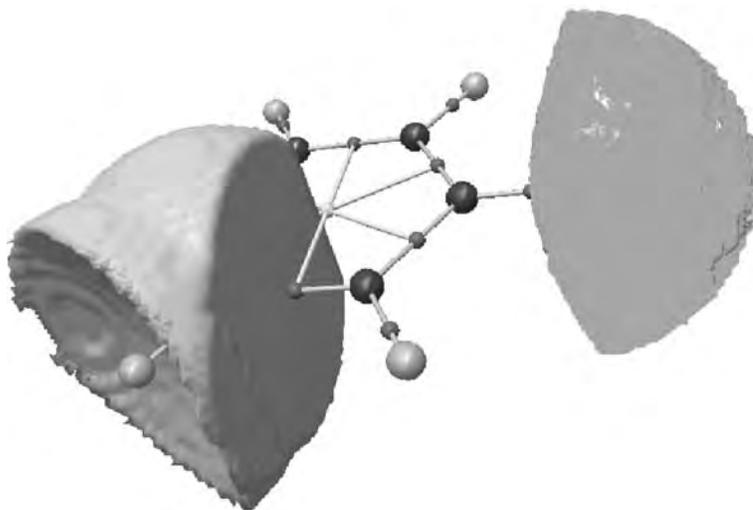


Figura 3.3: Cuencas atómicas de un hidrógeno, naranja, y de un carbono, verde, mostradas sobre la gráfica molecular del benceno, cuencas generados con un valor de  $\rho(\mathbf{r}) = 0.01$ .

Los puntos críticos de enlace se utilizan para caracterizar el tipo de interacción que se presenta entre dos átomos enlazados. El valor de la densidad en el punto crítico de enlace,  $\rho_b$ , es útil para caracterizar un orden de enlace, mientras más grande es el valor de  $\rho_b$  mayor es el orden de enlace.

[68] El laplaciano de la densidad electrónica,  $\nabla^2\rho_b$ , es la traza de la matriz Hessiana evaluada en el punto crítico de enlace. Este descriptor es frecuentemente utilizado para caracterizar el tipo de interacción que experimentan los átomos enlazados. [35] Cuando  $\nabla^2\rho_b < 0$  existe acumulación de carga en el pce, y se dice que la interacción es de capa compartida. Si  $\nabla^2\rho_b > 0$  la carga no se acumula en el pce, por lo que la interacción es de capa no compartida. Ejemplos de estas interacciones son: un enlace de tipo covalente en donde los átomos involucrados comparten sus electrones es una interacción de capa compartida, y un enlace iónico es de tipo no compartida.

### 3.5.4. Propiedades atómicas

En la TCAEM, las características topológicas de la densidad electrónica se utilizan para construir una teoría de la estructura molecular y electrónica. Un átomo se define como la unión de la cuenca atómica y punto crítico nuclear. Al conjunto de puntos críticos y de trayectorias del gradiente que los conectan se le denomina gráfica molecular. Es posible calcular propiedades de los átomos en las moléculas con base en la partición topológica de la densidad de carga. Una propiedad atómica monoeléctronica se define como la integral de la densidad asociada a dicha propiedad en el volumen definido por el cuenco atómico  $\Omega$ .

$$P_\Omega = \frac{N}{2} \int_\Omega d\mathbf{r} \int d\tau' \left[ \Psi^* \hat{P} \Psi + (\hat{P} \Psi)^* \Psi \right] \quad , \quad (3.82)$$

en donde  $d\tau' = d\omega_1 dx_2 dx_3 \cdots dx_N$  y  $d\mathbf{r} = dx dy dz$ .

Como caso especial de propiedades atómicas tenemos la carga atómica definida por:

$$q(\Omega) = Z_\Omega - N(\Omega) \quad , \quad (3.83)$$

en donde  $Z_\Omega$  es la carga nuclear y  $N(\Omega)$  la población electrónica atómica definida por:

$$N(\Omega) = \int_\Omega \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (3.84)$$

Para el caso de propiedades bielectrónicas se utiliza la matriz de densidad de segundo orden en su definición, por ejemplo, el potencial repulsivo electrón electrón,  $\frac{1}{r_{12}}$ .

### 3.5.5. Cambios en la estructura molecular

En la TCAEM la evolución de la gráfica molecular a lo largo de una reacción química es utilizada para estudiar la ruptura y formación de enlaces químicos. Formalmente, en el marco de

esta teoría se define una trayectoria de enlace como la unión de un pce y las dos trayectorias del gradiente de  $\rho(\mathbf{r})$  que lo unen con dos máximos [68]. Un mecanismo de reacción va acompañado por cambios en las posiciones nucleares, que producen modificaciones en la topología de la densidad electrónica. Dichas modificaciones influyen en la manera en la que las líneas de flujo del campo vectorial gradiente conectan a los núcleos. Por ello, el número y el tipo de puntos críticos y las trayectorias que los conectan se ven afectados como consecuencia de dichos cambios. De acuerdo con esto, la TCAEM estudia la evolución de la estructura molecular a lo largo de una reacción química analizando los cambios en los elementos estructurales de la topología de  $\rho(\mathbf{r})$  e investigando el tipo de conectividad que los puntos críticos produce.

### Teoría de catástrofes

Los cambios de conectividad en la estructura molecular se dan mediante procesos de catástrofe. En una molécula un proceso de catástrofe sucede durante un mecanismo de rompimiento y formación de enlaces, cuando una modificación pequeña en la configuración nuclear produce un cambio súbito en el número y tipo de puntos críticos. En este sentido, la teoría de catástrofes, propuesta por Rene Thom [71], estudia de manera sistemática los cambios que se producen en un sistema dinámico al variar parámetros que modifican el número y tipo de puntos críticos presentes y las líneas de flujo que los conectan.

El análisis de las catástrofes se centra en las propiedades locales de los puntos críticos, por ello es necesario recurrir al Lema y al Teorema de Morse, [72] en los cuales se establece la validez del análisis de los sistemas dinámicos con la teoría de catástrofes. También se presentan unas cuantas definiciones que son necesarias para el estudio de las catástrofes. [75, 76, 77, 78]

**Definición 3.5.1** *Espacio euclideo.* El espacio euclideo es aquel definido por el producto cartesiano

$$\mathfrak{R}^n = \{(x_1, \dots, x_n) \mid x_i \in \mathfrak{R}, i = 1, \dots, n\} = \mathfrak{R} \times \dots \times \mathfrak{R} \quad (3.85)$$

La suma y multiplicación por un escalar  $\lambda$  están definidas por

$$x + y = (x_1 + y_1, \dots, x_n + y_n)$$

$$\lambda x = (\lambda x_1, \dots, \lambda x_n)$$

**Definición 3.5.2** *Forma cuadrática.* Una forma cuadrática en  $n$  variables  $x_1, \dots, x_n$  es una expresión de la siguiente forma

$$q(x) = \sum_{ij} \lambda_{ij} x_i x_j, \quad \lambda_{ij} \in \mathfrak{R} \quad (3.86)$$

**Definición 3.5.3** *Bola abierta.* Sea  $\vec{x}_0 \in \mathfrak{R}^n$  y  $r$  un número real positivo. La bola abierta de centro  $\vec{x}_0$  y radio  $r$  es el conjunto de todos los vectores  $\vec{x} \in \mathfrak{R}^n$  tales que  $d(\vec{x}, \vec{x}_0) \equiv \|\vec{x} - \vec{x}_0\| < r$ .

Por ejemplo, si  $\delta > 0$ , el intervalo abierto  $(a - \delta, a + \delta) \subset \mathfrak{R}$  es la bola abierta de radio  $\delta$ ,  $D_\delta(a)$ .

**Definición 3.5.4** *Conjunto abierto.* Sea  $U$  un subconjunto de  $\mathfrak{R}^n$ . Se dice que  $U$  es un conjunto abierto, si para cada  $\vec{x} \in U$  existe un valor  $r > 0$  tal que  $D_r(\vec{x}) \subset U$ .

**Definición 3.5.5** *Vecindad de un punto.* Una vecindad de  $\vec{x}$  es un conjunto abierto,  $U$ , que contiene a  $\vec{x}$ . Es decir  $\vec{x} \in U$ .

**Definición 3.5.6** *Punto de adherencia.* Un punto  $x \in \mathfrak{R}$  se denomina punto de adherencia del conjunto  $M \subset \mathfrak{R}$ , si cualquier vecindad suya contiene al menos un punto de  $M$ .

**Definición 3.5.7** *Adherencia de un conjunto.* Es la totalidad de los puntos de adherencia del conjunto  $M$ .

**Definición 3.5.8** *Conjunto cerrado.* Un conjunto cerrado es aquel que coincide con su adherencia,  $M = [M]$ .

**Lema 3.5.1** *Lema de Morse.* Sea  $f : \mathfrak{R}^n \rightarrow \mathfrak{R}$  una función suave en un conjunto abierto centrado en 0, con  $f(0) = 0$ . Entonces, en un conjunto abierto pequeño<sup>12</sup>, existen funciones  $g_i : \mathfrak{R}^n \rightarrow \mathfrak{R}$  tales que

$$f = \sum_{i=1}^n x_i g_i,$$

donde cada  $g_i$  es suave, y  $g_i(0) = \left. \frac{\partial f}{\partial x_i} \right|_0$ .

---

<sup>12</sup>Este abierto es tan pequeño como para poder caracterizar la función alrededor de un punto crítico

**Teorema 3.5.1 Teorema de Morse.** *Si  $u$  es un punto crítico no degenerado de la función suave  $f$ ,  $U$  un abierto tal que  $u \in U$  y  $f : \mathfrak{R}^n \rightarrow \mathfrak{R}$ , entonces existe un sistema local de coordenadas  $(y_1, \dots, y_n)$  en el conjunto abierto  $U$ , con  $y_i(u) = 0$  para toda  $i$  tal que  $f = f(u) - y_1^2 - \dots - y_l^2 + y_{l+1}^2 + \dots + y_n^2$  para todo  $u \in U$ .*

La prueba de este teorema es comparable con la diagonalización de formas cuadráticas. Una función de la forma  $z_1^2 + z_2^2 + \dots + z_{n-l}^2 - z_{n-l+1}^2 - \dots - z_n^2$  es llamada  $l$ -silla de Morse.

El Lema de Morse implica que los puntos críticos no degenerados son puntos aislados<sup>13</sup> y que todo punto crítico no degenerado puede ser transformado por un difeomorfismo<sup>14</sup> a una  $l$ -silla de Morse, para algún  $l$ ; cuando  $l = n$  tenemos un máximo, cuando  $l = 0$  tenemos un mínimo.

Un ejemplo simple de un cambio súbito en las características topológicas de una función es el que sucede en un polinomio de la forma  $p(x) = x_1^3 + x_1x_2 + x_3$ . Al fijar una variable  $x_2 = \alpha$ , un punto  $(x_1, \alpha, x_3)$  está en el conjunto algebraico<sup>15</sup>  $S$ , si:

$$x_1^3 + \alpha x_1 + x_3 = 0 \tag{3.87}$$

$$x_3 = -x_1^3 - \alpha x_1 \tag{3.88}$$

Podemos poner a  $(x_1, x_3)$  como un sistema de coordenadas en el plano  $x_2 = \alpha$ , si proyectamos el plano  $(x_1, x_3)$  de acuerdo a la función  $(x_1, \alpha, x_3) \rightarrow (x_1, x_3)$ . Para cada valor de  $\alpha$ , la ecuación 3.88 define una curva en el espacio  $(x_1, x_3)$ . Como se observa en la Figura 3.4 el cambio en el parámetro  $\alpha$  modifica el tipo y número de puntos críticos: en la Figura 3.4(a) existen un máximo y un mínimo de la función 3.88; cuando  $\alpha = 0$  estos puntos críticos se colapsan en un punto de inflexión, un punto crítico degenerado que desaparece cuando  $\alpha > 0$ , Figura 3.4(c).

La Figura 3.4(b) es identificada como un punto catástrofe en el espacio de configuración definido las variables  $x_1, x_3$  y por el parámetro  $\alpha$ . La razón de este nombre es que un incremento o disminución pequeño en  $\alpha$  produce un cambio súbito en el número y tipo de puntos críticos que muestra la función 3.88.

---

<sup>13</sup>Un punto  $p \in M$  es un punto crítico aislado de una función  $f$  si existe una vecindad  $U$  de  $p$  en  $M$  para la que ningún punto es crítico.

<sup>14</sup>Un difeomorfismo es un homeomorfismo identificado con una función biunívoca y diferenciable en ambos sentidos.

<sup>15</sup>Un conjunto algebraico en  $\mathfrak{R}^n$  es el conjunto de puntos  $\{x \in \mathfrak{R}^n | p_1(x) = p_2(x) = \dots = p_k(x) = 0\}$  donde  $p_1, \dots, p_k$  son polinomios en  $x_1, \dots, x_n$ . Como ejemplo, tenemos a la esfera de radio uno,  $S^{n-1} = \{x \in \mathfrak{R}^n | x_1^2 + \dots + x_n^2 - 1 = 0\}$ .

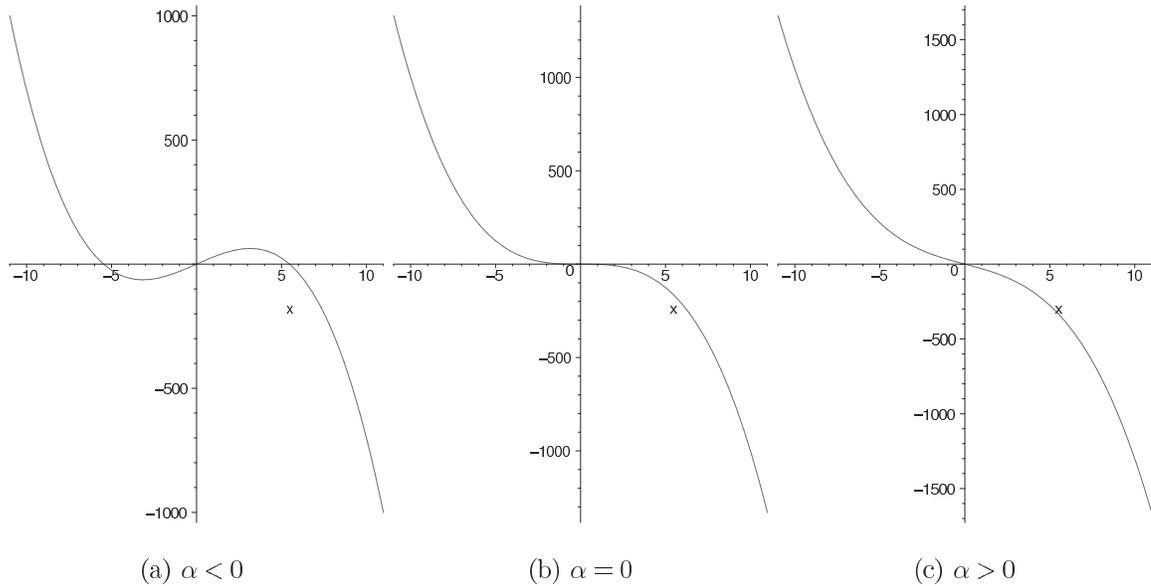


Figura 3.4: Gráfica de  $x_3 = -x_1^3 - \alpha x_1$  para  $\alpha < 0$  (a),  $\alpha = 0$  (b) y  $\alpha > 0$  (c).

El estudio de las catástrofes es propuesto mediante el análisis de formas cuadráticas, con las que se estudian las características de los puntos críticos y por polinomios que definen variedades diferenciales<sup>16</sup>, en las que son fácilmente comprendidas las transformaciones de los puntos críticos de una función.

### La transversalidad.

Otro de los aspectos importantes en la teoría de catástrofes es la transversalidad. Los cambios súbitos en un sistema se pueden ver reflejados en la manera en que algunos de sus elementos están relacionados entre sí. Por ejemplo la forma en la que una trayectoria de enlace se intersecta con una superficie interatómica es útil para definir la estabilidad estructural de un sistema. Tales elementos de un sistema cumplen con las característica de una variedad diferencial.

Dos variedades diferenciales,  $\mathbf{U}$  y  $\mathbf{V}$ , pertenecientes a  $\mathfrak{R}^n$  son transversas si no se intersectan o si se encuentran uno al otro en una variedad cuya dimensión es la más pequeña posible y la suma de sus dimensiones es mayor o igual a la dimensión de  $\mathfrak{R}^n$ . Si la dimensión de  $\mathbf{U}$  es  $s$  y la de  $\mathbf{V}$  es  $t$ , entonces su dimensión mínima es:

<sup>16</sup>Una variedad diferencial es un espacio topológico [72, 77] localmente euclideo, en donde alrededor de cada punto existe una bola abierta que es equivalente a una bola abierta en  $\mathfrak{R}^n$ . Por ello, podemos establecer un homeomorfismo con el espacio topológico a  $\mathfrak{R}^n$  en donde definimos un sistema de coordenadas local.

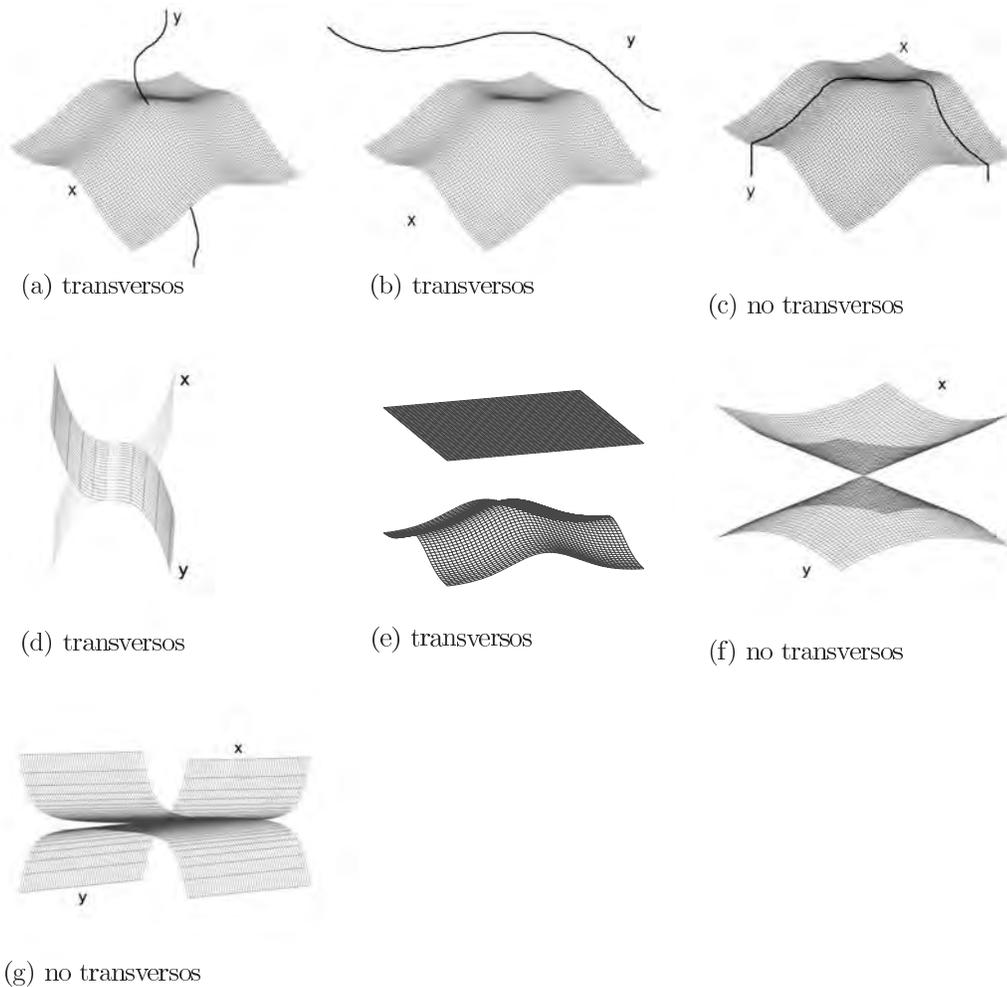


Figura 3.5: Ejemplos de intersecciones de variedades diferenciales y su condición de transversalidad.

$$\max(0, s + t - n) \quad (3.89)$$

Por ejemplo dos planos en  $\mathbb{R}^3$  son transversos si se encuentran en una línea o si no coinciden, Figuras 3.5 (d) y 3.5 (e), respectivamente.

$$\max(0, 2 + 2 - 3) = 1 \quad (3.90)$$

A diferencia de los planos que se intersectan en un punto o cuya intersección es una superficie, Figuras 3.5 (f) y 3.5 (g), respectivamente.

Un cambio de tipo catástrofe en un sistema dinámico se puede deber a la condición de transversalidad de dos de las subvariedades que lo componen. Para el caso de una línea y una superficie

en  $\mathbb{R}^3$ , 3.5 (a), (b) y (c), tenemos que la mínima dimensión para la intersección es cero, intersección en un punto, y la suma de sus dimensiones es mayor que 3. Por lo que (a) y (b) son transversas mientras que (c) no lo es porque la dimensión de la intersección que se presenta es uno.

La transversalidad es importante en la descripción del cambio estructural en una reacción química descrita mediante la TCAEM ya que las migraciones de átomos en una molécula, como isomerizaciones y tautomerías, frecuentemente pasan por estructuras que cuentan con subvariedades diferenciales del sistema dinámico de  $\rho(r)$  no transversas en la evolución de su estructura dada por la topología de la densidad electrónica.

Existen tres catástrofes importantes para el estudio del cambio estructural en la TCAEM. A continuación se dan sus características generales. La discusión se centra principalmente en la interpretación geométrica.

Una catástrofe de una familia de parámetros  $a$  y  $b$  está definida por un polinomio,  $V_{ab}$ , el cual se nombra como potencial. La variedad de la catástrofe,  $M$ , de una familia de un sólo parámetro es el subconjunto de todos los puntos críticos de los potenciales  $V_c$ . Y el mapa de la catástrofe  $\chi$  es la proyección de  $M$  en el espacio de los parámetros que definen la familia de funciones.

### Catástrofe de pliegue

La forma general de la catástrofe es:

$$V_a(x) = \frac{1}{3}x^3 + ax \quad (3.91)$$

en donde  $a$  es el parámetro que provoca el cambio de tipo catástrofe en  $V_a(x)$ .

La variedad de la catástrofe,  $M$ , en este caso está dada por las soluciones de la ecuación

$$0 = \frac{d}{dx}V_a(x) = x^2 + a \quad (3.92)$$

y ésta es la parábola  $a = -x^2$ , Figura 3.6, y el conjunto de bifurcación es un sólo punto, llamado punto de pliegue en  $a = 0$ . Para  $a < 0$ ,  $V_a$  tiene dos puntos críticos, un máximo y un mínimo. Los cuales se van aproximando hasta fusionarse en el punto de pliegue. Si  $a > 0$  no existen puntos críticos.

En la TCAEM esta catástrofe sucede en un mecanismo de cambio estructural de bifurcación, generalmente al romper un anillo, como resultado de la aniquilación de un punto crítico de enlace y uno de anillo, Figura 3.7, en donde el parámetro  $a$  es el ángulo B-B-A. En dicha Figura, la

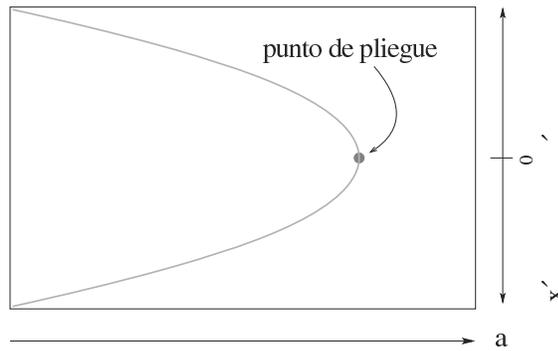


Figura 3.6: Mapa de la catástrofe de pliegue

estructura (a) tiene un punto crítico de enlace en la trayectoria **A–B** y un punto crítico de anillo. Esta configuración del sistema se encuentra del lado izquierdo del mapa de la catástrofe de pliegue, Figura 3.6; mientras que en la estructura de la Figura 3.7 (c) han desaparecido dos puntos críticos. Esta configuración del sistema se encuentra del lado derecho del mapa de la catástrofe. El punto crítico degenerado que se presenta en la fusión de un pce y un pca, mostrado como un punto de dos colores en la Figura 3.7 (b), es el punto de pliegue que aparece en el centro del mapa catástrofe.

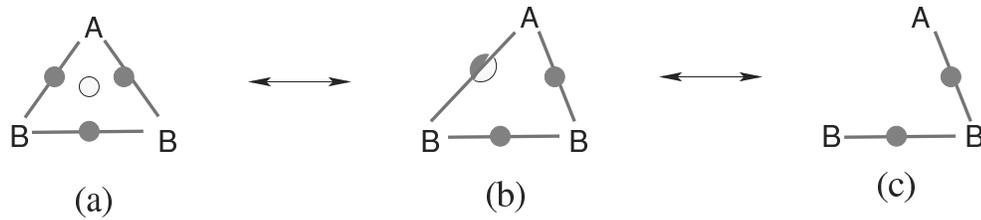


Figura 3.7: Mecanismo de bifurcación para la ruptura de un anillo en TCAEM.

### Catástrofe de cúspide

La forma general de esta catástrofe es:

$$V_{ab}(x) = \frac{1}{4}x^4 + \frac{1}{2}ax^2 + bx \quad (3.93)$$

La variedad de la catástrofe está dada por las raíces de:

$$0 = \frac{d}{dx}V_{ab}(x) = x^3 + ax + b \quad (3.94)$$

El mapa de la catástrofe se puede ver como la superficie generada por  $b = -x^3 - ax$  mostrada en la Figura 3.8. En el espacio de los parámetros es representada por la Figura 3.9 (a). En ella se observan dos líneas que se aproximan a un punto, el cual es llamado punto de cúspide. Las líneas separan la evolución de un sistema en dos posibles configuraciones estables mediante una catástrofe de pliegue. El punto de cúspide es la transición de la estructura estable mostrada en la Figura 3.7 (a) a la estructura de la Figura 3.9 (b), mediante una fusión de tres puntos críticos. Los puntos que se fusionan son el amarillo y dos rojos, mostrados en la estructura de la Figura 3.7 (a), al aumentar la distancia de **A** a la trayectoria **B–B**, representada por el parámetro  $a$  de la catástrofe. El resultado de la fusión es la estructura de la Figura 3.9 (b).

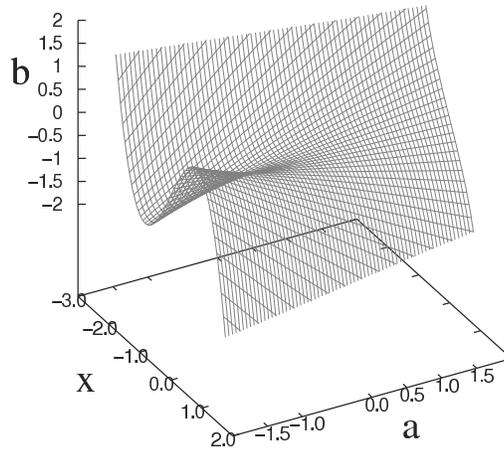


Figura 3.8: Mapa de la catástrofe de cúspide

La Figura 3.9 (b) se relaciona con el mecanismo de inestabilidad estructural de conflicto en la TCAEM para un sistema de tres átomos, en donde el parámetro  $b$  es el ángulo **B–B–A**. Cualquier cambio en el ángulo  $b$  hace que la trayectoria que se origina en **A** termine en algún **B**, como se muestra en la Figura 3.7 (c), modificando la manera en la que los puntos críticos se conectan. En la estructura de la Figura 3.9 (b) las subvariedades no transversas son la trayectoria de enlace que conecta el átomo **A** con el punto crítico de enlace de la trayectoria **B–B** y la superficie interatómica de los átomos **B**, similar al caso (c) de la Figura 3.5. Estas variedades son no transversas ya que la dimensión de intersección mínima de una superficie y una línea es cero, y la intersección entre

la trayectoria de enlace **A**-(**B**-**B**) y la superficie de interatómica de **B** tiene dimensión uno.

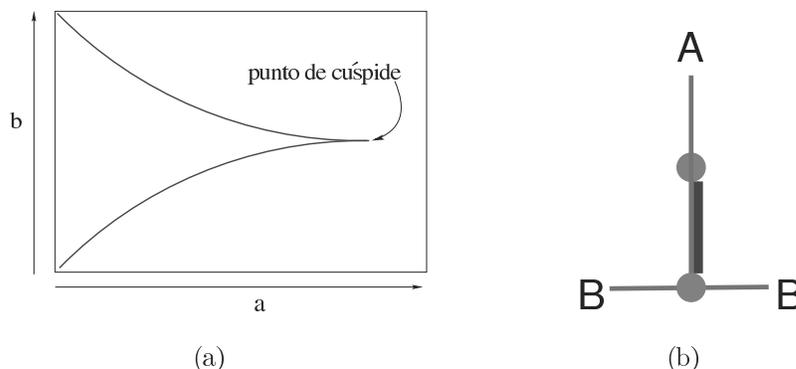


Figura 3.9: (a) El conjunto de bifurcación de la catástrofe de cúspide en el espacio de los parámetros  $a$  y  $b$ . El punto en donde terminan las dos líneas es el punto de cúspide, relacionado con el cambio estructural de conflicto mostrado en (b). La trayectoria de enlace **A**-(**B**-**B**) es no transversa a la superficie interatómica de **B**, el subespacio de la intersección de estas variedades se muestra en azul. Este es el caso (c) de la figura 3.5. El parámetro  $a$  es la distancia de **A** al enlace **B**-**B**, y  $b$  es el ángulo **B**-**B**-**A**.

### Catástrofe umbílica elíptica

Esta catástrofe incluye a las dos anteriores, además es la que se utiliza en la TCAEM para representar los dos tipos de cambio estructural que se dan en una reacción química: El conflicto y la bifurcación. La forma general para esta catástrofe es:

$$V_{abc}(x, y) = x^3 - 3xy^2 + a(x^2 + y^2) + bx + cy \quad (3.95)$$

La variedad de la catástrofe  $M$  esta dada por el par de ecuaciones

$$0 = \frac{\partial}{\partial x} V_{abc}(x, y) = 3x^2 - 3y^2 + 2ax + b \quad (3.96)$$

$$0 = \frac{\partial}{\partial y} V_{abc}(x, y) = -6xy + 2ay + c \quad (3.97)$$

Al analizar los términos cuadráticos de las ecuaciones 3.96 y 3.97 y realizar transformaciones de coordenadas, se puede mostrar que obtenemos un objeto geométrico, en el espacio de los parámetros, que representa al conjunto de puntos críticos de la ecuación 3.95, Figura 3.10. Este objeto

geométrico lo podemos ver como una hipocicloide de tres cúspides que crece parabólicamente, en donde los puntos de la catástrofe de cúspide son parábolas congruentes<sup>17</sup>, y el conjunto de los puntos críticos de pliegue están en las caras.

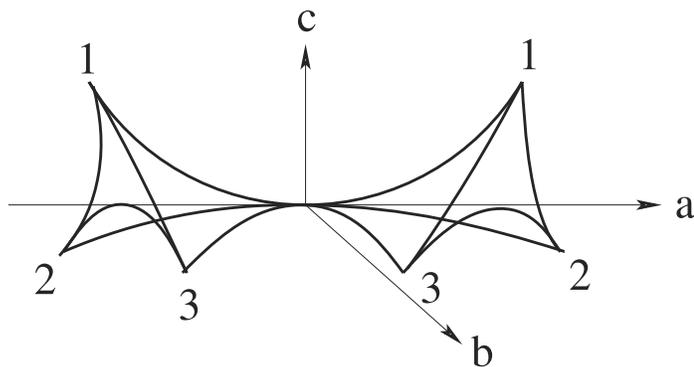


Figura 3.10: Catástrofe umbílica elíptica.

Esta catástrofe es extremadamente importante en la TCAEM ya que es posible representar todos los cambios estructurales que sufre una molécula mediante la variedad catástrofe proyectada en el espacio de los parámetros que se muestra en la Figura 3.10. En dicha figura los parámetros  $a$ ,  $b$  y  $c$  representan coordenadas en la molécula, como distancias de enlace, ángulos entre átomos, etc.

Como corolario del teorema de la estabilidad estructural de los campos vectoriales gradientes establecido por Palis y Smale [79], se establece que hay sólo dos tipos de puntos catástrofes posibles: a) Al menos un punto crítico degenerado, como es visualizado en la catástrofe de pliegue. b) Una intersección no transversal entre las variedades estables<sup>18</sup> e inestables<sup>19</sup> de un par de puntos críticos, representada en la catástrofe de cúspide. Cuando un sistema dinámico gradiente de  $\rho(r)$  tiene una configuración en el espacio de los parámetros de la catástrofe tal que se encuentra dentro del objeto geomético de la Figura 3.10, el sistema es estable y tiene un máximo y un mínimo en la dirección de cada parámetro ( $a, b$  y  $c$ ). Cuando la configuración se mueve en dirección de alguno de los vértices de la catástrofe, puntos 1, 2 y 3 de la Figura 3.10, el sistema eventualmente atravesará por un punto de cúspide. En ese punto existen al menos dos variedades no transversales

<sup>17</sup>Estas parábolas forman las cúspides de las hipocicloides

<sup>18</sup>Una variedad estable de un punto crítico  $r_c$ , con rango  $\omega$  y firma  $\sigma$ , es la variedad de dimensión  $(\frac{1}{2})(\omega - \sigma)$  generada por los eigenvectores de la matriz Hessiana en  $r_c$ , asociados con sus eigenvalores negativos.

<sup>19</sup>Una variedad inestable de un punto crítico  $r_c$ , con rango  $\omega$  y firma  $\sigma$ , es la variedad de dimensión  $(\frac{1}{2})(\omega + \sigma)$  generada por los eigenvectores asociados con los eigenvalores positivos de la Hessiana.

y la gráfica molecular de esta configuración es conocida en la TCAEM como estructura de conflicto, Figura 3.9 (b). Si por otro lado se mueve en dirección de alguno de las caras de la Figura 3.10, el sistema atravesará por un punto crítico degenerado que es un punto de bifurcación. Estos cambios estructurales han sido explicados adecuadamente de manera nemotécnica por Bader [68] mediante la Figura 3.11.

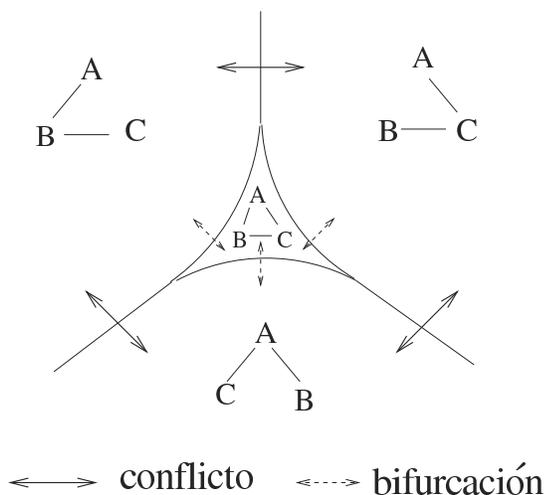


Figura 3.11: Nemotecnia de la catástrofe umbílica elíptica.

### 3.6. Deslocalización electrónica

El concepto de deslocalización electrónica, DE, es utilizado en la descripción de una gran variedad de sistemas químicos. Como en el caso de la aromaticidad, no existe una definición única de la DE. Desde el punto de vista del modelo de los orbitales moleculares un sistema tiene enlaces deslocalizados, y por lo tanto electrones deslocalizados, cuando presentan uno o más orbitales de enlace que no están restringidos a dos átomos y éstos se encuentran en tres o más. Por ejemplo, en el benceno tenemos que los carbonos se enlazan entre si y con los hidrógenos mediante orbitales de tipo  $sp^2$ . Además, cada carbono tiene un electrón en un orbital  $p$  que puede traslaparse con los orbitales  $p$  de los demás carbonos. Dicho traslape genera seis orbitales, tres de ellos son de tipo enlazante y están esparcidos en los seis carbonos, [6] a estos orbitales se les llama orbitales de tipo  $\pi$ . Se dice que los electrones deslocalizados del anillo aromático del benceno son los responsables de su estabilización, con respecto al 1,3,5-hexatrieno. Además, se afirma que los electrones deslocalizados en el anillo aromático son los responsables del ataque

de un electrófilo y, que después de la adición de una especie deficiente de electrones, el catión resultante se estabiliza mediante la conjugación de pares electrónicos deslocalizados, la cual es representada por las estructuras resonantes de Lewis mostradas en la Figura 3.12.

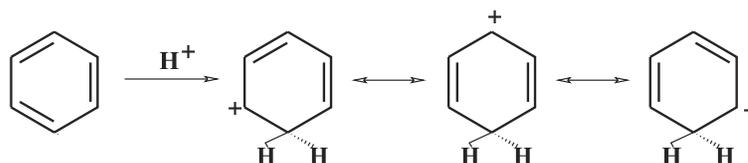


Figura 3.12: Estructuras resonantes de Lewis del benceno protonado.

El modelo de Lewis describe la distribución electrónica de una molécula en término de pares de electrones que están localizados en partes específicas de la molécula. La formación de pares electrónicos ( $\alpha, \beta$ ) es una consecuencia del principio de exclusión de Pauli, por ello la densidad de pares es antisimétrica con respecto al cambio de coordenadas espaciales y de espín de cualquier par de electrones. La exclusión de un fermión por otro del mismo espín es conocida como correlación de Fermi y se calcula mediante la densidad de pares, [49]

La densidad de pares,  $\rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ , determina la probabilidad de encontrar simultáneamente a un electron en  $\mathbf{r}_1$  y otro en  $\mathbf{r}_2$ , y está definida por la integral de la función de onda en todas las variables excepto en  $\mathbf{r}_1$  y  $\mathbf{r}_2$ ,

$$\rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = N(N-1) \int \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \Psi^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) d\mathbf{r}_3, \dots, d\mathbf{r}_N \quad (3.98)$$

La densidad electrónica,  $\rho(\mathbf{r})$ , está dada por la integral de la densidad de pares sobre la variable  $\mathbf{r}_2$ , y la integral de  $\rho(\mathbf{r})$  sobre  $\mathbf{r}_1$  es el número de electrones del sistema,

$$\rho(r) = \frac{1}{N-1} \int \rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2 \quad ; \quad \int \rho(r) d\mathbf{r}_1 = N \quad (3.99)$$

Adicionalmente la doble integración de  $\rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  sobre  $\mathbf{r}_1$  y  $\mathbf{r}_2$  lleva a

$$\int \int \rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 = N(N-1) = N^2 - N \quad (3.100)$$

La densidad de pares se puede separar como una suma de las contribuciones del mismo espín y las de espín distinto,

$$\rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \rho_2^{\alpha, \alpha}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) + \rho_2^{\beta, \beta}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) + \rho_2^{\alpha, \beta}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) + \rho_2^{\beta, \alpha}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \quad (3.101)$$

Cada componente determina la probabilidad de encontrar simultáneamente a un electrón en un elemento del espacio  $\mathbf{r}_1$  y otro en  $\mathbf{r}_2$ , con una configuración determinada de espín ( $\alpha\alpha$ ,  $\alpha\beta$ ,  $\beta\alpha$ ,  $\beta\beta$ ).

La densidad de pares puede ser escrita como dos contribuciones, una de probabilidades independientes de encontrar a un electrón en  $\mathbf{r}_1$  y el otro en  $\mathbf{r}_2$ , y un término que incluye una función de correlación,

$$\rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \sum_{n,m=1}^2 \rho(\mathbf{r}_1)^{\gamma_n} \rho(\mathbf{r}_2)^{\gamma_m} [1 + f(r_1, r_2)^{\gamma_n, \gamma_m}] \quad , \quad (3.102)$$

en donde la  $\gamma$  es el estado de espín, en particular  $\gamma_1 = \alpha$  es el estado de espín  $\frac{1}{2}$  y  $\gamma_2 = \beta$  el  $-\frac{1}{2}$ .

Utilizando la eq. 3.100 se tiene que

$$\begin{aligned} \int \int \rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 &= \sum_{n,m=1}^2 \int \int \rho(\mathbf{r}_1)^{\gamma_n} \rho(\mathbf{r}_2)^{\gamma_m} [1 + f(r_1, r_2)^{\gamma_n, \gamma_m}] d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \\ &= \sum_{n,m=1}^2 \left( \int \rho(\mathbf{r}_1)^{\gamma_n} d\mathbf{r}_1 \int \rho(\mathbf{r}_2)^{\gamma_m} d\mathbf{r}_2 + \right. \\ &\quad \left. \int \int \rho(\mathbf{r}_1)^{\gamma_n} \rho(\mathbf{r}_2)^{\gamma_m} f(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)^{\gamma_n, \gamma_m} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \right) \quad , \quad (3.103) \end{aligned}$$

en donde los términos cruzados de la parte correlacionada integran a cero, [49]

$$\int \int \rho(\mathbf{r}_1)^\alpha \rho(\mathbf{r}_2)^\beta f(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)^{\alpha, \beta} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 = 0 \quad (3.104)$$

Por ello, sólo la correlación de espines iguales contribuye al último término de la ecuación anterior. Además, de la ecuación 3.100 tenemos que el término de la correlación de espines iguales integra a  $-N_{\gamma_i}$ . Esto se interpreta en la TCAEM como la exclusión de la densidad de  $N_{\gamma_i}$  electrones de un espín determinado por los  $N_{\gamma_i}$  electrones del mismo espín que están presentes. Una propiedad importante de la integración del agujero de correlación, el cual está definido por  $h_c^{\gamma_i, \gamma_i}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \rho(\mathbf{r}_1)^{\gamma_i} f(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)^{\gamma_i, \gamma_i}$ , es

$$\int \int \rho(\mathbf{r}_1)^{\gamma_i} \rho(\mathbf{r}_2)^{\gamma_i} f(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)^{\gamma_i, \gamma_i} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 = \int \int \rho(\mathbf{r}_2)^{\gamma_i} h_c^{\gamma_i, \gamma_i}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 = -N_{\gamma_i} \quad . \quad (3.105)$$

El agujero de correlación está definido en términos de la densidad de pares como

$$h_c(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)^{\gamma_i, \gamma_i} = \frac{\rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)^{\gamma_i, \gamma_i}}{\rho(\mathbf{r}_2)^{\gamma_i}} - \rho(\mathbf{r}_1)^{\gamma_i} \quad , \quad (3.106)$$

el cual es la diferencia entre la probabilidad de encontrar a un electrón en  $r_1$ , con un espín determinado, donde el otro está en  $r_2$  con el mismo espín, menos la misma probabilidad en ausencia del segundo electrón. Por ello el resultado de integrar el agujero de correlación es interpretada como la densidad que excluye un electrón de un espín determinado en el espacio,

$$\int \int h_c^{\gamma_i, \gamma_i}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 = -1 \quad . \quad (3.107)$$

La TCAEM presenta una manera de cuantificar la deslocalización electrónica mediante la integración de la densidad de pares en las cuencas atómicas definidas por las separatrices del campo vectorial gradiente de la densidad electrónica. Si aplicamos el esquema de partición de la densidad de TCAEM tenemos que la integración de la función de correlación en dos cuencas atómicas,  $\Omega$  y  $\Omega'$  para un espín  $\gamma_i$ , tiene la forma:

$$\begin{aligned} \int \int_{\Omega \cup \Omega'} \rho(\mathbf{r}_2)^{\gamma_i} h_c(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)^{\gamma_i, \gamma_i} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 &= \int_{\Omega} \int_{\Omega} \rho(\mathbf{r}_2)^{\gamma_i} h_c(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)^{\gamma_i, \gamma_i} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + \\ &\int_{\Omega'} \int_{\Omega'} \rho(\mathbf{r}_2)^{\gamma_i} h_c(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)^{\gamma_i, \gamma_i} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + \\ &\int_{\Omega} \int_{\Omega'} \rho(\mathbf{r}_2)^{\gamma_i} h_c(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)^{\gamma_i, \gamma_i} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + \\ &\int_{\Omega'} \int_{\Omega} \rho(\mathbf{r}_2)^{\gamma_i} h_c(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)^{\gamma_i, \gamma_i} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \end{aligned} \quad (3.108)$$

Al primer y segundo término se les denomina  $F(\Omega, \Omega)^{\gamma_i}$  y  $F(\Omega', \Omega')^{\gamma_i}$  respectivamente, al tercer y cuarto  $F(\Omega, \Omega')^{\gamma_i}$  y  $F(\Omega', \Omega)^{\gamma_i}$ . Se cumple que:  $F(\Omega, \Omega')^{\gamma_i} = F(\Omega', \Omega)^{\gamma_i}$ ,  $F(\Omega, \Omega) = \sum_i F(\Omega, \Omega)^{\gamma_i}$  y  $F(\Omega, \Omega') = \sum_i F(\Omega, \Omega')^{\gamma_i}$ .

En el caso límite en el que los electrones pertenecientes al átomo  $\Omega$  estén totalmente localizados en su cuenco, el primer término de la ecuación 3.108 es menos la población electrónica de espines  $\gamma_i$  del átomo  $\Omega$ ,  $-N(\Omega)_{\gamma_i}$ , lo mismo aplica para el átomo  $\Omega'$ . De acuerdo a esto, Bader y colaboradores [68] definieron el índice de localización electrónica como:

$$\lambda(\Omega) = \sum_{i=1}^2 \int_{\Omega} \int_{\Omega} \rho(\mathbf{r}_2)^{\gamma_i} h_c(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)^{\gamma_i, \gamma_i} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (3.109)$$

Para el caso en el que no toda la densidad electrónica esté localizada en las cuencas atómicas, el tercer y cuarto término cuantifican los electrones que no están localizados en las cuencas  $\Omega$  y  $\Omega'$

y que no aparecen en el primer y segundo términos, por lo tanto esta densidad está deslocalizada. El índice de deslocalización electrónica esta definido como:

$$\delta(\Omega, \Omega') = 2 \sum_{i=1}^2 \int_{\Omega} \int_{\Omega'} \rho(\mathbf{r}_2)^{\gamma_i} h_c(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)^{\gamma_i, \gamma_i} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (3.110)$$

La densidad de pares aproximada de una función de onda monodeterminantal es expresada en términos de espín orbitales  $\phi_i$  como:

$$\rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{2} \sum_i \sum_j [\phi_i^*(\mathbf{r}_1) \phi_i(\mathbf{r}_1) \phi_j^*(\mathbf{r}_2) \phi_j(\mathbf{r}_2) - \phi_i^*(\mathbf{r}_1) \phi_i(\mathbf{r}_2) \phi_j^*(\mathbf{r}_2) \phi_j(\mathbf{r}_1)] \quad (3.111)$$

y el agujero de correlación para un espín  $\alpha$  tiene la forma orbital

$$h_c^{\alpha, \alpha}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{\sum_i \sum_j \phi_i^*(\mathbf{r}_1) \phi_i(\mathbf{r}_2) \phi_j^*(\mathbf{r}_2) \phi_j(\mathbf{r}_1)}{\rho^{\alpha}(\mathbf{r}_2)} \quad (3.112)$$

Las cantidades de la integral de la función de correlación son

$$F(\Omega, \Omega) = - \int_{\Omega} \int_{\Omega} \sum_i \sum_j \phi_i^*(\mathbf{r}_1) \phi_i(\mathbf{r}_2) \phi_j^*(\mathbf{r}_2) \phi_j(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (3.113)$$

$$= - \sum_{i,j}^N S_{ij}^2(\Omega) \quad , \quad (3.114)$$

$$2F(\Omega', \Omega) = -2 \int_{\Omega} \int_{\Omega'} \sum_i \sum_j \phi_i^*(\mathbf{r}_1) \phi_i(\mathbf{r}_2) \phi_j^*(\mathbf{r}_2) \phi_j(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (3.115)$$

$$= -2 \sum_{i,j}^N S_{ij}(\Omega) S_{ij}(\Omega') \quad , \quad (3.116)$$

en donde  $S_{ij}(\Omega)$  son las integrales de traslape de los orbitales  $i$  y  $j$  en el cuenco atómico ( $\Omega$ ).

Las funciones de onda expresadas en espín orbitales pueden ser modificadas mediante transformaciones unitarias en un conjunto de orbitales moleculares naturales,  $\eta_i$ , y sus números de ocupación,  $n_i$ . La forma de la densidad electrónica de tal transformación es: [80]

$$\rho(\mathbf{r}_1) = \sum_l n_l \eta_l(\mathbf{r}_1)^* \eta_l(\mathbf{r}_1) = \sum_l n_l^{1/2} n_l^{1/2} \eta_l(\mathbf{r}_1)^* \eta_l(\mathbf{r}_1) \quad (3.117)$$

Es posible aproximar a la densidad con orbitales no ortogonales,

$$\rho(\mathbf{r}_1) = \sum_l \sum_m n_l^{1/2} n_m^{1/2} \eta_l(\mathbf{r}_1)^* \eta_m(\mathbf{r}_1) \quad (3.118)$$

en donde  $n_l$  y  $n_m$  son los números de ocupación de los orbitales naturales  $\eta_l$  y  $\eta_m$ , respectivamente.

El agujero de correlación en términos de orbitales naturales es

$$h_c(r_1, r_2) = \frac{\sum_l \sum_m n_l^{1/2} n_m^{1/2} \{\eta_l(\mathbf{r}_1)^* \eta_l(\mathbf{r}_2) \eta_m(\mathbf{r}_2)^* \eta_m(\mathbf{r}_1)\}}{\rho(\mathbf{r}_2)} \quad (3.119)$$

Con ello, los índices de localización y deslocalización quedan expresados en términos de orbitales naturales mediante las siguientes ecuaciones. [80]

$$F(\Omega, \Omega) = - \sum_{l,m} n_l^{1/2} n_m^{1/2} S_{lm}^2(\Omega) \quad , \quad (3.120)$$

$$2F(\Omega', \Omega) = -2 \sum_{l,m} n_l^{1/2} n_m^{1/2} S_{lm}(\Omega) S_{lm}(\Omega') \quad , \quad (3.121)$$

$$\lambda(\Omega) = |F(\Omega, \Omega)| \quad , \quad (3.122)$$

$$\delta(\Omega, \Omega') = |2F(\Omega', \Omega)| \quad . \quad (3.123)$$

Los orbitales naturales de las funciones de onda multiconfiguracionales y perturbadas permiten calcular los índices de localización y deslocalización electrónica con las ecuaciones 3.120 y 3.121. Usualmente los índices descritos son reportados como el valor absoluto de las cantidades 3.120 y 3.121 y se interpretan como:  $\lambda(\Omega)$  es la cantidad de electrones localizados en la cuenca atómica  $\Omega$  y  $\delta(\Omega, \Omega')$  es la cantidad de electrones compartidos entre las cuencas atómicas  $\Omega$  y  $\Omega'$ .

Por otro lado, los índices de deslocalización electrónica han sido relacionados con las constantes de acoplamiento indirectas en otros estudios teóricos. [81, 82] La contribución del contacto de Fermi puede ser relacionada con el índice de deslocalización electrónica, como lo hicieron Matta *et. al* en su estudio del acoplamiento espín-espín. [81] En ese estudio se reporta el dominio del contacto de Fermi en las  $J_{H,H}$ , ya que las demás contribuciones se anulan entre si. Además, se observa que las constantes de acoplamiento se correlacionan linealmente con el índice de deslocalización electrónica, como se muestra en la Figura 3.13. De acuerdo a esto, proponen una relación entre las ecuaciones 3.58 y 3.59 mediante la identificación de la parte del contacto de Fermi dependiente de la  $\rho(r)$  próxima a los núcleos  $N$  y  $N'$  con las integrales de traslape de los orbitales  $i$  y  $j$  en las cuencas  $\Omega$  y  $\Omega'$  de la ecuación 3.115. En el presente trabajo se extendió tal correlación a las constantes de acoplamiento carbono hidrógeno,  $J_{CH}$ .

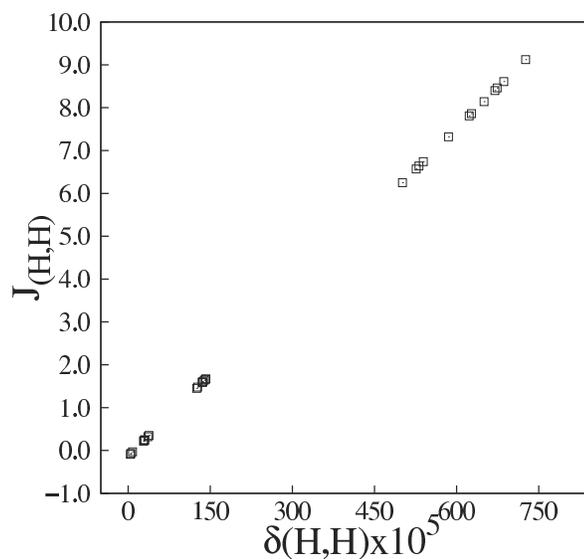


Figura 3.13: Gráfico de  $\delta(H,H)$  contra  $J_{H,H}$  teórica para los hidrógenos de las moléculas de benceno, naftaleno, antraceno, fenantreno y criseno. Datos obtenidos de la referencia [81].

El estudio de la evolución de la topología de la densidad electrónica es utilizado en este trabajo para caracterizar la naturaleza de los cambios químicos en las migraciones protónicas intramoleculares y eliminaciones. También se utilizan los descriptores químicos de  $\rho(r)$  como la deslocalización electrónica para conectar los resultados teóricos con los experimentales y con los modelos químicos tradicionales.

# Capítulo 4

## Resultados. Ión Bencenio

### 4.1. Detalles computacionales

Los cálculos de las estructuras estables, estados de transición, sillars de orden superior, coordenada intrínseca de reacción y disociaciones con restricciones de simetría se realizaron en el programa Gamess [83] al nivel de teoría CASSCF(6/6), el cual comprende seis electrones activos en seis orbitales activos. Para realizar las eliminaciones de H y H<sub>2</sub> a partir del bencenio, fue necesario realizar optimizaciones restringidas, en donde se fijó la distancia entre el grupo saliente y el carbono correspondiente y se optimizó el resto de la molécula. Debido a problemas de convergencia a lo largo del cálculo las disociaciones, se evaluó la Hessiana en cada punto del perfil energético. Las correcciones a la energía en el formalismo de la teoría de perturbaciones, MRMP2, fueron realizadas con el programa Gamess con el esquema de Hirao y Nakano. [83, 53, 55, 54, 56, 57].

El cálculo de las gráficas moleculares se realizó con el programa AIM2000 [84], las propiedades atómicas e índices de localización y deslocalización se obtuvieron con el programa AIMALL [85]. Las constantes de acoplamiento indirectas C-H se calcularon con el software Dalton [86]. Las isosuperficies de la densidad electrónica se calcularon con el programa Viewdens [87], basado en OpenDx. [88]. El modelado de orbitales moleculares se realizó con el programa Molekel [89].

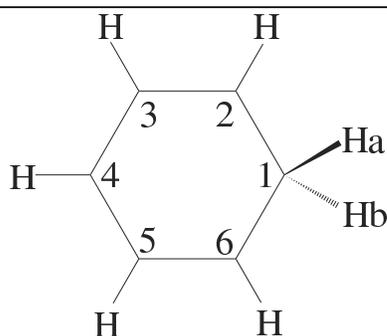
### 4.2. Superficie de Energía Potencial del Ión Bencenio

La optimización CASSCF(6/6) del cation bencenio originó una estructura axial que pertenece al grupo puntual C<sub>2v</sub>. Este hecho que es congruente con la asignación de esta geometría al bencenio

por Olah *et. al.* [7, 8, 9] en ese estudio experimental de RMN,  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ , analizó la dependencia de las señales de la RMN con la temperatura con un modelo que ajusta datos teórico experimentales a la ecuación de Arrhenius. Además coincide con las asignaciones de simetría de estudios teórico-experimentales de infrarrojo [15, 24] en fase gas y con otros estudios teóricos [27]. Los parámetros geométricos de la tabla 4.1 comparan algunas distancias y ángulos calculados con resultados experimentales de cristales de bencenio con carboranos como contraiones [32]. El resultado teórico es cercano al experimental, los datos experimentales presentan distancias menores por el efecto de bulto en el cristal.

Tabla 4.1: Algunos parámetros geométricos del bencenio. Las distancias y los ángulos están dadas en Å y grados, respectivamente. Los átomos se han etiquetado como se muestra en el esquema de la parte inferior de la tabla.

	MCSCF	Experimental (referencia [32])
C1-C2, C1-C6	1.473	1.381, 1.391
C1-Ha	1.096	–
C2-C3, C5-C6	1.366	1.345
C3-C4, C4-C5	1.409	1.391, 1.381
Ha-C1-Hb	102.62	106
C2-C1-C6	116.15	119.8
C3-C4-C5	123.10	119.8
C1-C2-C3-C4	0	1.3



El espacio activo óptimo para el estudio de la SEP del benceno protonado se muestra en la figura 4.1. Los seis orbitales del CAS tienen simetría  $\pi$ , además de que han sufrido una deformación, respecto a los que se presentan en el benceno<sup>1</sup>. Un punto central en la elección de estos orbitales

---

<sup>1</sup>Vease apéndice 3

mostrados, es la contribución  $\sigma$  de los Hidrógenos enlazados al C1, ya que en los procesos de eliminación de H y H<sub>2</sub>, las configuraciones que incluyen estos orbitales participaran de manera importante en la descripción de la SEP.

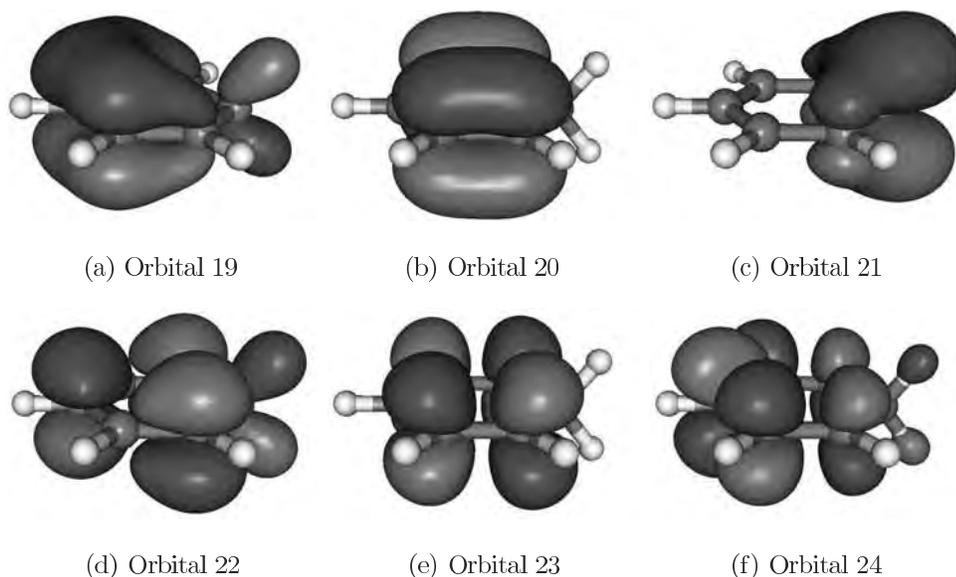
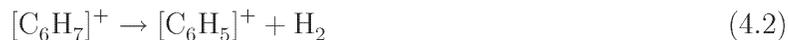


Figura 4.1: Espacio activo completo para el estudio de la SEP del benceno protonado. Los orbitales 19 y 21 tienen una clara contribución  $\sigma$  de los hidrógenos que se encuentran fuera del plano del anillo, en el 24 y el 22 se nota también una pequeña contribución  $\sigma$  de los hidrógenos enlazados al carbono protonado. Todos los orbitales del CAS son orbitales tipo  $\pi$ . El modelado de los orbitales se realizó con el programa Molekel. [89]

Además, en el desarrollo del presente trabajo, se le presta especial importancia al balanceo de los orbitales del espacio activo, ya que una función de onda con una referencia no balanceada en las contribuciones orbitales, puede originar mínimos con geometrías espurias.

Como se ha citado ampliamente en la literatura, el funcional híbrido B3LYP es capaz de reproducir correctamente la geometría de una gran variedad de compuestos aromáticos, no así los métodos MP2, MP3, CISD y CCSD que presentan problemas en reproducir la geometría plana del benceno y de otras moléculas aromáticas. [90] La geometría obtenida al nivel de teoría CASSCF es consistente con cálculos realizados con el funcional híbrido B3LYP en este trabajo y en la literatura [15, 24]. Esto es importante, por que desde el punto de vista estructural, la parte arbitraria del método multiconfiguracional que consiste en escoger un espacio activo se considera correcta.

Se consideraron dos procesos de disociación, la pérdida de hidrógeno, y la eliminación de una molécula de hidrógeno:



Estos procesos son los que se realizaron experimentalmente por Mason *et. al.* [14]. En este trabajo se calcularon los canales de disociación de menor energía. El benceno es 30 kcal/mol más alto en energía que los productos de la eliminación de H. A distancias grandes esta energía representa el costo energético de la eliminación de un protón del catión bencenio. El proceso de disociación que tiene como productos  $\text{C}_6\text{H}_5 + \text{H}_2^+$  es del orden de 300 kcal/mol más elevado en energía que el proceso 4.2. Por ello, los procesos estudiados en este trabajo son los canales de disociación de de mínima energía, 4.1 y 4.2.

Es importante mostrar la relevancia de la metodología multiconfiguracional en este estudio basada en los resultados obtenidos. Uno de los puntos claves es el cambio de la función de onda multiconfiguracional a lo largo de la disociación. Cuando analizamos la evolución de los coeficientes de ocupación y las CSF's involucradas durante el proceso 4.1, Tabla 4.2, observamos que la contribución a la función de onda de la configuración adaptada por espín número 1, la que no incluye excitaciones, va de un 95.28 % en el bencenio a un 59.30 % en la molécula disociada. También es claro que en la molécula disociada existen más CSF excitadas involucradas en la construcción de la función de onda. Además observamos que las CSF con contribuciones importantes, que cuentan con electrones no apareados, aumentan de 5 a 15 a lo largo de la disociación. Esto nos muestra el indiscutible carácter multiconfiguracional de este problema. Desde el punto de vista químico este hecho lo podemos interpretar como la evidencia, desde la función de onda, de la ruptura homolítica en la disociación, ya que el alejamiento de uno de los hidrógenos coincide con el incremento en los coeficientes de las CSF's excitadas. Además, es claro que los fragmentos disociados por separado tendrán multiplicidades distintas a las del singulete. Por ejemplo, en el límite de la disociación para la pérdida de H, las CSF etiquetadas como 29 y 30 contribuyen de manera importante a la función de onda, dan cuenta de la ruptura homolítica que se está llevando a cabo, pues son CSF's con excitaciones sencillas y se relacionan con la sustracción de un electrón por parte del H al ser eliminado del bencenio.

En la Figura 4.2 se observa que el orbital 22 sólo presenta la contribución  $p$  de un orbital centrado en el hidrógeno saliente, en el límite de la eliminación de H. Las CSF's de la 29 a la 32,

Tabla 4.2: Coeficientes y numeros de ocupación de las CSF que contribuyen a la función de onda del bencenio y a la del producto de la pérdida del H en donde el H saliente está a 11 Å del C1. Más allá de esta distancia no existen cambios importantes en las ocupaciones.

CSF	$[\text{C}_6\text{H}_7]^+$		$[\text{C}_6\text{H}_6]^+ + \text{H}$	
	coeficiente	ocupación	coeficiente	ocupación
1	0.952817	222000	0.593033	222000
3	-0.111948	220020	-0.078517	220020
4	-0.056343	202020	-	-
7	-	-	-0.095533	212001
8	-	-	0.114612	122001
11	0.104779	211011	-0.074741	211011
18	-0.050288	202002	-	-
20	-	-	-0.051978	022002
29	0.108543	212100	-0.204375	212100
30	-	-	-0.134624	122100
31	0.078384	211110	-0.058602	211110
32	-	-	0.055685	121110
33	0.082795	211110	-	-
34	-0.055300	121110	-0.074805	121110
39	-	-	0.114353	112101
48	-	-	0.057277	112101
49	-	-	-0.273845	022101
52	-	-	0.050569	111111
68	-0.123160	220200	-	-
69	-0.086336	202200	-0.088782	202200
70	-	-	0.388161	112200
71	-	-	-0.489914	022200
78	-	-	0.061845	020220
83	-	-	-0.060376	012201
87	-	-	0.050404	011211
93	-	-	0.060127	002202

las 34, 39, 48, 49 y 52, que juegan un papel importante en la descripción de la función de onda de la molécula disociada, tienen una ocupación de 1 en el orbital 22.

En el caso de la eliminación de  $\text{H}_2$ , el orbital 18 , Figura 4.3, muestra una contribución que es el resultado de la suma de dos orbitales  $s$  de los átomos que forman la molécula de hidrógeno. Este



Figura 4.2: Orbital 22 en el límite de la disociación. Se observa que este orbital  $\sigma$  está centrado en el hidrógeno que ha abandonado la molécula.

orbital no forma parte del espacio activo completo y, como orbital inactivo, en todo el proceso de disociación se mantiene con una ocupación de 2. Los coeficientes de las CSF's que forman la función de onda multiconfiguracional de este sistema, como se muestra en la tabla 4.3, dan cuenta del cambio en la contribución de la CSF número 1, el cual es mucho menor que en el caso de la eliminación de H.



Figura 4.3: Orbital 18 en el límite de la eliminación de  $H_2$ . Se observa que este orbital  $\sigma$  está localizado en la molécula de hidrógeno recién formada.

Al principio de la disociación, la CSF con los tres primeros orbitales activos totalmente ocupados tiene un coeficiente de 0.95 y cuando el grupo saliente se encuentra a 6 Å de distancia al carbono más próximo, el coeficiente ha cambiado a 0.84. Respecto del caso de la eliminación de H, la eliminación de  $H_2$  es menos dependiente de configuraciones distintas a la 1. Sin embargo, un 16% de dependencia multiconfiguracional es suficiente para considerar necesaria la metodología multiconfiguracional para describir dicho proceso químico, ya que los perfiles calculados con metodologías monoreferenciales pueden tener estados de transición espurios o no mostrarlos en el caso de que existan. [45]

La Figura 4.4 muestra las energías de los puntos de silla, productos de disociación relativos al bencenio y los perfiles energéticos que los conectan, todos obtenidos de cálculos de puntos simples sobre las geometrías optimizadas MCSCF para las sillas, productos de disociación y una cantidad de puntos que conectan dichas estructuras. La SEP muestra un estado de transición

Tabla 4.3: Coeficientes y numeros de ocupación de las CSF que contribuyen a la función de onda del bencenio y a la del producto de la eliminación de H<sub>2</sub> cuando los hidrógenos salientes están a 6 Å del C1. Más allá de esta distancia no existen cambios importantes en las ocupaciones.

CSF	[C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> ] <sup>+</sup>		[C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ] <sup>+</sup> + H <sub>2</sub>	
	coeficiente	ocupación	coeficiente	ocupación
1	0.953983	222000	0.840593	222000
4	–	–	0.098778	122001
8	–	–	-0.070869	202002
18	0.104696	211011	-0.087566	211011
31	-0.111980	220020	-0.136139	220020
34	-0.055515	202020	–	–
52	0.100539	212100	0.206218	212100
53	–	–	0.375362	122100
60	–	–	0.086538	202101
71	0.079532	211110	-0.095890	211110
72	–	–	-0.089836	121110
87	0.080544	211110	0.063094	211110
88	-0.057315	121110	0.093236	121110
107	–	–	-0.060253	120120
126	-0.122644	220200	–	–
129	-0.087305	202200	–	–

para la migración protónica intramolecular entre átomos de carbono vecinales. Esta estructura es un complejo  $\pi$  de simetría  $C_s$  que conecta dos estructuras equivalentes en el IRC en donde el hidrógeno migrante se encuentra sobre el enlace carbono-carbono con un ángulo C-H-C de 66.57 grados. La barrera energética calculada es de 9.5 kcal/mol, la cual está en excelente acuerdo con el valor experimental de  $10 \pm 1$  kcal/mol reportado por Olah et. al. [7]. En este proceso el efecto de tunelaje no juega un papel importante.

Otra característica de la SEP es la existencia de una silla de segundo orden de simetría  $C_{6v}$ , la cual es 50.1 kcal/mol mayor en energía que el intermediario. En esta estructura, el hidrógeno migrante está sobre el centro del anillo aromático a 1.01 Å de éste, y cada uno de los seis hidrógenos enlazados covalentemente a los carbonos, guardan un ángulo dihedro C-C-C-H de 6.81 grados hacia el proton migrante. Existe también un ET, no incluido en la Figura 4.4, que corresponde a la rotación del H<sub>2</sub> de la unidad de metileno que tiene una barrera de 52.8 kcal/mol.

Las disociaciones 4.1 y 4.2, que se realizaron con la restricción de simetría  $C_s$ , se llevaron a cabo sin la aparición de algún estado de transición, con costos energéticos de 80.3 y 72.4 kcal/mol, para originar  $[C_6H_6]^+$  y  $[C_6H_5]^+$  respectivamente. Esta característica de la SEP contrasta claramente con lo reportado por del Rio et. al. [23] que encuentra un ET al nivel de teoría MP2 que está 0.28 kcal/mol más bajo en energía que los productos. Dicho resultado puede deberse al comportamiento deficiente del método monoreferencial utilizado para la eliminación del  $H_2$ . Es importante contrastar los perfiles encontrados en este trabajo con el mecanismo asumido de las reacciones de sustitución electrofílica aromática del benceno, las cuales incluyen un estado de transición pero de la eliminación de un protón solvatado; los efectos del disolvente juegan un rol determinante en los procesos de sustitución electrofílica, procesos que no son estudiados en este trabajo.

Los valores reportados en esta tesis están en excelente acuerdo con el valor termoquímico experimental para la eliminación de  $H_2$  de 65 kcal/mol [34] y con el valor experimental obtenido en fase gas de 68.8 kcal/mol [33]. El valor de la pérdida de H está en muy buen acuerdo con el valor de 80.8 kcal/mol, obtenido de datos termoquímicos en fase gas [33].

Es pertinente mencionar que la doble silla no participa del mecanismo de eliminación de H. Esta conclusión está soportada por el hecho de que esta estructura es un máximo de la SEP en un plano que está formado por coordenadas relativas a migraciones de tipo 1-4, sin pasar por carbonos intermedios. Además, por que la eliminación por el eje  $C_6$  para dar  $[C_6H_6]^+ + H$  no es una trayectoria de disociación de mínima energía.

El análisis de frecuencias, Tabla 4.4, corrobora la característica de mínimo del bencenio y del producto de disociación  $[C_6H_5]^+ + H$ . Además muestra el modo vibracional que se dirige hacia los carbonos vecinos en el ET de la migración 1-2. También evidencia las dos frecuencias imaginarias, similares en magnitud, para la silla de segundo orden. La tabla muestra la frecuencia asociada al movimiento fuera del plano de la molécula del  $H_2$  del grupo metileno en el ET rotacional del  $H_2$  en el bencenio.<sup>2</sup> Sin embargo se encontró una frecuencia imaginaria considerablemente alta para el producto de la eliminación del H, , Figura 4.5 (a), la cual esta asociada a la deformación del anillo aromático. Al realizar una optimización sin restricciones de simetría se obtiene una estructura sin frecuencias imaginarias pero que ha perdido la simetría  $C_2$ , Figura 4.5 (b). Además, se observa que la energía MRMP2 de esta molécula es 0.2 kcal/mol más alta que el producto

---

<sup>2</sup>Los espectros de IR teóricos obtenidos con CAS y B3LYP, además del experimental se muestran en el apéndice 2.

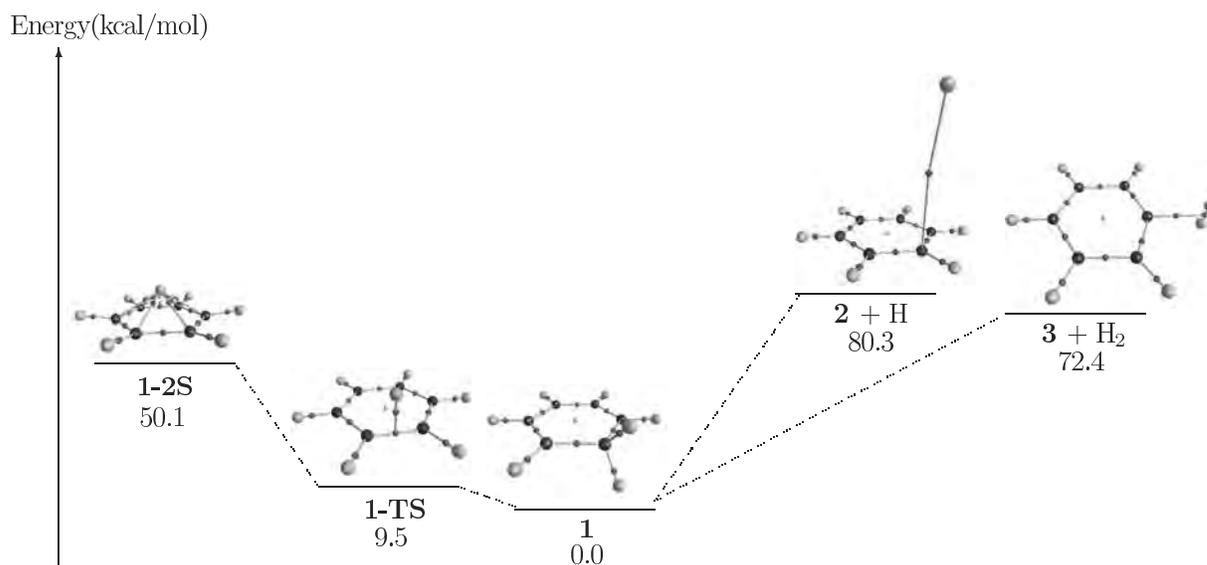


Figura 4.4: Energías MRMP2 (en kcal/mol) de las geometrías optimizadas al nivel de teoría MCSCF de especies relevantes en la SEP del bencenio (no se incluyó la corrección de punto cero). Los valores son relativos al bencenio (energía total: -231.86899 a.u.). Las gráficas moleculares se muestran también. Las esferas medianas negras y grises representan las posiciones nucleares de los carbonos e hidrógenos, respectivamente. Las esferas pequeñas de color rojo y amarillo representan puntos críticos de enlace y de anillo, respectivamente.

restringido a la simetría  $C_2$ , Figura 4.5 (a). La optimización del catión radical bencenio al nivel de teoría CASSCF(5/6) muestra una geometría con simetría  $C_2$ , Figura 4.5(c). Por ello, el análisis energético y de la estructura electrónica se realizó con la estructura con la simetría  $C_2$ .

Tabla 4.4: Energías moleculares a los niveles de teoría MCSCF y MRMP2 (en kcal/mol) y magnitudes de las frecuencias vibracionales imaginarias (en  $\text{cm}^{-1}$ ).

Molécula	Energía MCSCF	Freq. Im. MCSCF	Energía MRMP2
$[\text{C}_6\text{H}_7]^+$	0.00	—	0.00
ET mig. 1-2	11.78	568.54	9.50
Silla de segundo orden	67.50	2082.72, 2081.53	50.13
$[\text{C}_6\text{H}_6]^+ + \text{H}$ restringido a $C_s$	72.00	378.03 , 13.10	80.33
$[\text{C}_6\text{H}_6]^+ + \text{H}$ no restringido	72.00	—	80.54
$[\text{C}_6\text{H}_5]^+ + \text{H}_2$	66.99	—	72.37

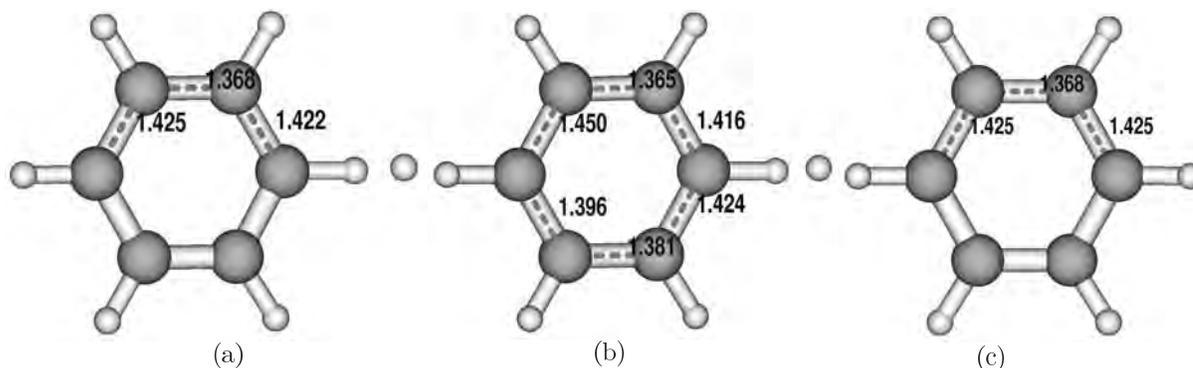


Figura 4.5: Distancias C-C del C<sub>6</sub>H<sub>6</sub><sup>+</sup> sin frecuencias imaginarias. El carbono más próximo al hidrógeno saliente es el C1.

### 4.3. Evolución de la estructura molecular

En este trabajo, La TCAEM se utiliza para caracterizar los cambios que se llevan a cabo a lo largo de los canales de disociación y migraciones intramoleculares del bencenio. Existe una vasta cantidad de literatura que muestra que los valores de la densidad electrónica  $\rho(r)$ , y propiedades relacionadas en los puntos críticos son descriptores relevantes en la caracterización del enlace químico. [35] Campos como la química de carbocationes han sido abordados con esta metodología, [91, 92, 93, 94, 95]. Un ejemplo de ello es el estudio del enlace químico en CH<sub>5</sub><sup>+</sup> y el catión 7-norbonilo. [94, 95] Además, existe un análisis de la topología de la densidad electrónica para algunas reacciones de cicloadición, utilizando metodologías multiconfiguracionales para la construcción de la función de onda, ha sido reportada por Gatti y colaboradores. [96]. En ese trabajo se estudió el caso del acercamiento concertado sincrono de etileno y butadieno, y se analizó la barrera energética en términos de la desestabilización de los átomos de carbono en el estado de transición relativo a los reactantes.

El catión bencenio, mínimo energético de la Figura 4.4, tiene un punto crítico de enlace y una trayectoria de enlace por cada par de átomos vecinos, a excepción de los átomos de hidrógeno del grupo metileno que no comparten ningún punto crítico. Se observa también un punto crítico de anillo en el centro del ciclo de carbonos.

El ET de la migración 1-2 es una catástrofe estructural, Figura 4.6 (a), en la que existe una trayectoria de enlace que conecta al hidrógeno migrante con el pcc C-C. Por esto se dice que la migración 1-2 intramolecular se da mediante un mecanismo de conflicto. La catástrofe de pliegue,

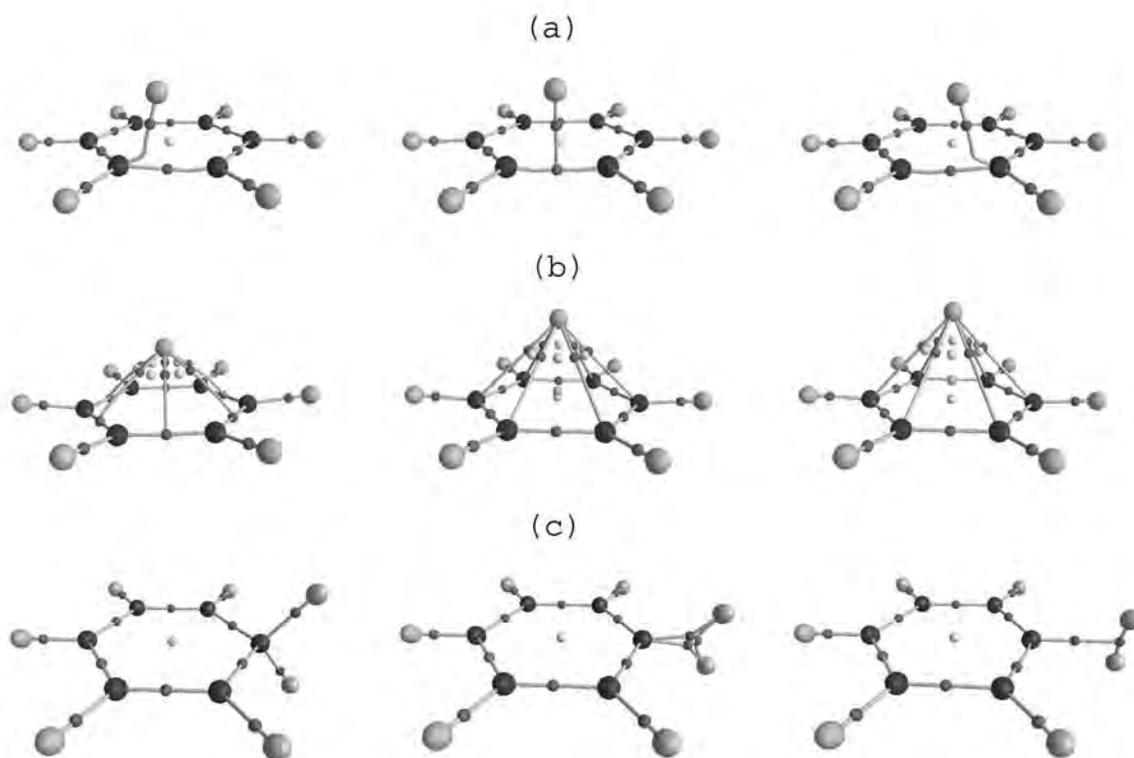


Figura 4.6: Mecanismos de transformación del bencenio. (a) Conflicto en la migración 1-2. Bifurcaciones a lo largo de: (b) la disociación a partir de la silla de segundo orden y (c) eliminación de H<sub>2</sub>.

discutida en la sección 2.4.3, se hace evidente en este ET, en donde un movimiento pequeño del hidrógeno migrante sobre la coordenada intrínseca de reacción provoca un cambio súbito en la conectividad que presenta el gráfico molecular. En este caso, existe una competencia por el enlace C-H entre los carbonos que están involucrados en la migración, no existen trayectorias de enlace entre el hidrógeno migrante y los carbonos que experimentan la migración en el ET. Este hecho no debe interpretarse como la ausencia de interacción entre los átomos de carbono y el hidrógeno, la discusión se retomará con detalle en la sección siguiente. Además es pertinente realizar observar de que la trayectoria de enlace H-(C-C) y la superficie interatómica de los carbonos que participan en la migración presentan una intersección no transversal típica de este mecanismo de transformación estructural. Esta intersección no transversal se muestra en color lila en la Figura 4.7.

En el caso de la silla de segundo orden, el hidrógeno que se encuentra en el eje  $C_6$  comparte

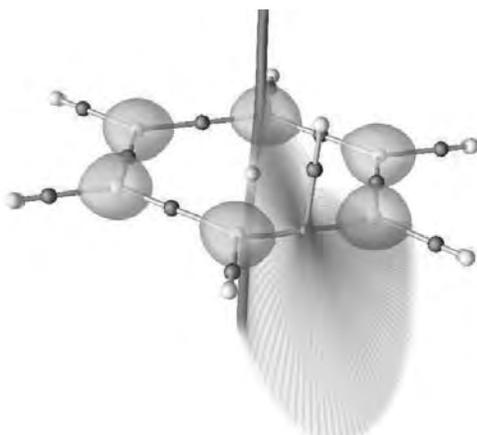


Figura 4.7: Intersección no transversal de la superficie interatómica C1–C2 y la trayectoria de enlace del protón migrante en la migración intramolecular entre carbonos vecinos. La superficie interatómica se muestra en púrpura y se visualizó con el programa ViewDens [87]. Comparar con el ejemplo de la transversalidad en variedades diferenciales de la Figura 3.5 (c) mostrada en la sección 3.5.5.

una trayectoria de enlace con cada uno de los carbonos del anillo. Se observa que el punto crítico de anillo,  $pca$ , presente en el intermediario ya ha desaparecido, además que no está presente un punto crítico de caja,  $pca$ , que es característico de este tipo de sistemas que tienen estructuras moleculares en forma de jaulas. A pesar de esto el sistema cumple con la regla de Poincaré-Hopf [68], que asegura que la topología de  $\rho(r)$  cumple con la regla de Euler para un sistema dinámico gradiente<sup>3</sup>. Este comportamiento ya ha sido observado [97] para complejos de Benceno con cationes alcalinotérreos. Una diferencia clara con estos compuestos es que todos ellos son mínimos en la SEP y que el  $pca$  persiste para los complejos más débiles. Para entender la ausencia de estos puntos críticos, se incrementó la distancia del proton el anillo partiendo de la doble silla sobre el eje  $C_6$ . A lo largo de esta disociación se observa una catástrofe en la que emerge un punto crítico degenerado, el cual se convierte en dos puntos críticos, uno de anillo y uno de caja, Figura 4.6 (b). La razón por la que surgen estos puntos críticos es que al alejar el protón del anillo el

<sup>3</sup>La característica de Euler depende del tipo de sistema dinámico que se esté estudiando, para el caso de los sistemas dinámicos gradientes de  $\rho(r)$  de una molécula calculada en fase gas, esta característica tiene que ver con la relación que puede existir entre los puntos críticos. Por ejemplo si existen dos máximos únicamente debe existir un punto de silla entre ellos. Esta relación entre los puntos críticos esta dada por la regla:  $pcn - pce + pca - pcc = 1$  donde  $pcn$  es el número de puntos críticos nucleares,  $pce$  es el número de puntos críticos de enlace,  $pca$  es el número de puntos críticos de anillo y  $pcc$  es el número de puntos críticos de caja

sistema atraviesa una de las caras, de afuera hacia adentro, de la representación en el espacio de los parámetros de la catástrofe elíptica humbólica. En este caso el parámetro responsable de la catástrofe es la distancia del hidrógeno al anillo de carbonos, sobre el eje  $C_6$ . Estos cambios son mostrados en los perfiles de densidad en las tres estructuras representativas de esta catástrofe, Figura 4.8. Se dice entonces que la manera por la cual se elimina un hidrógeno de la doble silla sobre el eje  $C_6$  es un mecanismo de bifurcación.

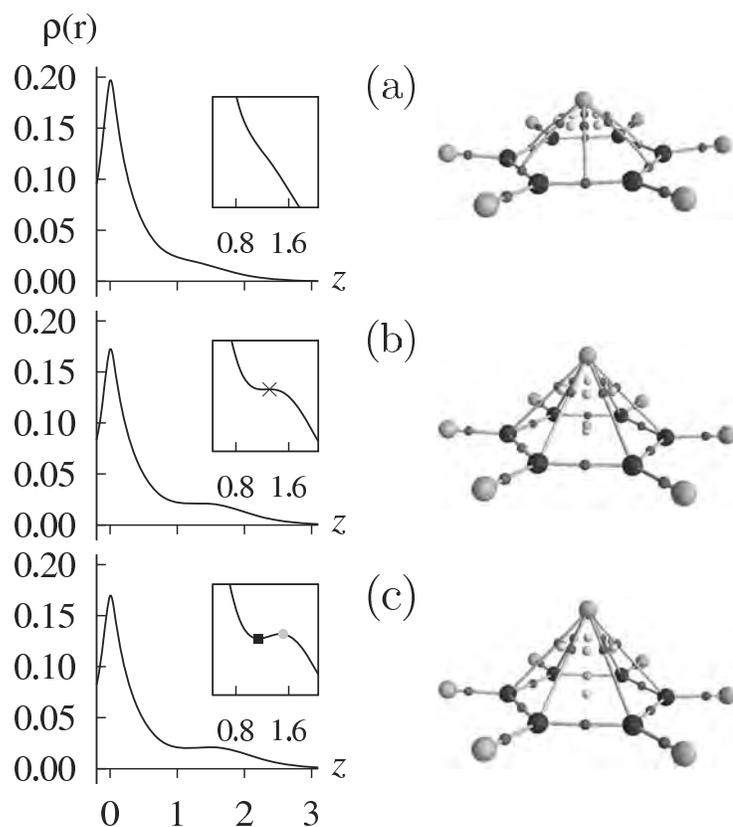


Figura 4.8: Perfil de densidad evaluado en el eje  $z$ , perpendicular al plano del anillo, durante el mecanismo de bifurcación en la disociación en el eje  $C_6$ . Los perfiles evaluados son para la silla de segundo orden (a), la estructura catástrofe (b) y una estructura en donde se encuentran un **pca** y un **pcc** separados. La cruz en (b) representa el pc degenerado. El cuadro negro y el círculo gris en (c) representan el pcc y el pca, respectivamente.

El proceso de eliminación de  $H_2$ , Figura 4.6 (c), también presenta un mecanismo de bifurcación. Cuando los hidrógenos salientes guardan una distancia de  $1.26 \text{ \AA}$  con el carbono en el proceso de deshidrogenación, surge un **pce** H-H. En esta configuración nuclear se forma un anillo de tres

centros, el cual inmediatamente desaparece por el colapso del pca y los dos pce C–H. En este sitio de la SEP, se observa una interacción entre los dos hidrógenos que abandonan la molécula, que lleva a la formación de la molécula de hidrógeno. En esta configuración nuclear de la disociación, la gráfica molecular conecta al enlace H–H con C1 mediante una trayectoria de enlace. Esta estructura es una gráfica molecular de conflicto, relacionada con un punto de pliegue contenido en la catástrofe de elíptica umbílica, como se ha discutido anteriormente, en la que los dos hidrógenos salientes compiten por la trayectoria de enlace C–H y existe una intersección no transversal de variedades del sistema dinámico gradiente de  $\rho(r)$ . Al alejar más a la molécula de hidrógeno recién formada, el valor de  $\rho$  en el pce C–(H–H) va disminuyendo hasta hacerse virtualmente cero para distancias superiores a 5 Å, por lo que se puede afirmar que a estas distancias se ha roto la interacción C–(H–H) y se ha llegado al límite de la disociación. El valor de la densidad en el pce C–(H–H),  $\rho_b(C, H_2)$ , se aproxima a cero mientras la energía relativa aumenta, tiene un valor de cero alrededor de las 60 kcal/mol, la evolución de  $\rho_b(C, H_2)$  respecto a la energía relativa se muestra en la Figura 4.9.

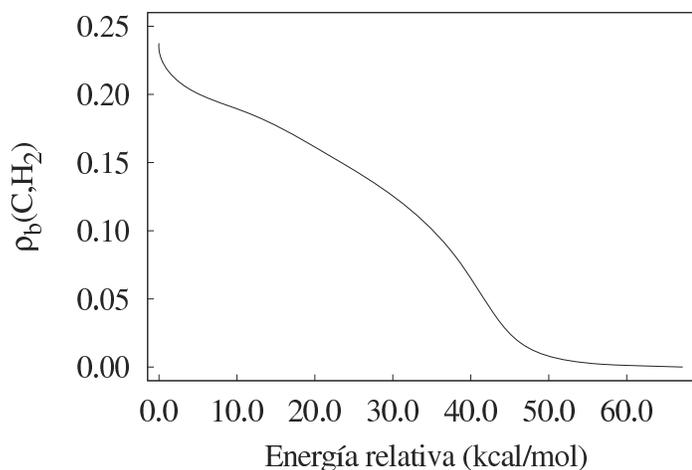


Figura 4.9: Evolución de la densidad en el punto crítico de enlace de la trayectoria que conecta el carbono ipso con la molécula de hidrógeno,  $\rho_b(C, H_2)$ , respecto a la energía relativa en el proceso de eliminación de  $H_2$ .

#### 4.4. Campos escalares y propiedades atómicas.

El análisis de algunos campos escalares y de las propiedades atómicas relacionadas con la densidad electrónica se utiliza en esta parte del trabajo de investigación para caracterizar la estructura electrónica del complejo  $\sigma$ . Además, esta información es útil para estudiar los descriptores químicos de los cambios que sufre la molécula a lo largo de los procesos de disociación y de migración.

La figura 4.10 muestra el valor de la densidad electrónica en el punto crítico de enlace,  $\rho_b$ , y la deslocalización electrónica entre pares de átomos,  $\delta(A, B)$ . Estos dos índices son los descriptores químicos que se utilizan en este trabajo para definir orden de enlace para el bencenio y las demás estructuras sobre la SEP. Estas propiedades son proporcionales, como se ha reportado anteriormente para moléculas polibencenoides. [37, 38] La molécula que se toma de referencia es el benceno, parte inferior izquierda de la Figura 4.10.

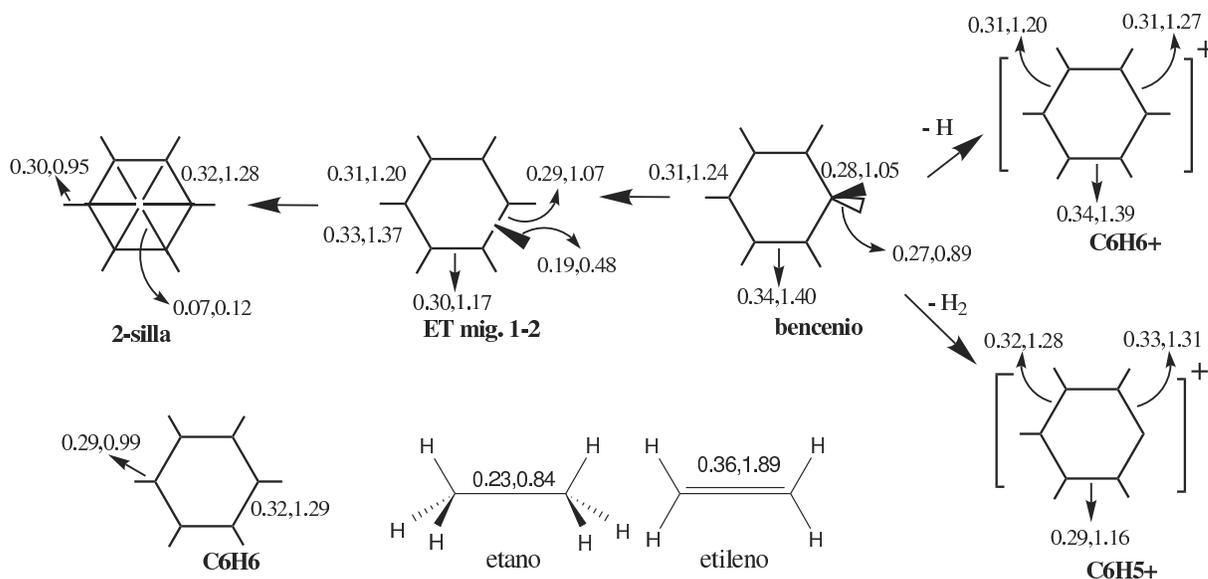


Figura 4.10: Densidad electrónica en el pce e índice de deslocalización,  $(\rho_b, \delta)$ , (u.a.) de los átomos enlazados C-C y los C-H involucrados con el átomo de hidrógeno migrante a lo largo de la SEP. Los valores del bencenio, etileno y etano se dan como referencia.

Para el caso del bencenio protonado se muestra que los valores de  $\rho_b$  y  $\delta(C, C)$  para los enlaces C2-C3 y C5-C6 son más grandes que en el bencenio. Estos resultados nos indican que estos enlaces tienen un carácter más cercano al olefínico, cercano al etileno, que un enlace C-C en el bencenio.

Se observa también que para los enlaces C1–C2 y C6–C1 los valores de deslocalización y  $\rho_e$  han disminuido de tal forma que podemos hablar de que en esta parte de la molécula los enlaces están más cerca del carácter sencillo, cercano al etano, que en el benceno. Los dos enlaces restantes del anillo, C3–C4 y C4–C5, muestran valores cercanos a los del benceno.

El estado de transición de la migración intramolecular entre carbonos vecinales muestra que el enlace de los carbonos que sufren la eliminación, C1–C2, es el que se acerca más al carácter de enlace sencillo, le siguen los enlaces contiguos a la migración, C2–C3 y C1–C6, con valores más elevados de deslocalización y densidad electrónica, después los enlaces más alejados de la migración, C4–C5, son los que se acercan más a los valores del benceno. Los enlaces C3–C4 y C5–C6 tienen valores altos de estos descriptores comparados con el benceno. Por ello se consideran de carácter doble, cercano al del etileno.

En la configuración de la doble silla, los valores de  $\rho_b$  y  $\delta(H_a, C)$  son muy pequeños comparados con los otros enlaces H–C. Esto nos habla del carácter débil de las interacciones entre los carbonos del anillo y el hidrógeno migrante en esta estructura. Debido a esto no existe gran modificación del orden de enlace C–C respecto del benceno.

Respecto al producto de la eliminación de H, el  $[C_6H_6]^+$ , se tiene que los enlaces con carácter doble del catión bencenio se conservan. También observamos que los enlaces cercanos al sitio de deshidrogenación, C1–C2 y C1–C6, tienen valores similares a los del benceno. Los enlaces C3–C4 y C4–C5 tienen valores de  $\delta(C, C)$  y de  $\rho_b$  más pequeños que para el benceno. El  $[C_6H_5]^+$ , como producto de la eliminación de  $H_2$ , ha perdido el carácter olefínico de los enlaces C2–C3 y C5–C6, los valores son más bajos respecto del benceno y hablan de un carácter de enlace sencillo en esta molécula. Los demás enlaces en el  $[C_6H_5]^+$  son muy similares a los del benceno.

Es interesante analizar la evolución de  $\delta(C1, H_a)$  a lo largo de la coordenada intrínseca de reacción para la migración intramolecular de H de C1 a C2. La figura 4.11 muestra que el índice de deslocalización entre  $H_a$  y C1 exhibe un comportamiento monótonamente decreciente de 0.89 a 0.04 en el proceso. Se puede observar que, en el estado de transición,  $H_a$  comparte aproximadamente 0.5 electrones con C1 y, por simetría, con C2, indicando una interacción significativa entre estos dos átomos. Esta descripción complementa la otorgada por la teoría de catástrofes mostrada en la figura 4.6 (a), la cual está relacionada con la competencia de los carbonos por la conectividad con  $H_a$ , respecto al papel de las trayectorias de enlace como la manifestación de la interacción de intercambio y correlación entre pares de átomos, como lo discuten Martín-Pendás

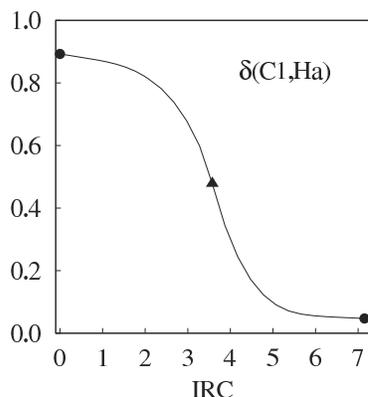


Figura 4.11: Índice de deslocalización electrónica entre C1 y Ha a lo largo de la CIR para la migración intramolecular protónica del C1 al C2. Los círculos derecho e izquierdo denotan valores de  $\delta(C1, Ha)$  en el bencenio protonado en C1 y C2 respectivamente. El triángulo muestra el valor C1=Ha en el ET. El IRC está dado en  $(\text{uma})^{1/2}$  bohr.

y colaboradores [98] en su generalización de la noción de trayectoria de enlace que incluye las características energéticas de las interacciones químicas. En dicho trabajo se realiza una partición de las contribuciones a la energía de una molécula en las auto-energías de los átomos,<sup>4</sup>  $E_{auto}^A$ , y en las energías de interacción entre pares de átomos,  $E_{int}^{AB}$ , mediante la ecuación

$$E = \sum_A E_{auto}^A + \sum_{A>B} E_{int}^{AB} \quad , \quad (4.3)$$

en donde  $E_{int}^{AB} = V_d^{AB} + V_{xc}^{AB}$ .  $V_d$  es la contribución electrostática y  $V_{xc}$  es la energía de intercambio y correlación. Pendás y colaboradores mostraron que una trayectoria de enlace muestra el comportamiento de  $V_{xc}$  a lo largo de la coordenada de reacción. Cuando la trayectoria de enlace está presente entre dos átomos **A** y **B**,  $V_{xc}^{AB}$  tiene los valores más negativos, lo que evidencia una interacción fuerte entre **A** y **B**. En el caso de que la trayectoria no se presenta entre **A** y **B**,  $V_{xc}^{AB}$  es cercana a cero y esto indica una interacción prácticamente nula. Para las estructuras de conflicto y bifurcación del tipo **(A-B)-C**, existen cruces entre los perfiles de  $V_{xc}^{CB}$  y  $V_{xc}^{CA}$  cercanos a la

<sup>4</sup>En las auto-energías se incluyen los términos energéticos intra atómicos.  $E_{auto}^A = T_A + V_{en}^{AA} + V_{ee}^{AA}$ , en donde  $T_A$  es la energía cinética del átomo A,  $V_{en}^{AA}$  es la energía potencial de la interacción entre los electrones y el núcleo del átomo A y  $V_{ee}^{AA}$  es la energía potencial de la interacción entre los electrones del átomo A.

configuración nuclear. De acuerdo con ello, no existe conflicto entre el patrón de enlace clásico y la gráfica molecular del estado de transición de la migración 1-2, pues las trayectorias de enlace en esta estructura muestra la competencia de los carbonos por la interacción con el hidrógeno, evidenciada por el índice de deslocalización electrónica.

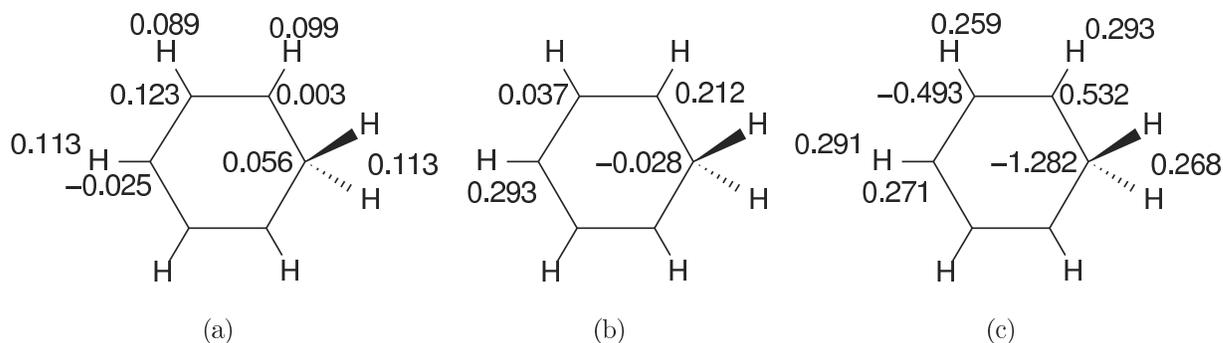


Figura 4.12: (a) Cargas netas de algunos átomos (en unidades atómicas). Los valores de referencia para el benceno son:  $q(\text{C}) = 0.016 e$ ,  $q(\text{H}) = -0.016 e$ . (b) Cargas  $\pi$  relativas al benceno para los carbonos. (c) Cargas de Mulliken para los carbonos e hidrógenos en el benceno.

Las cargas atómicas,  $q(A)$  mostradas en la Figura 4.12, revelan que el anillo formado por los átomos de carbono tiene una carga neta de  $+0.3 e$ , la mayoría de esta reside en los átomos C3 y C5. Existe una carga ligeramente negativa de  $-0.025 e$  para el C4. Una carga pequeña y positiva de  $+0.019 e$  ha sido reportada por Bader *et. al* [99] para este átomo. La asignación usual de cargas positivas a los carbonos C2, C4 y C6 como carbocationes en las estructuras resonantes de Lewis contrasta con este resultado, [6] Figura 4.13 (a). En vez de esto, los hidrógenos en las posiciones 2,4 y 6 tienen cargas significativas positivas. Comparativamente las cargas de Mulliken asociadas a estos carbonos son de  $+0.532 e$  para C2 y C6 y de  $0.272 e$  para C4, lo que aparentemente está de acuerdo con el modelo de estructuras resonantes. Sin embargo el anillo en su totalidad tiene una carga negativa de  $-0.934 e$ , ya que las cargas sobre los carbonos C1 y C3 son de  $-1.282 e$  y  $-0.494 e$  respectivamente. Estas son demasiado negativas para una especie cargada positivamente. A diferencia de esto, el análisis de la TQAEM muestra cómo la densidad electrónica responde a la presencia del fragmento  $\text{H}^+$  redistribuyendo la carga en el anillo con un valor negativo marginal para C4 y uno pequeño positivo para C2. Existe un reporte en donde se presentan cargas topológica positivas pequeñas [80] para carbocationes tricíclicos.

Se puede realizar una división de las poblaciones electrónicas en contribuciones  $\sigma$  y  $\pi$  a la

manera de Gatti y colaboradores [100]. En este esquema, las poblaciones electrónicas sigma y pi tienen la forma:

$$P_{\alpha}(A) = \sum_{i \in \alpha} \eta_i S_{ii}(A), \quad \alpha = \sigma, \pi \quad , \quad (4.4)$$

en donde  $S_{ii}(A)$  es un elemento diagonal de la matriz de traslape de los orbitales naturales en la cuanca atómica  $A$  y  $\eta_i$  es el número de ocupación del orbital  $i$ -ésimo orbital natural. En el presente trabajo la población  $\sigma$  incluye los orbitales inactivos, con la restricción a doble ocupación, mientras que la población electrónica  $\pi$ ,  $P_{\pi}(A)$  fue calculada con los orbitales del espacio activo completo mostrados en la figura 4.1. La partición se justifica por que se desea obtener una descripción cercana al modelo de estructuras resonantes, y en ese modelo los electrones  $\pi$  de los carbonos deslocalizan los enlaces en el anillo, y la resonancia de estos enlaces estabilizan el catión en el anillo esparciéndola en más de un átomo de carbono.

La carga  $\sigma$  o  $\pi$  relativa al benceno se calculó con la fórmula:

$$\Delta q_{\alpha}(A) = -[P_{\alpha}(A) - P_{\alpha}^{\text{C}_6\text{H}_6}(A)], \quad \alpha = \sigma, \pi \quad (4.5)$$

Como se muestra en la figura 4.12 (b), las cargas relativas  $\pi$  están de acuerdo con la asignación de cargas positivas a los carbonos 2,4 y 6 del modelo de Lewis, Figura 4.13 (a). Además, las cargas relativas concuerdan con los desplazamientos químicos de carbono reportados por Olah [9], en donde los carbonos no equivalentes 2 y 6 aparecen a campos altos, 186.6 y 178.1 ppm, respectivamente, y el carbono 1 aparece a campos bajos, 52.2 ppm, cuando el desplazamiento para un carbono en el benceno es de 129.7 ppm. Este comportamiento tiene su reflejo en los desplazamientos químicos de protón, Figura 1.2 (b), en donde las especies que aparecen más desprotegidas son asignadas a los tres protones enlazados a los tres carbonos que tienen la carga  $\pi$  positiva y grande. También se asigna la señal intermedia a los protones enlazados a los carbonos 3 y 5 que presentan valores de desplazamientos químicos cercanos al benceno y cargas pequeñas  $\pi$  positivas. Y finalmente, los que están más protegidos, señal a partes por millón mas bajas, son los protones Ha y Hb que se encuentran en el carbono protonado, el cual presenta una carga neta negativa. Los valores de las poblaciones  $\sigma$  y  $\pi$  y las poblaciones relativas,  $\Delta q_{\alpha}(A)$ , son mostradas en la tabla 4.5.

Se obtiene información adicional de las isosuperficies de  $\rho(r)$  que se presentan en la figura 4.13 (b) en la que se observa una superficie externa con un valor que nos permite delimitar el diámetro

Tabla 4.5: Poblaciones  $\sigma$  y  $\pi$  y cargas relativas al Benceno para Carbonos no equivalentes en el Bencenio. Los valores para el Benceno son:  $P_\sigma(C) = 5.017$  y  $P_\pi(C) = 0.968$ .

$A$	$P_\sigma(A)$	$P_\pi(A)$	$\Delta q_\sigma(A)$	$\Delta q_\pi(A)$
C1	4.948	0.996	+0.069	-0.028
C2	5.240	0.756	-0.224	+0.212
C3	4.946	0.931	+0.070	+0.037
C4	5.350	0.674	-0.333	+0.293

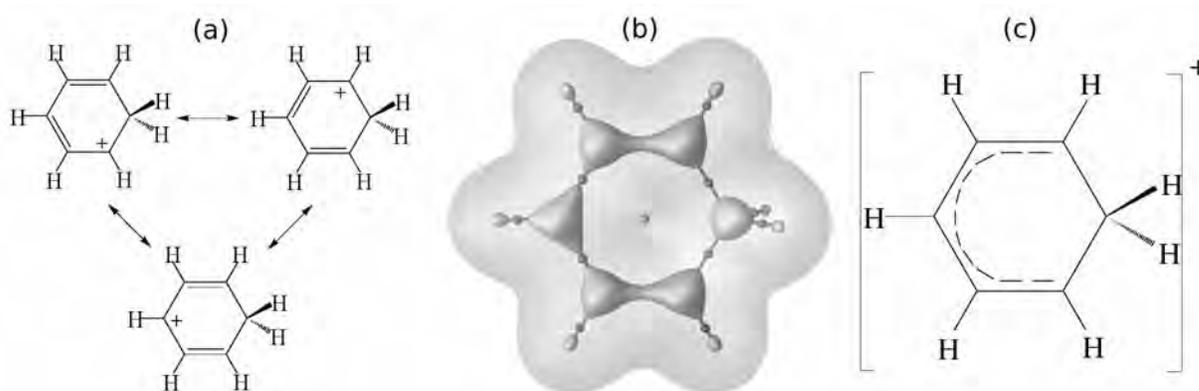


Figura 4.13: (a) Estructuras resonantes de Lewis del cation Bencenio. (b) Isosuperficies de la densidad electrónica para en bencenio:  $\rho(r) = 0.01$  y  $0.318$  a. u., la última corresponde a el valor de  $\rho_b$  para un enlace C-C en el bencenio; los **pca** y **pce** se muestran como esferas en gris claro y oscuro, respectivamente. (c) Patrón de enlace del Bencenio obtenido de la densidad electrónica, las líneas punteadas representan una contribución mayor de tipo  $\pi$  al enlace químico con respecto a los enlaces sencillos C6-C1 y C1-C2.

molecular,  $\rho(r) = 0.01$ . Y una interna, que representa el valor de la densidad electrónica en el punto crítico de enlace C-C para el Benceno,  $\rho(r) = 0.318$ . Una región que encierra un pce C-C muestra una interacción con un orden de enlace mayor al que se presenta en el Benceno. Las regiones separadas muestran menor densidad electrónica en un pce y representan un orden de enlace menor al del benceno. Como se observa en la figura, esta información gráfica es consistente con los datos mostrados en la Figura 4.10: a mayor  $\rho(r)$  mayor  $\delta(AB)$ . Esta información se resume en la figura 4.13 (c), la cual surge de manera natural como un promedio del modelo de las estructuras resonantes. El análisis de la densidad electrónica y los descriptores químicos de la topología de la

densidad electrónica mostrados en el presente trabajo recuperan el modelo de Lewis para el catión bencenio.

La figura 4.14 muestra la evolución de  $\rho_b$  y su Laplaciano en el pce C1–C2, la carga neta de los átomos salientes y el número de electrones compartidos entre átomos C1 y C2 a lo largo de los canales de disociación:  $[\text{C}_6\text{H}_7]^+ \rightarrow [\text{C}_6\text{H}_6]^+ + \text{H}$  y  $[\text{C}_6\text{H}_7]^+ \rightarrow [\text{C}_6\text{H}_5]^+ + \text{H}_2$ . Estos descriptores nos permiten estudiar los cambios que sufre la estructura electrónica de la molécula durante las eliminaciones. Se observa que los cambios más pronunciados se dan cuando las especies salientes se encuentran alrededor de los 1.5 Å de C1, indicando una redistribución de carga importante en esa configuración nuclear de la disociación. Adicionalmente las cargas atómicas muestran que después de la disociación, las especies salientes, H y H<sub>2</sub>, son neutras, y que las especies cargadas son  $[\text{C}_6\text{H}_6]^+$  y  $[\text{C}_6\text{H}_5]^+$ , en acuerdo con información experimental [34, 33]. A pesar de que en los dos procesos  $\rho_b$  se incrementa monótonamente, el comportamiento de los demás descriptores puede ser distinto y se obtiene información importante de todos ellos en conjunto. Por ejemplo, la carga de los hidrógenos salientes primero se incrementa y después cae a cero para ambas eliminaciones y el laplaciano para el caso de la eliminación de H siempre va en descenso, no así el de la eliminación de H<sub>2</sub> que primero decrece hasta tener un mínimo de máxima concentración de carga a los 1.5 Å, para luego cambiar su comportamiento e incrementarse hasta ser más positivo que en la eliminación de H. El laplaciano es utilizado frecuentemente para caracterizar el tipo de interacciones que se presentan entre dos átomos. Respecto a la formación de la molécula de Hidrógeno, a 1.26 Å el laplaciano tiene un valor de -0.37 ua en el pce H–H y va decreciendo hasta llegar a las -1.12 ua, valor asociado a un enlace covalente H–H. Notese también que a distancias C1–Ha mayores de 5 Å,  $\rho_b$  y  $\delta$  para el enlace C1–C2 son más grandes para el  $[\text{C}_6\text{H}_5]^+$  que para el catión benceno indicando un mayor orden de enlace para el caso del producto de la eliminación de H<sub>2</sub>. Esto está relacionado con las distancias C1–C2 más cortas para el caso de  $[\text{C}_6\text{H}_5]^+$ . En su conjunto los descriptores químicos de la topología de la densidad indican un orden de enlace mayor C1–C2 para la eliminación del H<sub>2</sub> que la del H.

## 4.5. Aromaticidad en la SEP del catión bencenio

Los descriptores topológicos utilizados en este trabajo para caracterizar la estructura electrónica del benceno protonado son útiles para la cuantificación de la aromaticidad. En particular el

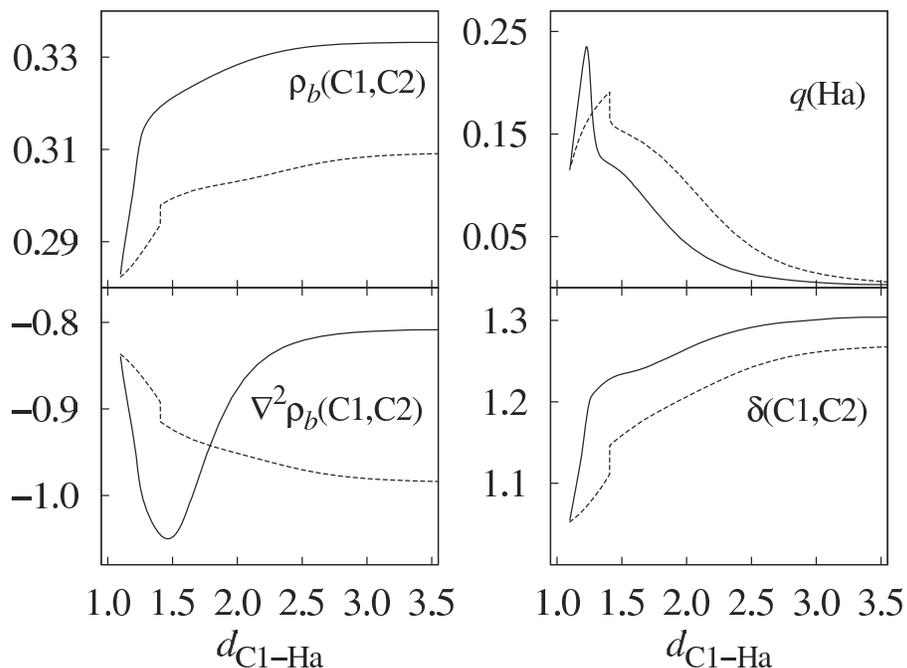


Figura 4.14: Evolución de descriptores topológicos a lo largo de los canales de eliminación de H y H<sub>2</sub> (líneas punteadas y sólidas, respectivamente): densidad electrónica y su laplaciano en el **pce** de C1-C2, carga del hidrógeno saliente e índice de deslocalización electrónica entre átomos C1 y C2.

índice de deslocalización electrónica entre átomos de carbono de compuestos polibencenoides ha sido utilizado anteriormente para estudiar el componente electrónico de este fenómeno. [37, 38, 101] Una posibilidad es definir un índice de aromaticidad a partir del índice de deslocalización electrónica topológico propuesto por Matta y colaboradores. [37, 38]

$$\theta = 1 - \frac{n}{c} \sqrt{\sum_A (\delta_A - \delta_0)^2} \quad , \quad (4.6)$$

en donde  $\delta_0$  es la suma de los índices de deslocalización de un átomo de carbono con todos los demás átomos de carbono en el benceno,  $\delta_A$  es el valor correspondiente para cada carbono en el anillo de una molécula arbitraria,  $c$  es una constante hace  $\theta = 0$  para el ciclohexano <sup>5</sup> y  $n$  es el número de átomos de carbono en el anillo. Sin embargo el utilizar ciclohexano como uno de los sistemas de referencia en este trabajo es un problema, ya que se debe escoger un espacio activo

<sup>5</sup>El valor de  $c$  es diferente para cada nivel de teoría ocupado en el cálculo de la función de onda.

equivalente para todas las moléculas para el método MCSCF. Para evitar esto, se puede realizar una modificación que compare la molécula a estudiar únicamente con el Benceno. En este trabajo se usa el índice  $\theta'$  como una medida de aromaticidad,

$$\theta' = \sqrt{\sum_A (\delta_A - \delta_0)^2} \quad , \quad (4.7)$$

en donde  $\delta_0$  es la suma de los índices de deslocalización de un átomo de carbono con todos los demás átomos de carbono en el benceno, y  $\delta_A$  es el valor correspondiente para cada carbono en el anillo de una molécula arbitraria. Dos posibles interpretaciones de  $\theta'$  son:

- Una medida de la desviación estadística entre los índices de deslocalización de los átomos de carbono de una molécula dada respecto del benceno.
- Una medida de similitud o una distancia euclídeana definida en términos de los índices de deslocalización entre la molécula de interés y el benceno, en el contexto del artículo del espacio de los puntos críticos de enlace de Popelier [102],<sup>6</sup> en donde los descriptores topológicos de la densidad electrónica se utilizan para construir un espacio de parámetros topológicos.

En la Tabla 4.6 se muestran los valores de  $\theta'$  para los puntos críticos de la SEP del Bencenio y para el Benceno.

De acuerdo con esto, mientras más grande es el valor de  $\theta'$  menos aromática es la molécula. Entonces los valores de la Tabla 4.6 nos indican que la molécula menos aromática del grupo es el catión bencenio, con un valor de  $\theta' = 0.53$ , lo cual es consistente con el patrón de enlace dado en la Figura 4.13(c). Además, el sistema en el que menos se perturba la aromaticidad es la doble silla, con un valor de  $\theta' = 0.08$ . Para los productos de disociación se ve que la aromaticidad en el anillo se recupera un tanto, sin llegar a ser tan aromático como el anillo del benceno. El ET de la migración entre carbonos vecinos es ligeramente más aromático que el bencenio, esto sucede por que el anillo ha extraído densidad de carga del hidrógeno migrante, localizado sobre

---

<sup>6</sup>Popelier muestra en su artículo sobre el espacio bcp, que es posible construir vectores cuyos componentes sean los descriptores de la densidad electrónica ( $\nabla^2\rho(r)$ ,  $\rho_b$ , elipticidad, etc), mediante los cuales se genera un espacio de tipo euclídeano en el que las propiedades topológicas de moléculas son elementos de ese espacio. De esta manera, las diferencias entre los sistemas estudiados podrán ser interpretadas como distancias en el espacio de los puntos críticos.

Tabla 4.6: Índice de aromaticidad  $\theta'$  para el Bencenio y especies a lo largo de su PES. Se utilizaron funciones de onda MCSCF.

Molecule	$\theta'$
Benceno	0.00
catión Bencenio	0.53
ET mig. 1-2	0.47
2-silla	0.08
$[\text{C}_6\text{H}_6]^+$	0.20
$[\text{C}_6\text{H}_5]^+$	0.31

el enlace C-C, lo que permite en mayor manera que la carga se deslocalice. Estos valores que se han mostrado y analizado son consecuencia del comportamiento local de la densidad del agujero de Fermi, cuantificado aquí por el índice de deslocalización, como se muestra en la figura 4.10.

## 4.6. Constantes de acoplamiento C-H indirectas.

Los valores de  $J_{C-H}$  calculados en este trabajo al nivel MCSCF y sus contribuciones físicas para el catión bencenio se muestran en la tabla 4.6. Se puede ver que el término del contacto de Fermi (FC) es el término dominante en todos los casos. Únicamente el valor de  $J_{C1-Ha}$  es cercano al del benceno, todos los demás son más grandes. La aplicación de la fórmula de la  $J_{C-H}$  promediada, Fórmula 1.1, a los valores MCSCF de la Tabla 4.6 da un valor de 30 Hz, el cual está en buen acuerdo con el valor promediado del resultado experimental. Los cálculos teóricos al nivel MCSCF están en un buen acuerdo con la constante de acoplamiento promediada para, y tienen la ventaja de que los valores individuales de  $J_{C-H}$  y sus contribuciones físicas son útiles para analizar un el medio químico en el que está inmerso un átomo tomando en cuenta a todos los átomos que interactúan con él, a diferencia de incluir valores de grupos funcionales sin estas interacciones explícitamente. Es importante mencionar que el cálculo de la  $J_{C-H}$ , con el funcional B3LYP muestran un valor de 25.5 Hz, que está en perfecto acuerdo con la  $J_{C-H}$  promediada de Olah de 26 Hz.

El dominio del término FC en las constantes de acoplamiento también ha sido encontrado en  $J_{H-H}$  de hidrógenos vecinales de otros compuestos aromáticos y no aromáticos. [81, 82].

Tabla 4.7: Constantes de acoplamiento indirectas C-H al nivel de teoría MCSCF,  $J_{C-H}$  (en Hz), del bencenio. Las contribuciones espín-órbita diamagnética y paramagnética (DSO y PSO), espín dipolo (SD) y el término del contacto de Fermi (FC) se muestran también. El valor para el benceno es de:  $J_{C-H}=159$  Hz.

	C1-Ha	C2-H2	C3-H3	C4-H4
DSO	0.8859	0.8048	0.7144	0.6745
PSO	0.8719	-0.0488	-0.9190	-1.2753
SD	-0.2000	0.1623	0.3846	0.4854
FC	144.1553	196.0308	194.8053	184.7982
$J_{C-H}$	145.7132	196.9492	194.9853	184.6828

La influencia de la deslocalización electrónica en los valores de  $J_{C-H}$  también se observa en la presente investigación. Un valor grande de  $\delta(C, H)$  implica una constante de acoplamiento grande como se muestra en la Figura 4.15. El análisis de las subsecciones anteriores muestra que la deslocalización electrónica, una propiedad dependiente de la densidad de pares, está relacionada con las propiedades topológicas de la densidad electrónica. Como consecuencia, los valores de las constantes de acoplamiento muestran la influencia de la densidad electrónica.

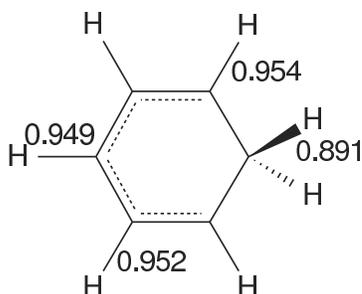


Figura 4.15: Índices de deslocalización electrónica C-H para el bencenio.

## Capítulo 5

# Resultados. Bencenos monosustituidos protonados

Un estudio de la topología de  $\rho(r)$  de bencenos sustituidos protonados al nivel de teoría HF fue realizado en 1989 por Bader *et. al.* [103, 99] Ese estudio se centró en el análisis de las propiedades topológicas de  $\rho(r)$  para los bencenos monosustituidos protonados y no analizó las migraciones intramoleculares. En el presente trabajo se realizó el análisis de la topología de la densidad de carga para los isómeros de bencenos monosustituidos protonados calculados al nivel de teoría MP2. Además, se estudió la evolución de los descriptores de  $\rho(r)$  a lo largo de las migraciones intramoleculares, se analizó la evolución de la deslocalización electrónica y la aromaticidad mediante los índices de deslocalización electrónica y aromaticidad,  $\delta(A, B)$  y  $\theta'$ .

### 5.1. Detalles computacionales.

Con el fin de averiguar las diferencias en la estructura electrónica de otros bencenos y de sus isómeros protonados y su impacto en sus propiedades energéticas y químicas, se analizaron tres sustituyentes: un activante director orto-para, el metilo; un desactivante director orto-para, el flúor; y un desactivante director meta, el nitrilo. Para ello se optimizaron los isómeros protonados en *orto*, *meta* y *para*. Se calcularon los estados de transición y las sillas de orden superior que conectan a dichos isómeros y las CIR al nivel de teoría MP2 con la base 6-311++G(d,p) con el programa Gamess [83]. El cálculo de las gráficas moleculares se realizó con el programa AIM2000 [84], las propiedades atómicas e índices de localización y deslocalización se obtuvieron con el programa

AIMALL [85]. Las isosuperficies de la densidad electrónica se calcularon con el programa Viewdens [87], basado en OpenDx. [88]. El modelado del potencial electrostático se realizó con el programa Molekel [89].

## 5.2. Superficie de Energía Potencial de los bencenos monosustituidos protonados: fluorobenceno, toluenio y benzonitrolo protonado.

Las migraciones protónicas intramoleculares para el benceno son descritas por la metodología MP2, dan un valor de barrera energética de 6.32 kcal/mol, y cuando se agrega la corrección de punto cero esta desciende hasta un valor de 4.17 kcal/mol. A pesar de que la corrección de punto cero subestima en más del 50% la barrera energética, el comportamiento cualitativo es adecuado ya que están presentes los estados de transición, además de que, como se verá en esta sección, los mínimos con energías más bajas de los bencenos monosustituidos protonados corresponden a las posiciones preferidas experimentalmente.

En las figuras 5.1 y 5.2 se muestran las gráficas moleculares de las estructuras estables, los estados de transición y sillars de orden superior y las CIR que los conectan para las migraciones intramoleculares de los bencenos monosustituidos protonados analizadas al nivel de teoría MP2. Las energías relativas se muestran en negritas y las probabilidades relativas de cada isómero calculadas con la distribución de Boltzman<sup>1</sup> se muestran entre corchetes. La tabla 5.1 presenta el análisis vibracional sobre las estructuras que forman parte de los puntos críticos de la SEP. Las frecuencias imaginarias de los estados de transición y las sillars de segundo orden están relacionadas con el movimiento del hidrógeno hacia los carbonos que experimentan la migración.

La Figura 5.1 (a) muestra la evolución energética sobre la SEP del fluorobenceno protonado,

---

<sup>1</sup>La probabilidad relativa con la distribución de Boltzman se calculó con la energía electrónica de cada estado,  $E_i$ , y la degeneración respectiva,  $g_i$ , a una temperatura de 25 ° C de de la siguiente manera:

$$P_i = \frac{g_i e^{-E_i/kt}}{\sum_i g_i e^{-E_i/kt}}$$

Esta aproximación es válida por que la parte vibracional, rotacional y traslacional es prácticamente la misma para todos los sistemas, ya que en el proceso de migración no existen cambios importantes en la masa y el momento de inercia en las moléculas.

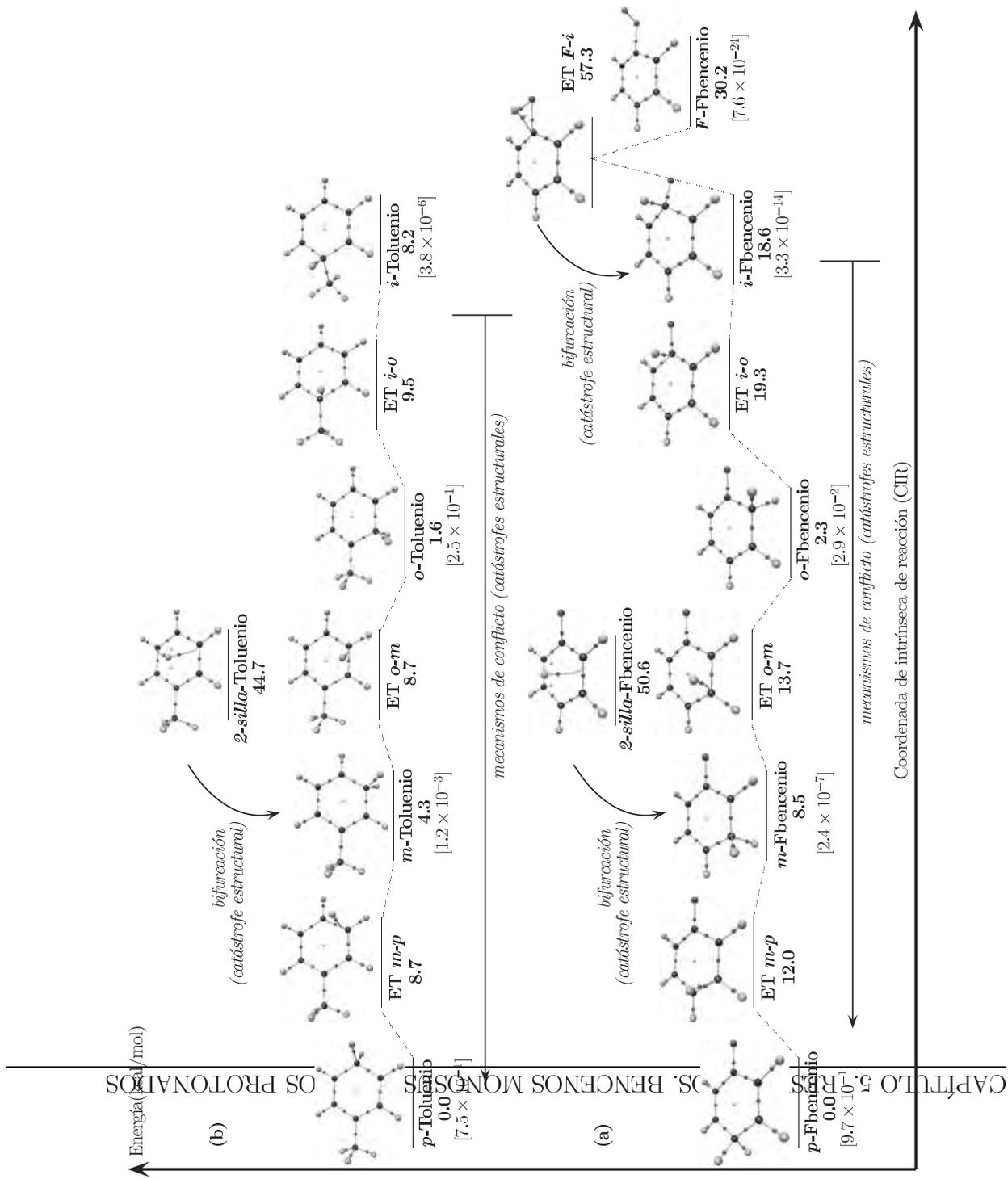


Figura 5.1: SEP y cambios en la estructura molecular de las migraciones intramoleculares para: (a) fluorobenceno y (b) tolueno. Las probabilidades relativas calculadas con la distribución de Boltzman se muestran en corchetes. Los textos en *italicas* indican el tipo de cambio estructural de un lugar a otro de la SEP. La doble silla se conecta a los isómeros *para* e *ipso* y al ET *o-m*. Las energías relativas de protonación del fluorobenceno y tolueno son 181.60 y 187.55 kcal/mol, respectivamente.

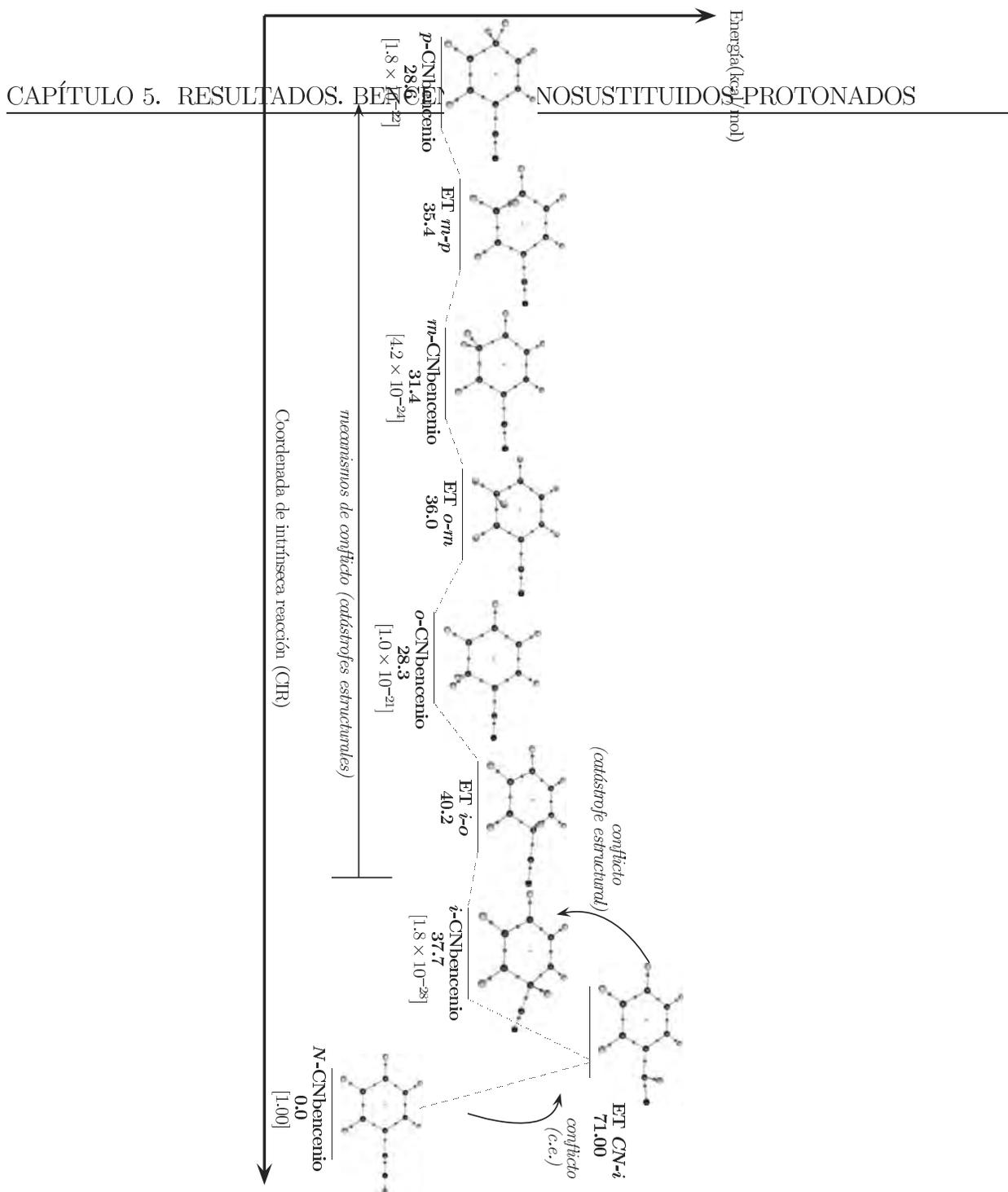


Figura 5.2: SEP y cambios en la estructura molecular de las migraciones intramoleculares para el benzonitrilo protonado. Las poblaciones relativas con calculadas con la distribución de Boltzman se muestran en corchetes. Los textos en *itálicas* indican el el tipo de cambio estructural de un lugar a otro de la SEP. La doble silla se conecta a los isómeros *para* e *ipso* y al ET *o-m*. La energía de protonación del benzonitrilo es de 196.75 kcal/mol.

Tabla 5.1: Frecuencias imaginarias de bencenos monosustituidos protonados al nivel de teoría MP2.

molécula	frec. imag.
ET <i>F-ipso</i> Fluorobencenio	1584.15
ET <i>ipso-orto</i> Fluorobencenio	635.37
ET <i>orto-meta</i> Fluorobencenio	621.19
ET <i>meta-para</i> Fluorobencenio	554.50
2-silla Fluorobencenio	1629.48 y 1479.20
ET <i>ipso-orto</i> Toluenio	502.00
ET <i>orto-meta</i> Toluenio	420.37
ET <i>meta-para</i> Toluenio	414.82
2-silla Toluenio	1592.34 y 1499.59
ET <i>N-ipso</i>	1241.43
ET <i>ipso-orto</i> Benzonitrilonio	601.65
ET <i>orto-meta</i> Benzonitrilonio	540.51
ET <i>meta-para</i> Benzonitrilonio	450.80
<i>meta</i> -Fluorobencenio	78.83

en donde el isómero *para* es el más estable, como lo indican los resultados teórico-experimentales de Dopfer et. al. [18]. Las barreras de las migraciones intramoleculares indican que los procesos preferidos son las migraciones *meta-para* y *meta-orto*, con una barrera energética de 3.5 y 5.2 kcal/mol, respectivamente. Los procesos inversos, migraciones *para-meta* y *orto-meta* cuentan con barreras de 12 y 11.5 kcal/mol, respectivamente. Por ello, si sucede la protonación en el isómero *meta*, la migración a partir de esa posición está favorecida. Existe un mínimo en la protonación en *ipso* que cuenta con una barrera de migración *orto-ipso* de 17.0 kcal/mol, por lo que es el menos favorecido de todos los procesos de migración por el anillo de carbonos. El prototropismo de la posición *ipso* al Flúor es muy caro en energía, el costo para llegar a éste es de 57.3 kcal/mol. El isómero protonado en *F* es el intermediario más alto en energía con un valor relativo de 30.2 kcal/mol. La abundancia relativa, calculada con la distribución de Boltzman, indica que el isómero *para* está en un 97 % y el *orto* en un 2.9 %, los demás son prácticamente cero.

El fluorobenceno protonado en *meta* presenta una frecuencia imaginaria, Tabla 5.1. La razón de

la presencia de la frecuencia imaginaria es la deficiencia del método MP2 para predecir geometrías planas para moléculas bencenoides, reportada por Moran. [90]

En la SEP del tolueno protonado, Figura 5.1 (b), las dos especies más estables, orto y para, son preferidas para la protonación, como se muestra en un estudio experimental en fase gas realizado por Douberly [24]. Se presenta una silla de segundo orden a 44.7 kcal/mol del isómero *para*. La diferencia energética entre el isómero *para* y el *orto* es menor que en el fluorobenceno protonado, por ello las poblaciones relativas muestran que los isómeros *para* y *orto* están presentes en un porcentaje de 74 y 24 %, respectivamente. Las migraciones *meta-para* y *meta-orto* tienen un costo energético de 4.4 kcal/mol, la más baja es la *ipso-orto* con una barrera energética de 1.3 kcal/mol.

La SEP del benzonitrilo protonado, Figura 4, presenta un mínimo muy profundo para la protonación en el nitrógeno. La migración del grupo CN al carbono *ipso* tiene un costo muy elevado, de 71 kcal/mol. Se observa una migración *ipso-orto* con una barrera muy pequeña de 2.5 kcal/mol y las migraciones *para-meta* y *meta-orto* con barreras de 6.8 y de 4.6 kcal/mol, respectivamente. Estos resultados son consistentes con datos de las barreras de migración experimentales y la detección de los isómeros *CN* y *orto*, reportado por Wincel [25]. No se encontró el ET de la migración *CN-orto* propuesto por Wincel. Se observa que la SEP del benzonitrilo no presenta una doble silla al nivel de teoría MP2.

### 5.3. Geometría de los mínimos de la SEP de los bencenos monosustituidos protonados al nivel de teoría MP2.

Las geometrías de los mínimos al nivel de teoría MP2/6-311++G(d,p) para los isómeros monosustituidos protonados no son planas. Como se mencionó en la Introducción, Moran reportó que MP2 predice moléculas de benceno y otras de tipo aromático no planas. Este problema se asocia a la sobreestimación de la correlación entre electrones  $\sigma$  y  $\pi$  y se corrige utilizando funciones base muy grandes. Con la base 6-311++G(d,p), el benceno MP2 presenta una frecuencia imaginaria de 1242.60  $\text{cm}^{-1}$ . Dicha frecuencia corresponde a el movimiento asimétrico de los carbonos del anillo aromático, que llevan a la molécula a una conformación de silla, modo mostrado en la Figura 5.3 (a). Para el caso del bencenio, MP2 predice un ángulo dihedro de 2.17° del C1 respecto a los demás carbonos del anillo. En la tabla 5.2 se presentan los ángulos dihedros del carbono

protonado de bencenos monosustituidos protonados. La presencia de la frecuencia imaginaria para el *meta*-fluorobencenio se debe a estos problemas de MP2 para reproducir geometrías planas en sistemas que se sabe lo son. El modo normal de dicha frecuencia se muestra en la Figura 5.3

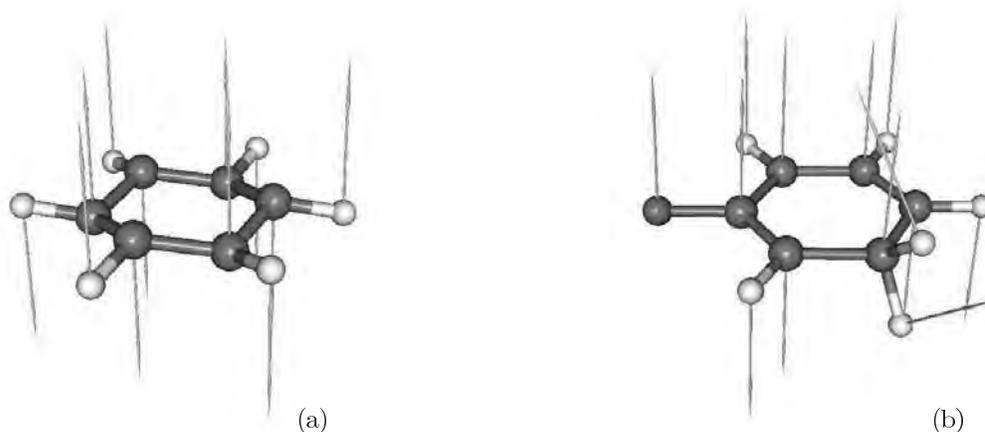


Figura 5.3: Anillos deformados por las frecuencias imaginarias que surgen de una optimización con MP2/6-311++G(d,p). (a) Benceno y (b) *meta*-Fluorobencenio. Las flechas azules indican la dirección en la que se mueven los núcleos en el modo vibracional que cuenta con una frecuencia imaginaria.

## 5.4. Evolución estructural sobre la SEP.

Los cuatro mecanismos de cambio estructural sobre la SEP del fluorobenceno protonado, a partir del isómero *ipso* al *para*, son de conflicto. En estas estructuras de conflicto la inestabilidad estructural está dada por la intersección no transversal de la trayectoria de enlace H-(C-C) y la superficie interatómica de los carbonos, proceso representado en la catástrofe elíptica humbólica discutida en el marco teórico de este trabajo. La migración del protón del flúor al carbono *ipso* ocurre mediante un mecanismo de bifurcación en donde surge un punto crítico degenerado entre el hidrógeno migrante y el flúor, el cual inmediatamente se bifurca en un punto crítico de enlace y en uno de anillo, hasta que el pce  $C_{ipso}-H_{migrante}$  se fusiona con el pca, para generar un punto crítico degenerado que inmediatamente desaparece y da origen a la estructura estable estructural y energética de la protonación en el flúor. La CIR que parte de la silla de segundo orden y se

Tabla 5.2: Ángulos dihedros del carbono protonado para los isómeros de algunos bencenos monosustituidos protonados.  $D_1$  es el ángulo dihedro que forma el C protonado con la parte de la molécula que incluye al sustituyente, y  $D_2$  con la que no lo incluye.

molécula	$D_1$	$D_2$
<i>o</i> -Fbencenio	0.00	0.01
<i>m</i> -Fbencenio	0.05	0.05
<i>p</i> -Fbencenio	0.01	0.00
<i>o</i> -Toluenio	3.64	5.73
<i>m</i> -Toluenio	2.65	2.72
<i>p</i> -Toluenio	0.78	0.78
<i>o</i> -CNbencenio	2.24	2.70
<i>m</i> -CNbencenio	2.60	2.99
<i>p</i> -CNbencenio	0.02	0.01

dirige hacia las estructuras estables y los ET, presenta una combinación de ambos mecanismos.

En la evolución estructural de la SEP del tolueno protonado se presentan los mecanismos de conflicto a lo largo de las migraciones intramoleculares desde el isómero *ipso* al *para* y un mecanismo de bifurcación de la doble silla hacia las especies estables.

Una característica común de las sillas de segundo orden del fluorobencenio y el toluenio es que éstas presentan dos puntos críticos de anillo en las caras de la gráfica molecular, Figura 5.1, a diferencia del bencenio que en la doble silla presenta seis trayectorias de enlace del hidrógeno a los seis carbonos y seis puntos críticos de anillo, Figura 4.6 (b). Los dos anillos en las caras de la gráfica molecular de la silla de segundo orden del benceno monosustituido protonado se forman por tres carbonos y el hidrógeno migrante, debido a las trayectorias de enlace C3-H<sub>migrante</sub>-C5. Como en el caso del bencenio, no se encontraron puntos críticos de caja ni de anillo en un eje perpendicular al plano del anillo que parte del átomo H<sub>migrante</sub>.

En la SEP del benzonitrilo protonado, ET de la migración *N-ipso* está lejos de una catástrofe estructural, sin embargo, la evolución de esta migración presenta un mecanismo de conflicto como en la isomerización del HCN reportada por Bader [68]. Como sucede en los sistemas anteriormente descritos las migraciones protónicas por el anillo se realizan mediante mecanismos de cambio estructural de conflicto.

Debido a la simetría de los bencenos monosustituidos protonados, los estados de transición energéticos no coinciden con las catástrofes estructurales, sin embargo éstas están presentes en todas las migraciones. Como ya se ha discutido en la sección de la migración entre carbonos vecinos para el benceno, la presencia de estas catástrofes es la manifestación de la competencia de los carbonos por la interacción con el Hidrógeno [100, 104].

## 5.5. Deslocalización electrónica

La deslocalización electrónica en los bencenos monosustituidos se utilizó para obtener información de la manera en la que un sustituyente modifica la densidad electrónica que está compartida entre los átomos respecto del benceno. En la figura 5.4 se presentan las deslocalizaciones entre algunos átomos de interés y el índice  $\theta'$  calculados al nivel de teoría MP2.

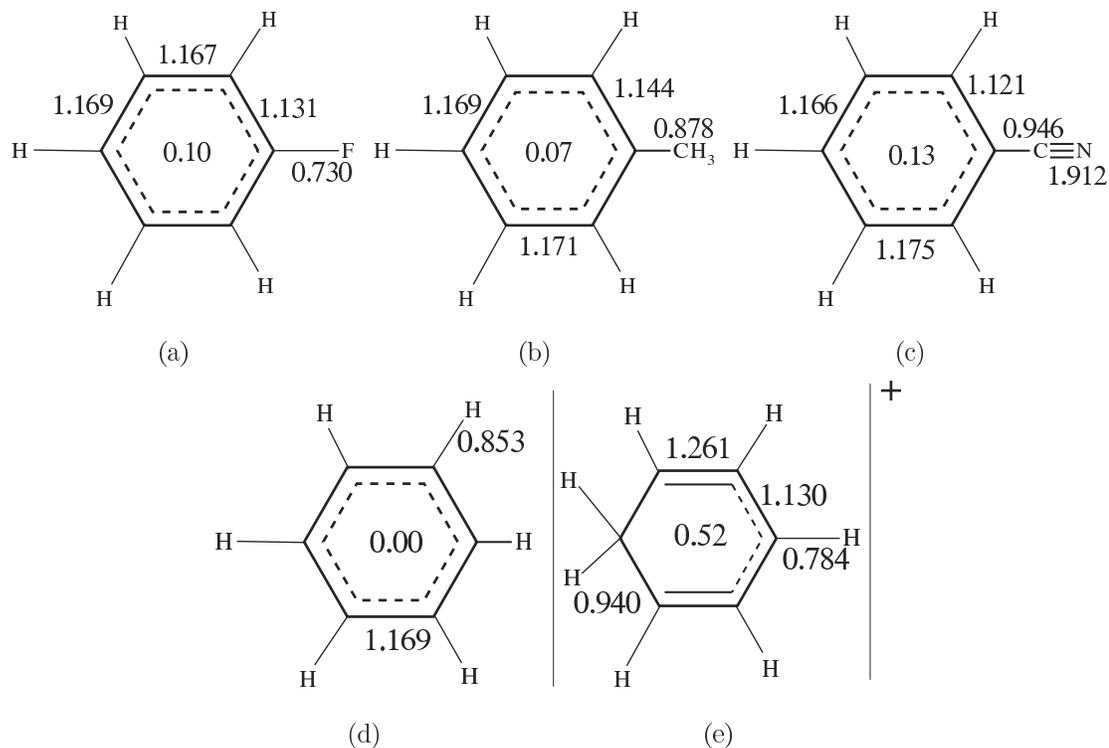


Figura 5.4: Deslocalización electrónica del fluorobenceno (a), tolueno (b), benzonitrilo (c), benceno (d) y benceno (e). En el centro del anillo se presenta el valor de  $\theta'$ , en la parte exterior del anillo se muestra la deslocalización electrónica entre átomos vecinos.

De la figura 5.4 observamos que el tolueno es el más parecido al benceno en lo que se refiere a  $\theta'$ . Las mayores diferencias en los índices de deslocalización respecto al benceno se encontraron

en el fluorobenceno y el benzonitrilo, que son los grupos desactivantes del anillo aromático que se calcularon en ese trabajo. De los bencenos monosustituídos, el que presenta mayor  $\theta'$  es el grupo desactivante nitrilo, en donde se observa que la mayor deslocalización se encuentra en el grupo funcional CN. Ésta es una manifestación de que el nitrógeno es más susceptible a un ataque electrofílico y no así el anillo aromático, en acuerdo con los resultados energéticos. La aromaticidad en orden decreciente para estos sistemas es: benceno > tolueno > fluorobenceno > benzonitrilo. El patrón de enlace del bencenio MP2 es cualitativamente similar al calculado con CASSCF, los valores de deslocalización son menores en dos décimas, y esto se ve reflejado en un valor de  $\theta' = 0.52$ , el cual también es menor en una décima que el calculado con CASSCF.

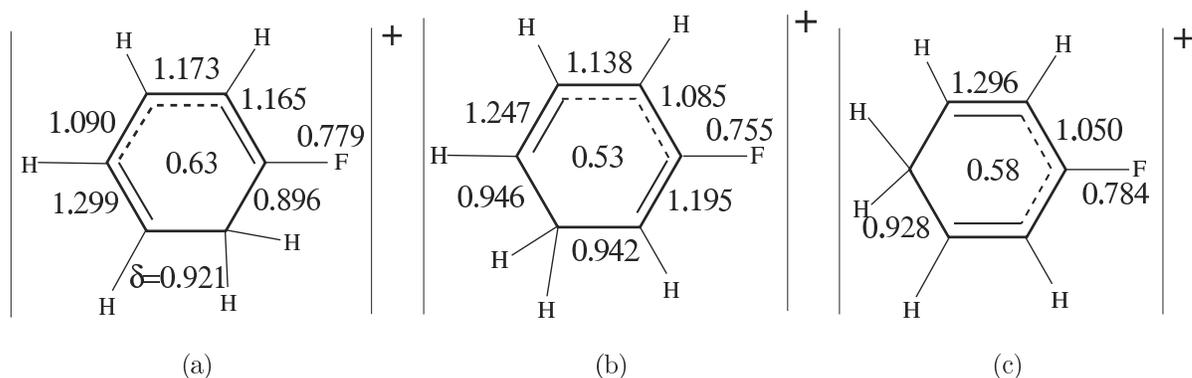


Figura 5.5: Deslocalización electrónica del orto-fluorobencenio (a), meta-fluorobencenio (b) y para-fluorobencenio (c). En el centro del anillo se presenta el valor de  $\theta'$ , en la parte exterior del anillo se muestra la deslocalización electrónica entre átomos vecinos. La doble línea indica un orden de enlace cercano al doble; la punteada indica uno cercano al C-C en el benceno y la continúa uno cercano al enlace sencillo. Los valores de referencia para el etileno y el etano son: 1.544 y 0.860, respectivamente

En la figura 5.5 se muestra el índice  $\theta'$  y los valores de  $\delta(A, B)$  entre átomos vecinos para los isómeros *orto*, *meta* y *para* del fluorobenceno protonado. Se observa que los isómeros *orto* y *para* tienen los índices de deslocalización  $\delta(C1, F)$  más elevados, con un aumento de 0.049 en el *orto* y de 0.054 en el *para*, contra un incremento de 0.025 en *meta*, respecto al fluorobenceno no protonado. Este resultado es consistente con la idea de que la estabilización del catión en el anillo aromático se da mediante conjugación. En ese modelo, Figura 5.6, las especies con pares de electrones disponibles, grupo funcional etiquetado como Z, conjugan sus electrones con el anillo mediante estructuras resonante que incluyen un doble enlace Z-C en los isómeros *orto* y *para*.

Los índices de deslocalización cuantifican el incremento o disminución del orden de enlace, por ello podemos relacionarlos con el modelo de la estabilización del catión en el anillo aromático por conjugación.

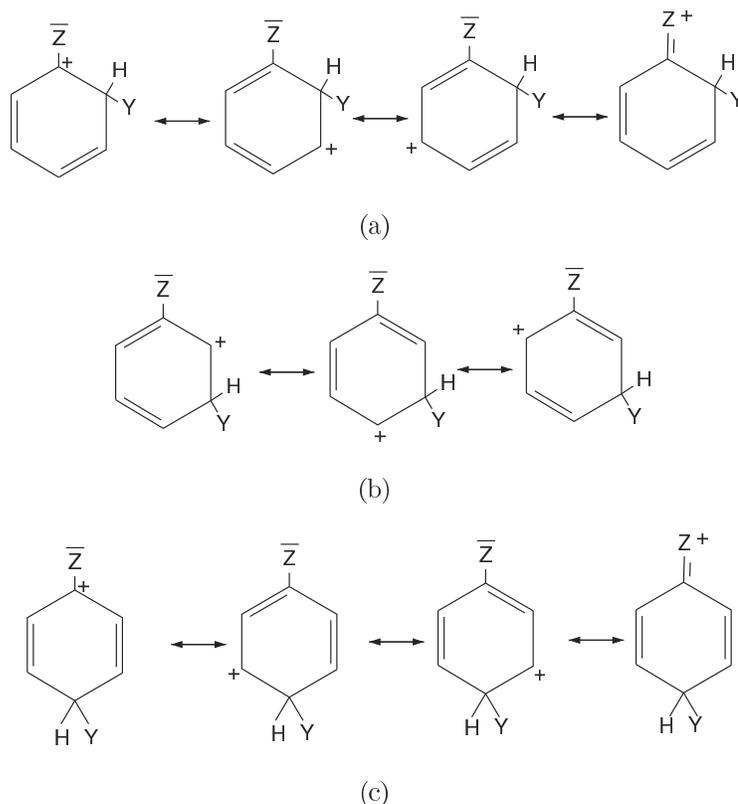


Figura 5.6: Estructuras resonantes de Lewis para especies con electrones disponibles para conjugación con el anillo. Isómero *orto* (a), *meta* (b) y *para* (c).

Aunque los isómeros *orto* y *para* son los que tienen mayor estabilidad energética y deslocalización electrónica consistente con la estabilización del catión en el anillo, son los que más se alejan de la aromaticidad del benceno, sus valores de  $\theta'$  son: 0.63 y 0.58 respectivamente, contra 0.53 del isómero *meta*.

El Tolueno protonado presenta el patrón de enlace de en la Figura 5.7. Para los isómeros *orto*, *meta* y *para* tenemos un incremento, respecto del Tolueno, de los índices de deslocalización C-C entre el carbono CH<sub>3</sub> y el carbono C1 de: 0.023, 0.001 y 0.026. Los isómeros *orto* y *para* presentan incrementos respecto al Tolueno mucho menores que en el caso del Fluorobenceno protonado. Este resultado indica que el incremento del orden de enlace entre el sustituyente y el C1 es despreciable. Por ello el modelo de las estructuras resonantes de Lewis para este caso también es consistente

con los resultados de las  $\delta(A, B)$ . En el modelo de Lewis para este tipo de grupos funcionales sin electrones disponibles para la conjugación, no están presentes las estructuras con un doble enlace entre el sustituyente y el C1 de la Figura 5.6.

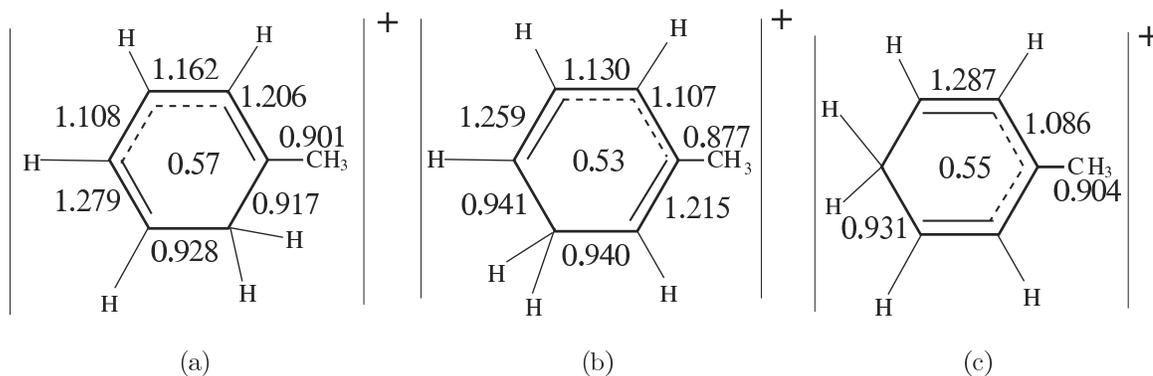


Figura 5.7: Deslocalización electrónica del *orto*-Toluenio (a), *meta*-Toluenio (b) y *para*-Toluenio (c). En el centro del anillo se presenta el valor de  $\theta'$ , en la parte exterior del anillo se muestra la deslocalización electrónica entre átomos vecinos. La doble línea indica un orden de enlace cercano al doble, la punteada uno cercano al C-C en el Benceno y la sencilla uno cercano al enlace sencillo.

En la figura 5.8 se observa que la mayor parte de la densidad de carga compartida se encuentra en el grupo CN. Ésta no se modifica respecto del Benzonitrilo en el isómero *orto*. Incluso, en las protonaciones en *meta* y *para* tiene un incremento de 0.031 y 0.01, respectivamente. Se observa también que el grupo CN no sufre muchos cambios en su estructura electrónica ante el ataque de un electrófilo en el anillo. El análisis energético mostró que el ataque más probable será en el grupo CN, este hecho se ve reflejado en el análisis de la deslocalización electrónica, ya que el ataque electrófilo se realizará en regiones de la molécula en las que el índice de deslocalización electrónica sea mayor, como lo mencionan Matta *et. al.* [37, 38] en su artículo sobre el enlace en hidrocarburos aromáticas policíclicas.

Los incrementos en la deslocalización N-C1 son pequeños después de la protonación, 0.024, 0.004 y 0.012 para los isómeros *orto*, *meta* y *para*, respectivamente. Estos valores muestran que el incremento en el orden de enlace es mínimo y están de acuerdo con la característica de sustituyentes con electrones no disponibles para realizar conjugación, como en el caso del tolueno protonado.

El orden de aromaticidad para los isómeros de los bencenos monosustituidos protonados, de mayor a menor, es: *meta* > *para* > *orto*. Las evidencias mostradas indican que  $\theta'$  no representa una medida de la estabilidad energética de una molécula, y que no existe relación entre el com-

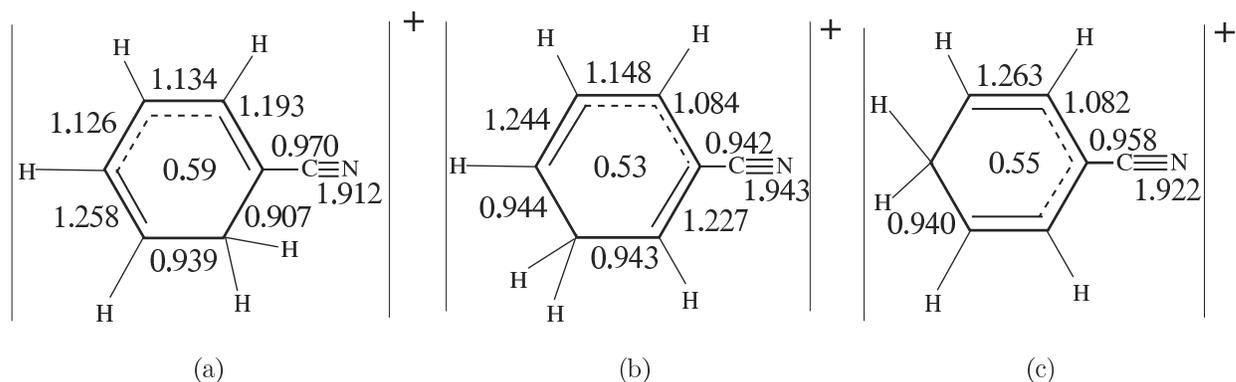


Figura 5.8: Deslocalización electrónica del Benzonitrilo protonado en *ortho* (a), *meta* (b) y *para* (c). En el centro del anillo se presenta el valor de  $\theta'$ , en la parte exterior del anillo se muestra la deslocalización electrónica entre átomos vecinos. La doble línea indica un orden de enlace cercano al doble, la punteada orden de enlace cercano al C-C en el benceno y la sencilla un orden de enlace cercano al enlace sencillo.

portamiento orientador de un sustituyente y el valor de  $\theta'$  de los isómeros protonados. El índice  $\theta'$  debe tomarse como una medida del cambio en la simetría de la deslocalización electrónica en una molécula.

## 5.6. Evolución de los descriptores topológicos de $\rho(r)$ a lo largo de las migraciones intramoleculares.

Los descriptores de la topología de la densidad electrónica muestran cuantitativamente la manera en la que se modifica la interacción entre el hidrógeno migrante,  $H_a$ , y los carbonos vecinos, C1 y C2. En la figura 5.9, para el tolueno protonado, se observa que los descriptores son funciones bien comportadas de la coordenada de reacción. Para el caso de la  $\delta(H_a, C1)$  y  $\rho_b(H_a, C1)$  se muestra que estas decrecen y tienen un punto de inflexión en la catástrofe de conflicto. Esto indica que, a lo largo de la coordenada de reacción, el enlace C1- $H_a$  se va rompiendo mientras el C2- $H_a$  se va formando.

Para el caso de la migración *para-meta* del tolueno protonado,  $\nabla^2 \rho_b$  en el pce del enlace  $C_{para} - H_{mig}$ , comienza con valores de  $-0.96$  al principio de la migración y aumenta en hasta llegar a valores alrededor de  $-0.25$  en el estado de transición. Esto indica que la interacción entre el hidrógeno y el carbono se dirige de una capa compartida con valores muy negativos, a una interacción cercana

a la capa cerrada, con valores más cercanos a cero mientras sucede la migración. Después de esto la trayectoria de enlace entre el hidrógeno migrante y el carbono abandonado cambia al carbono que recibirá al hidrógeno.

Por otro lado, la carga neta del hidrógeno migrante aumenta hasta llegar a su máximo en la catástrofe de conflicto, para después caer otra vez. Es interesante ver la influencia que tiene la nube  $\pi$  en el hidrógeno al migrar. Cuando éste se encuentra sobre el enlace C-C presenta una carga neta más elevada que cualquiera de los demás hidrógenos. Cuando el protón se encuentra en la configuración de la doble silla de la SEP, su carga neta es aún mayor, aproximadamente de  $+0.5 e$ .

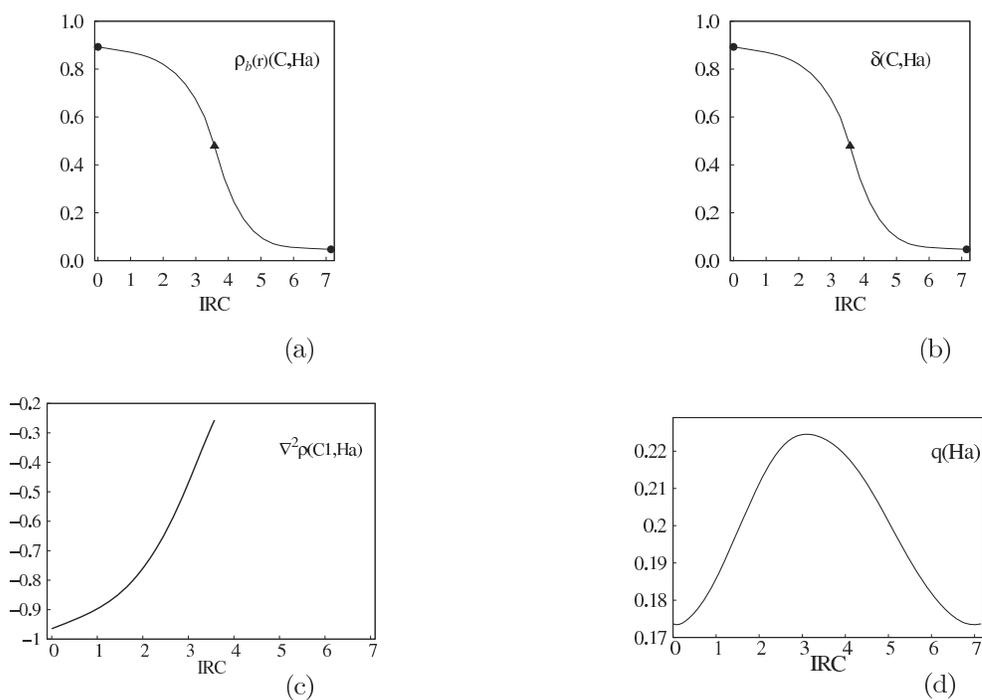


Figura 5.9: Comportamiento de descriptores de la topología de la densidad electrónica para la interacción entre el hidrógeno migrante y los carbonos vecinos para la migración *meta-para* en el tolueno protonado. Densidad electrónica en el pcc C1–Ha,  $\rho_b$  (a). Índice de deslocalización electrónica entre C1 y Ha,  $\delta(C1, Ha)$  (b). Laplaciano de la densidad en el pcc C1–Ha,  $\nabla^2\rho_b$  (c). El punto en donde termina la curva corresponde a la catástrofe de conflicto. Carga neta del Ha,  $q(Ha)$  (d). El comportamiento es cualitativamente similar en todas las migraciones de los bencenos monosustituidos protonados.

## 5.7. Isosuperficies de la densidad electrónica en los Bencenos monosustituidos protonados

El patrón de enlaces mostrado en las Figuras 5.5, 5.7 y 5.8 se puede observar también con las isosuperficies de la densidad electrónica. La isosuperficie del valor de  $\rho_b$  para el punto crítico de enlace C-C en el benceno, 0.304, es la de color lila mostrada en la Figura 5.10 (a). Ésta es la referencia para describir los patrones de enlace del benceno, de los bencenos monosustituidos y de los isómeros producto de la protonación.

Las Figuras 5.11, 5.12 y 5.13 revelan el patrón de enlace sugerido por el índice de deslocalización electrónica reportado en las secciones anteriores. En las figuras se observa que, debido a la protonación, se incrementa la densidad en el punto crítico de enlace entre los carbonos que se encuentran a un enlace del sitio de protonación. Además, se muestra que los enlaces del carbono protonado con sus vecinos sufren disminución de densidad de carga, y los que están en el otro extremo de la molécula no tienen cambios significativos respecto al benceno.

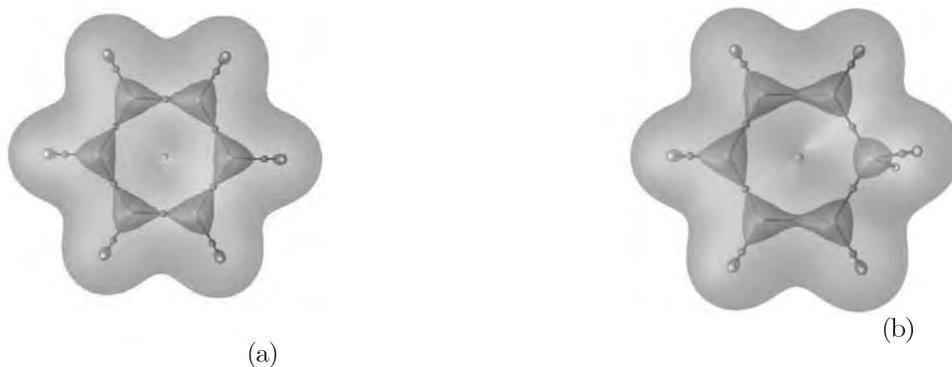


Figura 5.10: Isosuperficies de la densidad electrónica para el benceno (a) y bencenio (b), al nivel de teoría MP2. La externa tiene un valor de 0.01 y la interna de 0.304, es el valor de  $\rho_b$  en el pcc C-C para el benceno.

Las isosuperficies de la densidad electrónica sugieren un patrón de enlace, pero no tienen más información de la de la orientación de los sustituyentes o su reactividad. Esta información es más completa al reaccionarla con los descriptores químicos de la densidad electrónica,  $\rho_b(A, B)$ ,  $\nabla^2(A, B)$  y  $\delta(A, B)$ .

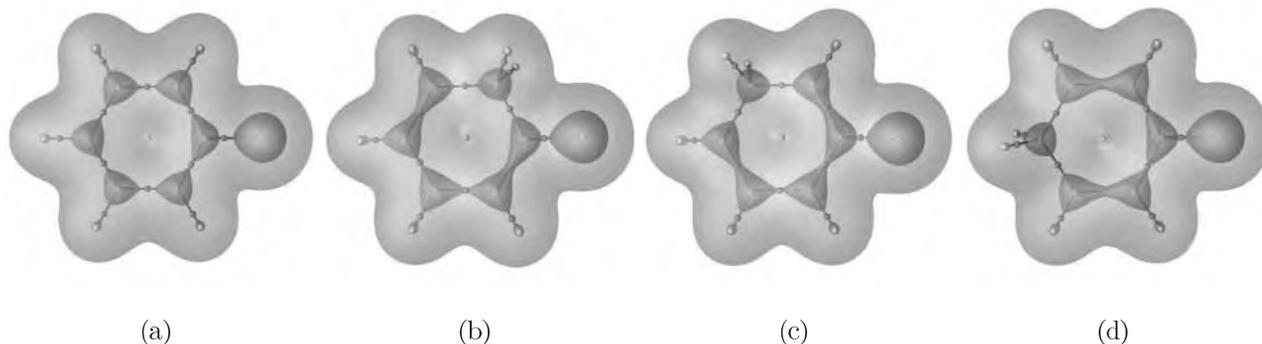


Figura 5.11: Isosuperficies de la densidad electrónica para fluorobenceno (a), *orto*-fluorobenceno (b), *meta*-fluorobenceno (c) y *para*-fluorobenceno (d). La externa tiene un valor de 0.01 y la interna de 0.304, es el valor de  $\rho_b$  en el pce C-C para el benceno.

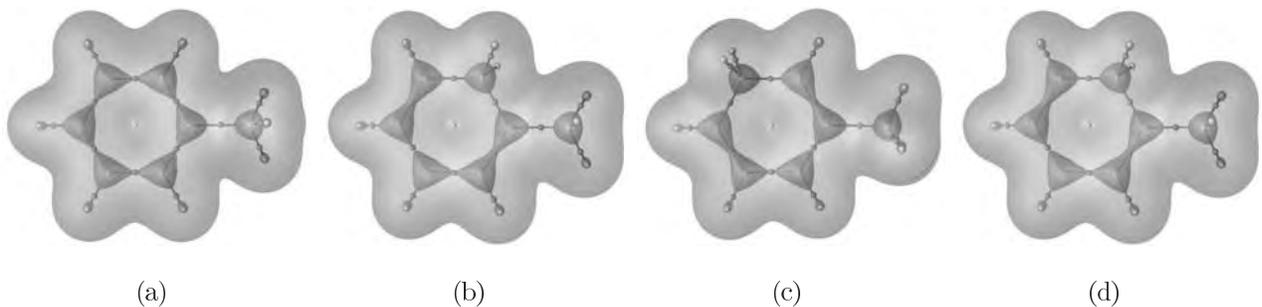


Figura 5.12: Isosuperficies de la densidad electrónica para tolueno (a), *orto*-tolueno (b), *meta*-tolueno (c) y *para*-tolueno (d). La externa tiene un valor de 0.01 y la interna de 0.304, es el valor de  $\rho_b$  en el pce C-C para el benceno.

## 5.8. Potenciales electrostáticos.

El potencial electrostático<sup>2</sup> representa el trabajo necesario para mover una carga unitaria del infinito a un punto en el espacio. Por ello, los lugares con potencial electrostático negativo corresponden a sitios en donde un protón sufre atracción por  $\rho(r)$  y en donde hay acumulación de la densidad de carga. Estos lugares con potenciales electrostáticos muy negativos se pueden relacionar con sitios altamente nucleofílicos de la molécula<sup>3</sup>.

Los lugares con potenciales electrostáticos muy positivos son sitios en donde el protón experimenta repulsión por  $\rho(r)$ , por lo que son sitios deficientes de densidad de carga. Los gráficos que a

<sup>2</sup>El potencial electrostático molecular está definido por  $V(\vec{r}) = \sum_{A \neq Y} \frac{Z_A}{|\vec{r} - \vec{R}_A|} - \int dr' \frac{\rho(r')}{|\vec{r} - \vec{r}'|}$  donde  $Z_A$  es la carga del núcleo  $A$  localizado en  $\vec{R}_A$  [105]

<sup>3</sup>En general estos sitios son lugares de alta basicidad.

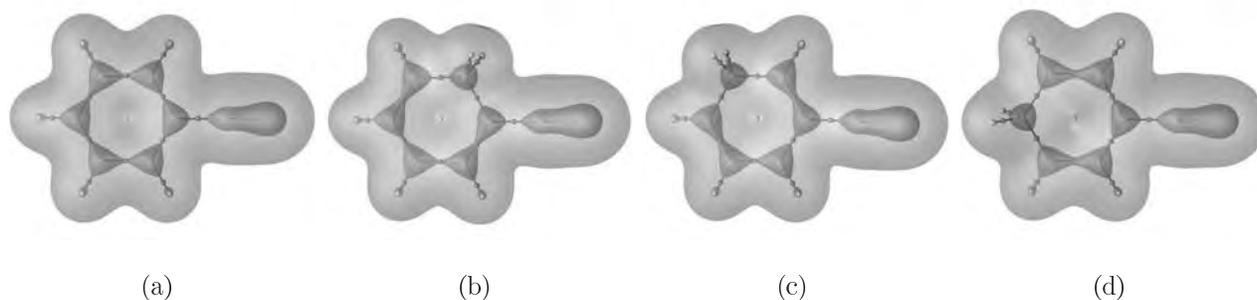


Figura 5.13: Isosuperficies de la densidad electrónica para benzonitrilo (a), y sus isómeros protonados en *orto* (b), *meta* (c) y *para* (d). La externa tiene un valor de 0.01 y la interna de 0.304, es el valor de  $\rho_b$  en el pcc C-C para el benceno.

continuación se presentan son los potenciales electrostáticos de los bencenos monosustituídos, sus isómeros protonados, el benceno y el benceno protonado. La superficie sobre la que se calculó es la dada por los radios de Van der Waals. Cada figura incluye la escala de colores usada para representar los distintos valores del potencial electrostático sobre esta superficie.

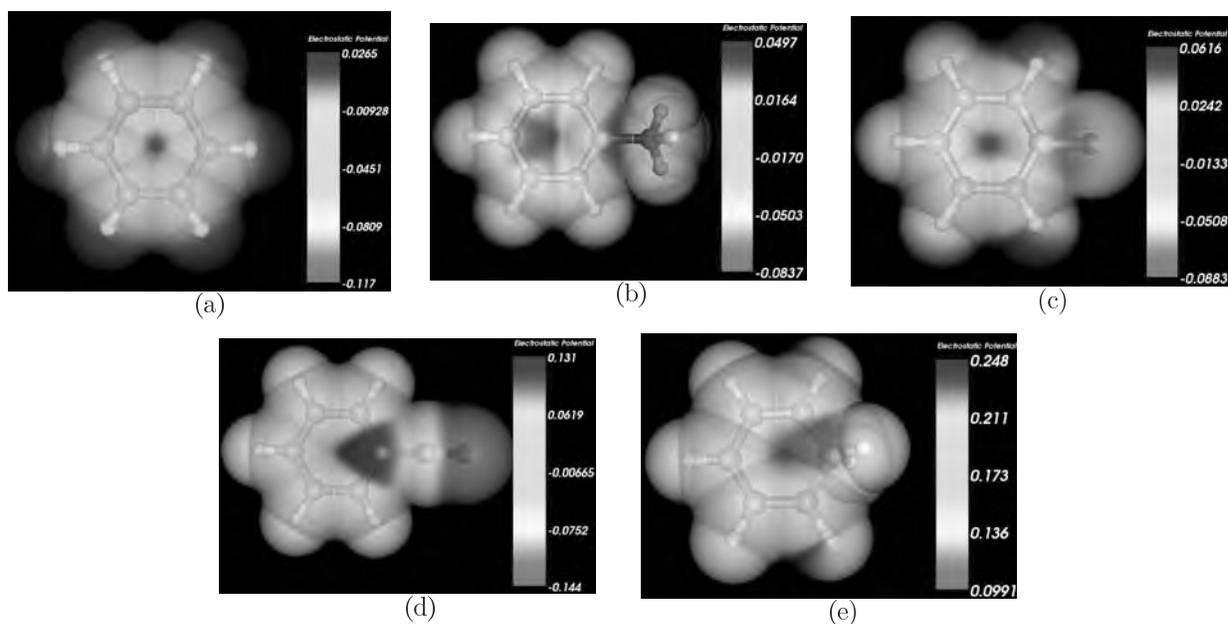


Figura 5.14: Potenciales electrostáticos para el benceno (a), tolueno (b), fluorobenceno (c), benzonitrilo (d) y bencenio (e).

Los potenciales electrostáticos muestran la diferencia entre grupos de sustituyentes activantes y desactivantes. Se observa que el tolueno, Figura 5.14 (b), muestra un potencial negativo mayor en el anillo que el caso del fluorobenceno, Figura 5.14 (c), benzonitrilo, Figura 5.14 (d). Este

potencial es más grande incluso que el que presenta el benceno. Este hecho se relaciona con la característica de activación del anillo aromático de parte del sustituyente metilo. El fluorobenceno presenta valores más positivos que el benceno, pero menores en magnitud que el benzonitrilo. Este dato está de acuerdo con el carácter desactivante mayor del grupo CN respecto al fluor.

Cuando se realiza la protonación sobre los bencenos monosustituidos protonados, el potencial electrostático en el anillo se ve afectado claramente. Éste presenta únicamente valores positivos sobre el anillo de carbonos. Este comportamiento se debe a la transferencia de carga del anillo hacia el protón en el carbono ipso.

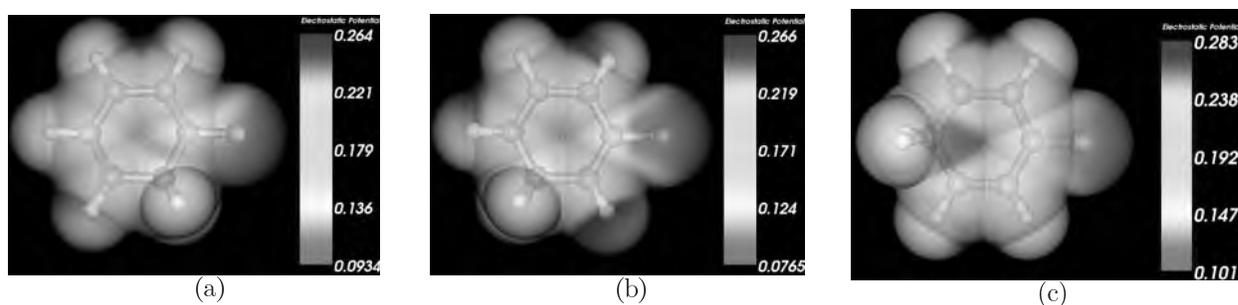


Figura 5.15: Potenciales electrostáticos para los isómeros *orto*, *meta* y *para* del fluorobenceno protonado, (a), (b) y (c), respectivamente. La superficie sobre la que se calculó es la dada por los radios de Van der Waals.

En las figuras 5.15, 5.16 y 5.17 se observa que el patrón de enlace mostrado por  $\delta(C, C)$  es reproducido de manera general por el potencial electrostático. Aproximadamente a dos enlaces de distancia del carbono protonado se presentan los lugares con potenciales electrostáticos menos positivos en la molécula, y si relacionamos a estas regiones de la molécula con ordenes de enlace mayores tenemos un patrón de enlace similar al mostrado por  $\delta(C, C)$  y  $\rho_b$ . Podemos observar también que no hay relación entre las características del potencial electrostático y las características de estabilidad energética de los diferentes isómeros estudiados.

El benzonitrilo presenta los valores negativos más grandes de todos los bencenos monosustituidos, estos sitios de elevado potencial electrónico se encuentran sobre el nitrógeno. En el anillo de carbonos el benzonitrilo presenta el potencial electrostático más positivo. Este resultado es consistente con el resultado energético, en donde se mostró que el sitio más probable de protonación es el nitrógeno.

De acuerdo con los resultados de este capítulo, el análisis de potenciales electrostáticos complementa el estudio de la estructura electrónica de la TCAEM, y a pesar de que el nivel de teoría MP2

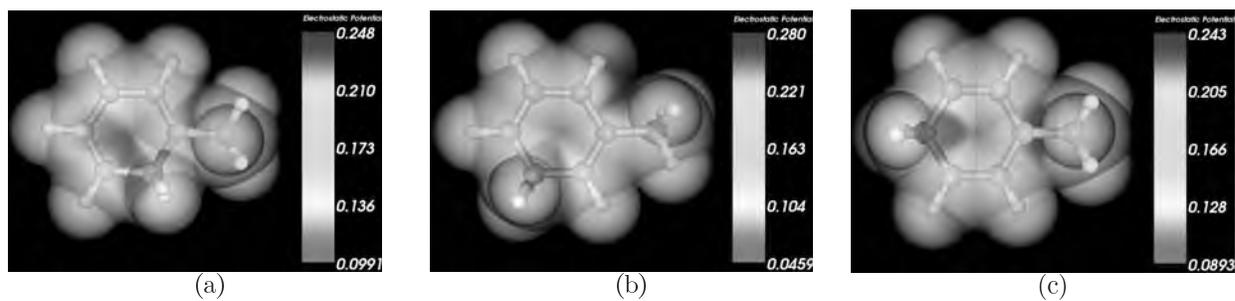


Figura 5.16: Potenciales electrostáticos para los isómeros *orto*, *meta* y *para* del tolueno protonado, (a), (b) y (c), respectivamente.

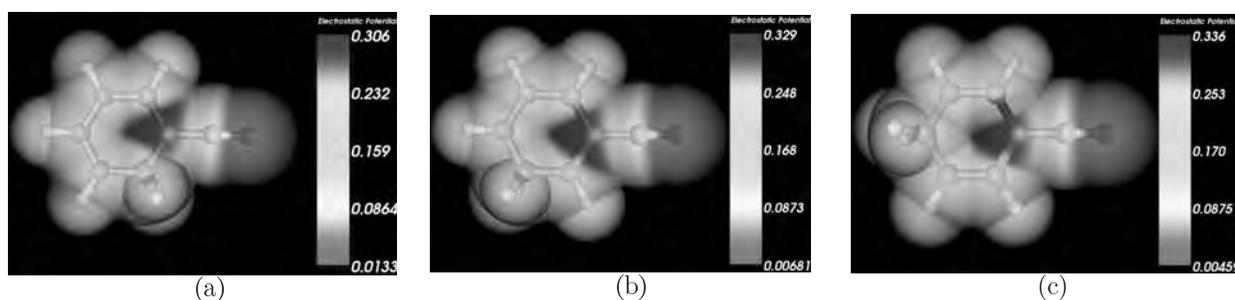


Figura 5.17: Potenciales electrostáticos para los isómeros *orto*, *meta* y *para* del benzonitrilo protonado, (a), (b) y (c), respectivamente.

no predice de manera precisa las geometrías y las barreras energéticas, es útil para la discusión de la estructura electrónica y la reactividad de los intermediarios de Wheland.

# Capítulo 6

## Conclusiones

Es una práctica común interpretar los fenómenos químicos en términos de la distribución electrónica de las moléculas involucradas, aunque tal conocimiento es frecuentemente de naturaleza cualitativa por que las propiedades de la densidad electrónica por lo general no están disponibles. Los resultados discutidos en este trabajo comprenden un esfuerzo hacia el entendimiento de información experimental de carácter estructural, magnética y energética del catión benceno usando descriptores topológicos de la teoría cuántica de átomos en moléculas. Por ejemplo: el modelo de estructuras resonantes de Lewis para los intermediarios de Wheland es recuperado, el sexteto aromático se rompe y podemos calcular la manera en la que el intermediario es distinto al benceno con el índice  $\theta'$ , las constantes de acoplamiento indirectas C-H, esencialmente representadas por la contribución física del contacto de Fermi, son interpretadas desde la deslocalización electrónica entre átomos topológicos. El análisis de las migraciones y las eliminaciones de H y H<sub>2</sub> ofrece más información relevante cuando se involucra el estudio de la evolución de la densidad electrónica a lo largo de los resultados energéticos. Por ejemplo, existen cambios importantes que ocurren en la distribución electrónica en el momento en que se forma la molécula de H<sub>2</sub> en la eliminación de H<sub>2</sub> del catión benceno. Además, en este modelo es posible rastrear las transferencias de carga y cambios en la estructura electrónica a lo largo de una coordenada de reacción.

El análisis de la evolución de la densidad electrónica a lo largo de la superficie de energía potencial ha mostrado su utilidad en el presente trabajo. En el estudio de los cambios químicos que sufren los intermediarios de Wheland, con base a la evolución de la distribución de carga, se ha logrado comprender más sobre algunos de los comportamientos químicos de estas especies con gran importancia en Química Orgánica. Ejemplos de ello son: la racionalización del comportamiento

magnético y estructural del catión bencenio en términos de la topología de la densidad electrónica; el análisis topológico de la evolución de la estructura molecular, deslocalización, aromaticidad y otros descriptores químicos de los intermediarios de Wheland que son consistentes con modelos ampliamente utilizados en la química, como las estructuras resonantes de Lewis. Un ejemplo de la conexión de los resultados teóricos con los modelos químicos es la explicación de la estabilización del carbocatión en el catión bencenio mediante el uso de los descriptores de la topología de  $\rho(r)$ . En este sentido, fue posible investigar la ruptura de la aromaticidad, por la protonación en sistemas bencenoides, con el índice  $\theta'$  el cual puede ser interpretado como la desviación de la aromaticidad respecto al benceno en términos de la deslocalización electrónica.

Por otro lado, se mostró en este estudio que la metodología MP2/6-311++G(d,p) no reproduce de manera precisa las características geométricas y energéticas de las migraciones intramoleculares. Sin embargo, estos problemas tienen un impacto mínimo en las características de  $\rho(r)$  ya que el error en la geometría es pequeño, como lo podemos observar en las diferencias mínimas entre los índices de deslocalización y de aromaticidad del bencenio a los niveles de teoría CASSCF y MP2.

# Capítulo 7

## Trabajo Futuro

La experiencia que se obtuvo en este trabajo da la pauta para estudiar a los bencenos monosustituidos protonados y sus procesos de migración y eliminaciones con la metodología multireferencial. Como se vio en esta tesis las barreras obtenidas son muy cercanas a las experimentales cuando se aplica la metodología MRMP2(CASSCF(6/6)). Por lo que se propone realizar un análisis de la necesidad del método multiconfiguracional en el estudio de la eliminación de hidrógeno para los bencenos monosustituidos protonados, por ejemplo una primera aproximación sería estudiar las contribuciones de las funciones de configuración de estado en los puntos críticos de la superficie de energía potencial. Además se puede aplicar el mismo tipo de análisis para la transferencia protónica a moléculas de agua del benceno protonado y bencenos monosustituidos protonados. Esto nos acercará un paso más a la descripción de las reacciones de sustitución electrofílica aromática, ya que se prevee que se obtendrán perfiles que den cuenta de la eliminación de un protón solvatado, a diferencia de lo que se obtuvo en el presente trabajo.

Además de lo anterior, se recomienda el análisis de la topología de  $\rho(r)$  para estudiar la estructura electrónica e interpretar los cambios químicos que sufren las moléculas estudiadas, partiendo de las funciones obtenidas con los métodos de cálculo adecuados.

# Apéndices

## .1. Generación de CSF's

Una CSF puede ser construida por un producto de funciones espaciales y de espín. Cuando la parte espacial es antisimétrica, la función del espín,  $\Theta^{(S,M)}$ , es simétrica en la permutación de variables ante los operadores  $\hat{S}^2$  y  $\hat{S}_z$ .

$$\mathbf{S}^2\Theta^{(S,M)}(S_1, S_2 \cdots S_N) = S(S+1)\Theta^{(S,M)}(S_1, S_2 \cdots S_N) \quad (1)$$

$$\mathbf{S}_z\Theta^{(S,M)}(S_1, S_2 \cdots S_N) = M\Theta^{(S,M)}(S_1, S_2 \cdots S_N) \quad (2)$$

en donde se muestra que ante una permutación de variables se conserva la simetría, esto es, las eigenfunciones de espín siguen siéndolo ante la permutación y los eigenvalores son los mismos.

$$\mathbf{S}^2\Theta^{(S,M)}(S_2, S_1 \cdots S_N) = S(S+1)\Theta^{(S,M)}(S_2, S_1 \cdots S_N) \quad (3)$$

$$\mathbf{S}_z\Theta^{(S,M)}(S_2, S_1 \cdots S_N) = M\Theta^{(S,M)}(S_2, S_1 \cdots S_N) \quad (4)$$

Dado el resultado anterior, es posible tomar cualquier producto de funciones orbitales espaciales con un factor de espín  $\Theta^{(S,M)}$ , y el resultado puede ser antisimetrizado respecto a las variables espaciales y de espín<sup>1</sup>. Como consecuencia se produce una eigenfunción de espín antisimétrica, lo cual reduce el problema de la construcción de funciones de onda completas a encontrar eigenfunciones de espín que cumplan con las ecuaciones 1, 2, 3 y 4. Dos operadores para la generación de eigenfunciones de espín, a partir de unas ya conocidas, son de gran utilidad. Éstos son los operadores  $\mathbf{S}^+$  y  $\mathbf{S}^-$ , definidos por  $\mathbf{S}^\pm = \mathbf{S}_x \pm i\mathbf{S}_y$ . El efecto de operar  $\mathbf{S}^\pm$  en una eigenfunción normalizada  $\Theta^{(S,M)}$  es la producción de eigenfunciones con el valor de M incrementado o disminuido en una unidad o en su defecto si la operación está fuera del rango de  $+S$  a  $-S$  la función es destruida<sup>2</sup>.

$$\mathbf{S}^+\Theta^{(S,M)} = [(S+M+1)(S-M)]^{1/2}\Theta^{(S,M+1)} \quad (5)$$

$$\mathbf{S}^-\Theta^{(S,M)} = [(S-M+1)(S+M)]^{1/2}\Theta^{(S,M-1)} \quad (6)$$

---

<sup>1</sup>El operador de antisimetrización está definido por la suma operadores de permutación escalados por coeficientes  $\epsilon_P$ ,  $A = \frac{1}{N!} \sum_P \epsilon_P P$

<sup>2</sup>Para un sistema monoeléctrico se cumple que  $\mathbf{S}^+\alpha = 0$ ,  $\mathbf{S}^+\beta = \alpha$ ,  $\mathbf{S}^-\alpha = \beta$  y  $\mathbf{S}^-\beta = 0$ . La ecuación 5 proporciona una manera de construir  $2S+1$  eigenfunciones de espín pertenecientes a una familia con un  $S$  fijo y con  $M = S, S-1, \dots, -S$  a partir de una sólo función.

### Construcción de la parte de simetría de espín

Existen principalmente dos métodos para la construcción de las funciones adaptadas por espín: El método sintético, mediante el cual el conjunto de eigenfunciones linealmente independientes, con algún valor de  $\mathbf{S}$  y  $\mathbf{M}$ , es construido por un procedimiento sistemático, [106, 107] y el analítico, en donde la función es extraída de una función arbitraria (p. ej. una combinación de eigenfunciones) mediante un operador de proyección, Lodwin et. al. [107, 108].

El método analítico parte de una función arbitraria de espín,  $\Theta$ , la cual debe ser expresada en términos del conjunto completo de  $\Theta_k^{(S,M)}$ , dicho conjunto incluye todas las posibles opciones del esquema de acoplamiento y por lo tanto de  $S$ ,  $M$  y  $k$ .  $\Theta = \sum_{S,M} C_k^{(S,M)} \Theta_k^{(S,M)}$ . Después de la construcción de la función se analizan cada uno de los  $\Theta_k^{(S,M)}$ . Dicho análisis elimina las componentes que puedan generar una función que no cumpla con la simetría de espín deseada o los que no sean linealmente independientes.

Dentro de los métodos sintéticos está el método de apareamiento de espín, el cual parte de funciones con simetría de espín determinada. Por ejemplo dos eigenfunciones que describen dos grupos de electrones, una de  $N_1$  y otra de  $N_2$  electrones:

$$\Theta_1^{(S_1, M_1)}(S_1, \dots, S_{N_1}) , \quad \Theta_2^{(S_2, M_2)}(S_{N_1+1}, \dots, S_{N_1+N_2}) \quad (7)$$

se utilizan para generar los posibles  $(2S_1+1)(2S_2+1)$  productos, que serán ocupados para construir eigenfunciones de espín  $(S, M)$  con  $S = S_1 + S_2, S_1 + S_2 - 1, \dots, |S_1 - S_2|$ , y con todos los valores de  $M$  permitidos. Después, estas eigenfunciones se combinan mediante el llamado acoplamiento de espines paralelos:

$$\alpha(s_1)\alpha(s_2) \cdots \alpha(s_n) , \quad (S = M = \frac{1}{2}n) \quad (8)$$

Dos casos simples son: el producto  $\Theta_1^{(0,0)}\Theta_2^{(0,0)}$ , que es una eigenfunción con  $S = M = 0$ ; y  $\Theta_1^{(0,0)}\Theta_2^{(S_2, M_2)}$ , donde  $S_1 = 0$  y  $S_2 \neq 0$ , que es una eigenfunción con  $S = S_2$  y  $M = M_2$ .

Es posible combinar cualquier producto de funciones de espines apareados, ecuación 8, con un producto de  $n_2$  espines paralelos acoplados, ecuación 8, para obtener una eigenfunción con  $S = M = \frac{1}{2}n_2$ . Si se requiere una eigenfunción con espín total  $S$  necesitamos un acoplamiento de  $2S$  espines, y si hay  $N$  electrones utilizaremos  $g = \frac{1}{2}(N - 2S)$  pares de espines. Un ejemplo de una eigenfunción de espín es:

$$\Theta_k = 2^{-1/2}[\alpha(s_i)\beta(s_j) - \beta(s_i)\alpha(s_j)] \times 2^{-1/2}[\alpha(s_k)\beta(s_l) - \beta(s_k)\alpha(s_l)] \cdots \alpha(s_p)\alpha(s_q) \cdots \alpha(s_N) \quad (9)$$

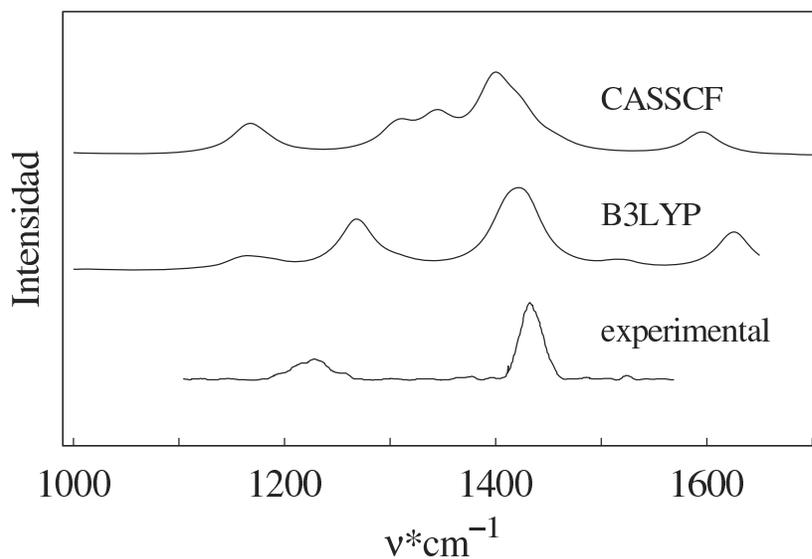
donde  $k$  es la etiqueta del esquema de acoplamiento de espín, asociado con esta selección particular de apareamiento de espín  $(i, j)$ ,  $k, l$ , etc. Mediante este esquema podemos generar una basta cantidad de funciones propias de espín con el mismo eigenvalor, las cuales no son necesariamente linealmente independientes.

Para sistemas de muchos electrones, es un reto encontrar una metodología que combine funciones espaciales y de espín de una manera tal que describan un determinado estado electrónico. Para ello, se pueden utilizar metodos como el método gráfico del grupo unitario, GUGA [50], el que se utilizó para la construcción de las funciones de onda en el estudio de la PES del bencenonio.

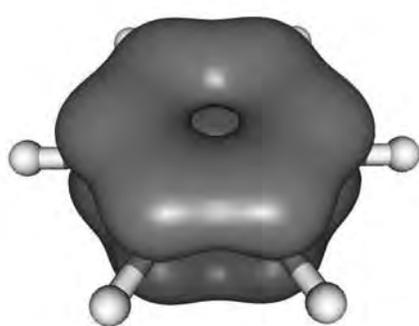
GUGA, es un método de construcción de funciones de configuración de estado que asegura la independencia lineal de las eigenfunciones y la multiplicidad de la CSF mediante el análisis de la simetría del grupo unitario asociado a el sistema electrónico que describe. La justificación para ello es que las relaciones de conmutación que cumplen los operadores de creación y aniquilación electrónicos son las mismas que cumple el grupo unitario. [109] Mediante estas propiedades, es posible establecer un método gráfico con el análisis de las tablas de Young y Paldus para obtener únicamente representaciones irreducibles de una familia de funciones, para la construcción de una función adaptada por espín. [49, 50]. Ésta es una de las aplicaciones de la teoría de grupos que es extremadamente útil para el cómputo de funciones de onda adecuadas, y para la optimización de los tiempos de cómputo en cálculos electrónicos.

## .2. Espectros IR del bencenio.

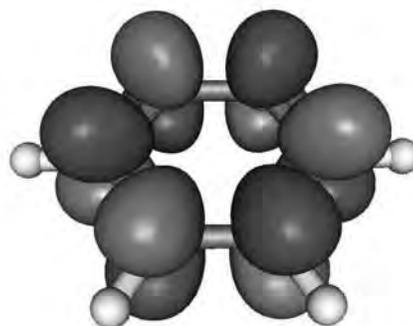
A continuación se presenta una comparación entre los espectros calculados y el experimental, obtenido por Jones *et. al* [15], del bencenio. Los espectros teóricos han sido escalados con un factor que permite ajustar el espectro teórico del benceno al experimental. [110] Para el caso de B3LYP(6-311++G(d,p)) se utilizó el factor de escalamiento de 0.982, para CASSCF(6-311++G(d,p)) de 0.920. Se puede observar que B3LYP es una aproximación muy buena para predecir el espectro en la región que se encuentra entre los 1400 y 1500  $\text{cm}^{-1}$ , llamada de huella digital para el benceno protonado, ya que presenta una banda característica al rededor de los 1440  $\text{cm}^{-1}$ .



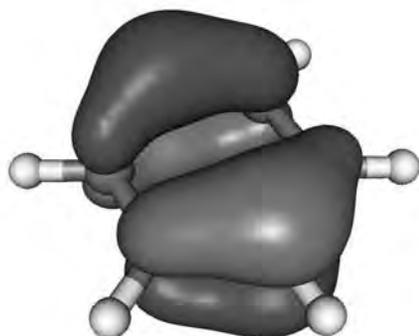
### .3. Espacio activo 6/6 del benceno.



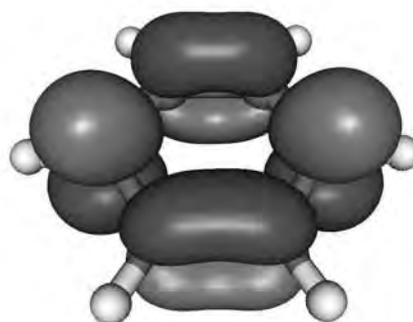
(a) Orbital 19



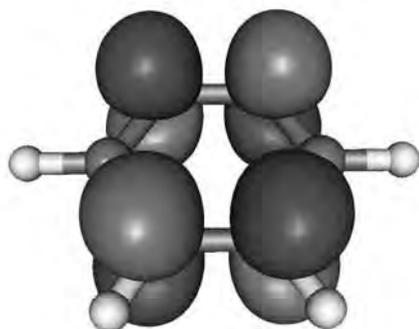
(b) Orbital 20



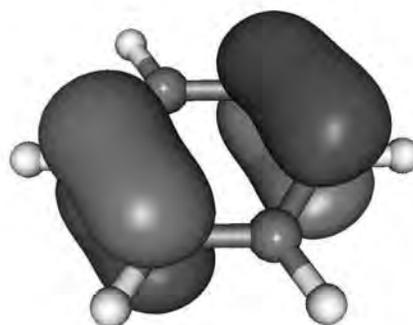
(c) Orbital 21



(d) Orbital 22



(e) Orbital 23



(f) Orbital 24

Figura 1: Espacio activo completo de tipo Huckel del benceno protonado. El modelado de los orbitales se realizó con el programa Molekel. [89]

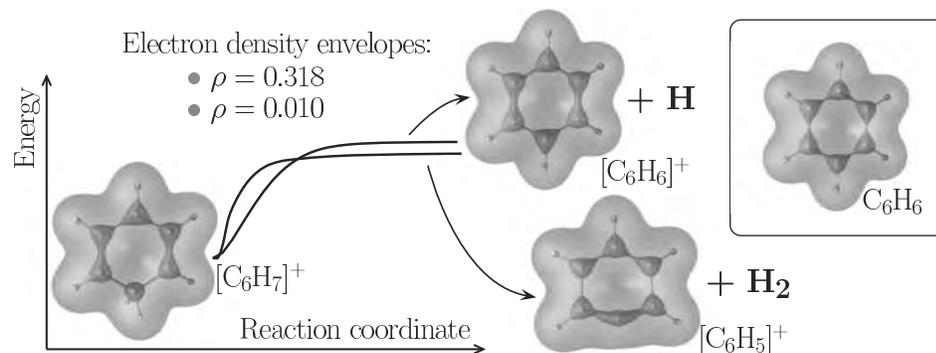
## .4. Comparativo energético entre los métodos HF, CASSCF(6, MRMP2 y MP2

En la siguiente tabla observamos el efecto de la inclusión de la correlación estática y dinámica con las metodologías que se utilizaron en esta tesis. Observamos que Hartree-Fock muestra barreras energéticas muy elevadas comparadas con las experimentales. Con MP2 tenemos barreras demasiado bajas, mientras que CASSCF está en un punto intermedio entre Hartree-Fock y MP2. Finalmente la corrección perturbativa sobre la función CASSCF es la que mejor se ajusta al experimento.

Tabla 1: Energías relativas a los niveles de teoría HF, MP2, CASSCF(6/6) y MRMP2 (en kcal/mol).

Molécula	HF	MP2	CASSCF(6/6)	MRMP2(6/6)	experimental
$[\text{C}_6\text{H}_7]^+$	0.00	0.00	0.00	0.00	0.0
ET mig. 1-2	17.16	6.31	11.78	9.50	10.0
Silla de segundo orden	71.03	45.86	67.50	50.13	—
$[\text{C}_6\text{H}_6]^+ + \text{H}$ restringido a $C_s$	—	—	72.00	80.33	80.8
$[\text{C}_6\text{H}_6]^+ + \text{H}$ no restringido	—	—	72.00	80.54	68.8 y 65
$[\text{C}_6\text{H}_5]^+ + \text{H}_2$	—	—	66.99	72.37	—

## .5. Resumen gráfico



The evolution of  $\rho(r)$  of benzenium provides insight on the nature of the chemical bond along the potential energy surface.

## .6. Glosario de Términos

- CIR : Coordenada intrínseca de reacción
- CAS: Espacio activo completo.
- CASSCF: Campo autoconsistente de espacio activo completo.
- ET: Estado de transición.
- IR: Infrarrojo.
- RMN: Resonancia magnética nuclear.
- MCSCF: Campo autoconsistente multiconfiguracional.
- MP2: Teoría de perturbaciones Møller-Plesset a segundo orden.
- MRMP2: Teoría de perturbaciones Møller-Plesset a segundo orden multireferencial.
- PES: Superficie de energía potencial.
- pca: punto crítico de anillo.
- pcc: punto crítico de caja.
- pcd: punto crítico degenerado.
- pce: punto crítico de enlace.
- pen: punto crítico nuclear.
- TCAEM: Teoría cuántica de átomos en moléculas.

# Energetic and electron density analysis of hydrogen dissociation of protonated benzene<sup>†</sup>

Marco García-Revilla and Jesús Hernández-Trujillo\*

Received 6th April 2009, Accepted 10th June 2009

First published as an Advance Article on the web 21st July 2009

DOI: 10.1039/b906961e

The electronic structure of the benzenium cation,  $[\text{C}_6\text{H}_7]^+$ , the simplest intermediate of electrophilic aromatic substitution reactions, was analyzed in terms of the properties of electron densities obtained from multiconfigurational quantum theoretical methods. The indirect C–H coupling constants and the physical contributions to their values were calculated and rationalized in terms of the electron delocalization between the quantum topological atoms in the molecule. The evolution of the electronic structure for the intramolecular proton migration and for the dissociation into  $[\text{C}_6\text{H}_6]^+ + \text{H}$ , or  $[\text{C}_6\text{H}_5]^+ + \text{H}_2$  was also studied. The potential energy surface for intramolecular H migration has six equivalent transition states and two equivalent two-fold saddles, whereas each dissociation process occurs without the presence of any transition state. The calculated energy barriers of 9.5, 80.3 and 72.4 kcal mol<sup>-1</sup> for the intramolecular proton migration, H and H<sub>2</sub> eliminations, respectively, agree with experimental reports. The quantitative chemical descriptors based on the electron density of the benzenium cation provide insight on the nature of the chemical bond, including electron delocalization, and its evolution during chemical transformations of the molecule.

## 1. Introduction

Electrophilic aromatic substitution reactions are among the most relevant processes studied in organic chemistry.<sup>1–6</sup> The  $\sigma$ -complex or Wheland intermediate is a key species involved in the first step of the reaction mechanism of the attack of an electrophile to the aromatic ring. This intermediate is often understood as being the result of the interaction between a highly reactive electrophile and the  $\pi$  electron cloud of the aromatic compound. On the basis of reaction rate experiments, the accepted energetic profile of the process involves two transition states and the  $\sigma$ -complex between reactants and products. In addition, the electronic structure of the  $\sigma$ -complex is, on occasion, described in elementary textbooks as a delocalized non-aromatic carbocation.

The benzenium cation, **1**, is the  $\sigma$ -complex obtained when the electrophile is a proton and is recognized<sup>6</sup> as a key prototype structure to understand the electrophilic aromatic substitution mechanism. Despite the well-known difficulty for detecting this type of intermediate in solution,<sup>7–9</sup> **1** has been studied experimentally and preserved in the gas phase.<sup>10</sup> In addition, Reed *et al.*<sup>11</sup> reported the crystallization of **1** with carboranes as counterions; they analyzed properties such as its

thermal stability, NMR spectra, X-ray structure and carried out theoretical calculations for comparison with structural data. Information on the dehydrogenation process of **1** was obtained by Mason *et al.*<sup>12</sup> from collision-induced decomposition experiments. These authors discussed the stability of this cation and suggested that the  $\pi$  complex, the one in which the H atom lies on top of the aromatic ring, has a relevant role in the mechanism as the stable intermediate. Such a result generated a controversy<sup>13–15</sup> that led Jones *et al.*<sup>14</sup> to carry out an experimental and theoretical IR study of **1** in the gas phase which confirmed the existence of the  $\sigma$ -complex instead. This result was supported by Douberly *et al.*<sup>16</sup> from independent gas phase IR measurements. Theoretical studies have been published,<sup>13–15,17–27</sup> most of them concerning the stability of the  $\sigma$ - and  $\pi$ -complexes but not on the detailed calculation of the energetic profile of the dissociation processes for this type of systems.

Available information from gas phase experiments makes **1** an important target for a high level theoretical investigation of the potential energy surface (PES), including the dissociation channels, as a first step on the discussion of more complicated intermediates. In addition, the properties of the electron density, within the formalism of the quantum theory of atoms in molecules (QTAIM),<sup>28</sup> can be used to analyze the mechanism and the interactions involved. Even though the study of aromaticity using electron density as a tool has been an active field in the literature,<sup>29–32</sup> previous QTAIM studies<sup>33,34</sup> discussing electrophilic aromatic substitution reactions focus only on the analysis of substituted benzenes and some protonated intermediates, including some aspects of the electron density of **1** but not on the evolution of the electron density and related properties along the reaction mechanism. It is thus

Departamento de Física y Química Teórica, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Escolar, Ciudad Universitaria, 04510 México, D.F. México.

E-mail: [jesus.hernandez@correo.unam.mx](mailto:jesus.hernandez@correo.unam.mx)

<sup>†</sup> Electronic supplementary information (ESI) available: Nuclear coordinates of  $[\text{C}_6\text{H}_7]^+$  (stable cation, transition state and two-fold saddle),  $[\text{C}_6\text{H}_5]^+ + \text{H}_2$  and  $[\text{C}_6\text{H}_6]^+ + \text{H}$ , molecular energies, summary of imaginary vibrational frequencies and topological properties of the electron density. See DOI: 10.1039/b906961e

the objective of this paper to carry out a detailed theoretical analysis of the PES and the underlying changes of the electronic structure of **1**, the simplest of all  $\sigma$  intermediates, considering the intramolecular proton migration and dissociation processes:

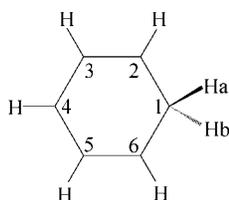


The chemical bonding pattern of **1** and the nature of the  $\sigma$ - and  $\pi$ -complexes are analyzed in terms of the properties of the electron density and of electron delocalization as accounted for by the properties of the pair density.

## 2. Computational methods

The problems often encountered for the description of dissociation processes using single determinant based methods such as MP2 or Kohn–Sham with some density functionals have been addressed in the literature.<sup>26,35,36</sup> In contrast, it is well known that a multiconfigurational approach allows for a high flexibility to describe processes where the electronic structure undergoes major changes. For the study of the charge distribution and dissociation processes of the benzenium cation, multiconfiguration self consistent field (MCSCF) calculations with the 6-311++G(d,p) basis set and a (6,6) active space that comprises 6 electrons and 6 orbitals relevant for the PES were carried out. The active orbitals chosen were of  $\pi$  symmetry for **1** including one with s-type contributions from the methylene functional group. The internal proton migration was also studied. A number of  $C_s$  constrained geometry optimizations along the H or H<sub>2</sub> dissociations from **1** were also performed keeping the C1–Ha distance constant at each step of the dissociation (1), and the C1–Ha and C1–Hb distances for process (2). Atom labels are given in Scheme 1. In addition, single-point calculations with the second-order many body perturbative approach of Nakano,<sup>37,38</sup> MRMP2, were further carried out at the optimized geometries using the corresponding MCSCF reference in order to obtain the energetic barriers. No zero-point vibrational corrections were added to the MRMP2 energies. These calculations were performed using the graphical unitary group approach<sup>39</sup> to specify the configurations as implemented in the GAMESS<sup>40</sup> quantum chemistry code. Indirect C–H NMR coupling constants of the molecule were calculated at the MCSCF level using the method of Vahtras *et al.*<sup>41</sup> with the program Dalton.<sup>42</sup>

The properties of the electron density and of the topological atoms were computed for the MCSCF wavefunctions using the AIMALL program,<sup>43</sup> the molecular graphs were visualized with AIM2000<sup>44</sup> and the electron density envelopes with the program OpenDx.<sup>45</sup>



**Scheme 1** Numbering scheme for the atoms in **1**.

## 3. Results and discussion

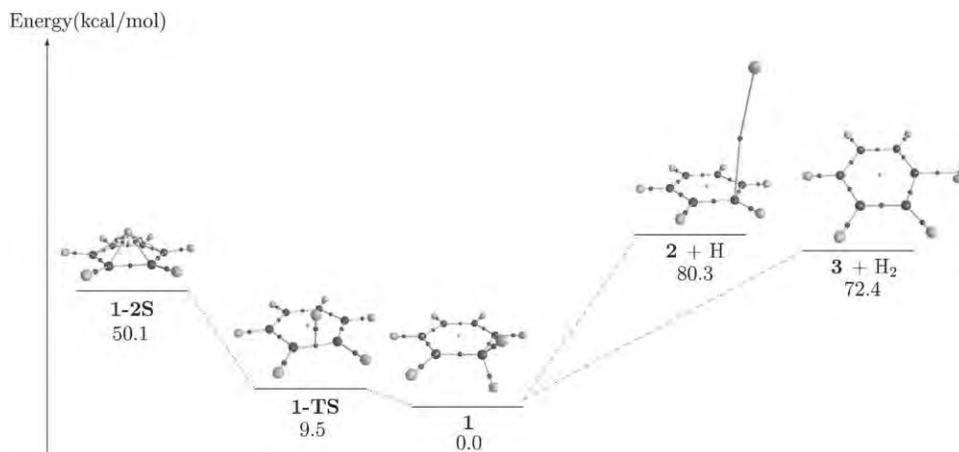
### 3.1 Potential energy surface of the benzenium cation

The MCSCF(6,6)/6-311++G(d,p) method yields a  $C_{2v}$  stable conformation for **1**, a result that is in agreement with the B3LYP optimized geometry obtained using the same basis set, and with other theoretical reports,<sup>21</sup> the experimental <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C NMR spectra of Olah *et al.*<sup>9</sup> and with combined theoretical–experimental infrared studies<sup>14,16</sup> of the benzenium cation in the gas phase. Several theoretical and experimental geometrical parameters for the molecule are given in Table 1. Despite the comparison with solid phase data, the results of this work are in reasonable agreement with the crystallographic structure<sup>11</sup> for a benzenium salt at room temperature which provide a virtually planar geometry for the cation. They also lie within the range of values for other substituted benzenium cations reported by Reed *et al.*<sup>11</sup> The largest difference between bond distances is of *ca.* 0.09 Å for the C1–C2 bond which is nearly the same as the value 0.08 Å obtained from a B3LYP calculation. Such a discrepancy could be a consequence of the bulk and counterion effects in the experimental value not accounted for in these theoretical calculations.

Fig. 1 shows the energies of the saddle points and dissociation products relative to **1**, obtained from single point MRMP2 calculations at the optimized MCSCF geometry in each case. The PES of the benzenium cation shows the existence of a transition state (TS) for the intramolecular proton migration between neighboring C atoms: a  $\pi$  complex of  $C_s$  symmetry that connects two equivalent structures of **1** on the intrinsic reaction coordinate. This TS, **1-TS**, is such that the migrating H atom is located 1.30 Å above the C–C bond with a CHC angle of 66.57°. The calculated energy barrier of this process, 9.5 kcal mol<sup>−1</sup>, is in excellent agreement with the experimental value of 10 ± 1 kcal mol<sup>−1</sup> reported by Olah *et al.*<sup>7</sup> Another feature of the PES is the existence of a two-fold saddle of  $C_{6v}$  symmetry, **1-2S**, which is 50.1 kcal mol<sup>−1</sup> higher than the stable intermediate, with the migrating H atom at 1.01 Å from the ring plane of the C atoms; in this configuration, the H atoms covalently bonded to the C atoms have dihedral CCCH angles of 6.81° towards the migrating proton. There is also a planar TS, not included in Fig. 1, that corresponds to the rotation of the H<sub>2</sub> fragment of the methylene unit that passes through a barrier of 52.8 kcal mol<sup>−1</sup>.

**Table 1** Several MCSCF geometric parameters of **1**. Distances and angles are given in Å and °, respectively. Atoms labeled as in Scheme 1. Experimental values taken from ref. 11

	MCSCF	Experimental
C1–C2, C1–C6	1.473	1.381, 1.391
C1–Ha	1.096	—
C2–C3, C5–C6	1.366	1.345
C3–C4, C4–C5	1.409	1.391, 1.381
Ha–C1–Hb	102.62	106
C2–C1–C6	116.15	119.8
C3–C4–C5	123.10	119.8
C1–C2–C3–C4	0	1.3



**Fig. 1** MRMP2 energies (in kcal mol<sup>-1</sup>) at the MCSCF optimized geometries of relevant species involved on the PES of **1** (no zero-point correction added). Values are relative to **1** (total energy: -231.8689858764 a.u.). The molecular graphs are also shown. Those for **2** + H and **3** + H<sub>2</sub> refer to selected points along the corresponding profiles instead of the dissociation limits. The small black and light gray spheres denote bond and ring critical points of  $\rho(r)$ . The large spheres correspond to C (dark gray) and H (light gray) atoms.

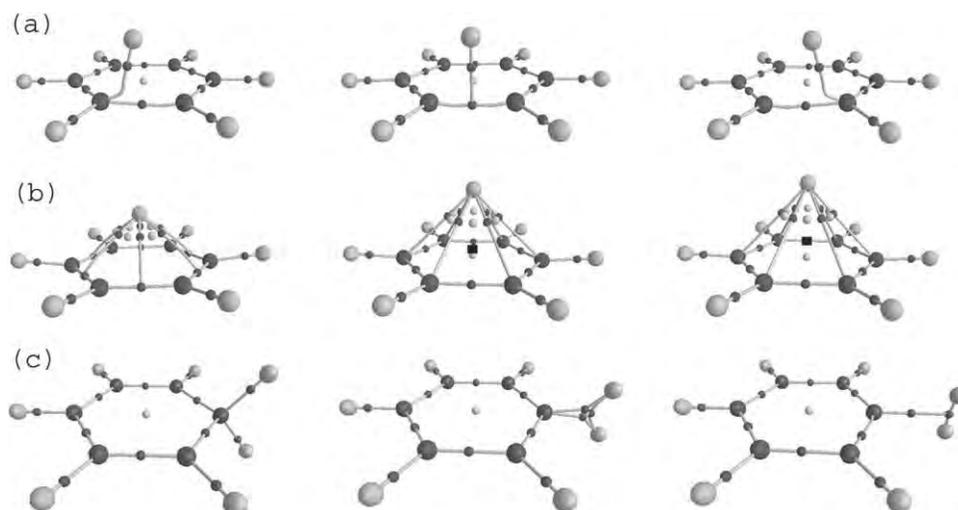
The dissociations (1) and (2) beginning from **1**, which were carried out constrained to  $C_s$  symmetry, take place without a transition state with heights of 80.3 and 72.4 kcal mol<sup>-1</sup>, to yield [C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>]<sup>+</sup>, **2**, and [C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>]<sup>+</sup>, **3**, respectively. This feature of the PES for process (2) is at variance with the report of del Río *et al.*<sup>20</sup> who found a TS at the MP2 level that lies 0.28 kcal mol<sup>-1</sup> lower in energy than the products (before accounting for the zero-point energy correction). Their result is probably a consequence of the known deficient behavior of the single reference method used in that report to account for the H<sub>2</sub> elimination. The lack of a TS for each of the dissociations (1) and (2) has to be contrasted with the assumed mechanism for the electrophilic aromatic substitution reaction of benzene, **4**, with an electrophile which involves a TS but for the release of a solvated proton; solvent effects play a major role in electrophilic substitution processes. The energy values reported in this work are near the experimental gas phase ones: 80.8 kcal mol<sup>-1</sup> for the **2** + H products;<sup>46</sup> and 68.8 and 65 kcal mol<sup>-1</sup> for H<sub>2</sub> elimination measured in separate studies.<sup>10,46</sup> It has to be mentioned that the  $C_s$  molecular structure of **2** obtained in this work has one significant imaginary frequency. Once the geometry is optimized from **2** without any symmetry constraint, a true minimum, **2'**, is obtained on this flat portion of the PES with an accompanying ring deformation but with a small energy change (further details are provided in the ESI†). Moreover, Bally *et al.*<sup>47</sup> have reported a degenerate ground state for this radical cation but constrained to a  $C_{2v}$  symmetry in a study of ring opening of the Dewar benzene cation.

It is worth mentioning that, even though **1-2S** is a feature of the PES, it does not participate in the dissociation mechanism. This conclusion is supported because this structure is not a TS and the H elimination from this arrangement along the  $C_6$  axis yields **2** + H as dissociation products, in some instances involving high energy structures along arbitrary trajectories that are not minimum energy paths.

### 3.2 Evolution of molecular structure

The QTAIM formalism<sup>28,48</sup> is used in this paper to characterize the changes that take place along the dissociation channels and intramolecular proton migration of **1**. A vast amount of literature has shown that the values of the electron density,  $\rho(r)$ , and related properties at the critical points of this scalar field are relevant descriptors for the characterization of the chemical bond.<sup>49</sup> Fields such as carbocation chemistry have been addressed,<sup>50-54</sup> as, for example, for the study of the chemical bonding in CH<sub>5</sub><sup>+</sup> and the 7-norbornyl cation. The QTAIM analysis of selected cycloaddition reactions using multiconfigurational methodologies has also been reported in the pioneering work of Gatti *et al.*<sup>55</sup> For example, in the case of the concerted synchronous approach of ethylene and butadiene, these authors trace the energy barrier to the destabilization of the C atoms at the TS relative to reactants. In the QTAIM, molecular structure is defined by the number and type of critical points of  $\rho(r)$ , and by the gradient paths connecting them. For a given nuclear arrangement, a stable structure is that for which a small displacement of the nuclei does not modify the molecular structure. On the contrary, whenever there is a sudden change in the number and type of critical points after a small perturbation, the structure is said to be unstable and corresponds to a catastrophe point in configuration space; within this approach, structural change occurs through catastrophe points.

The energetically stable cation **1**, has the stable structure shown in Fig. 1. There is one bond critical point (bcp) for each pair of neighbor atoms, except between the H atoms of the methylene functional group, and the corresponding bond path, defined as the pair of gradient trajectories that begin at the bcp and end up at the two bonded nuclei. A ring critical point (rcp) within the ring of C atoms is also present. The TS connecting two equivalent **1** intermediates is a structural catastrophe, Fig. 2(a), and the proton migration is said to occur by a conflict mechanism in which a C-H bond path suddenly switches from one C atom to the other after a small



**Fig. 2** Mechanism of transformation of **1**. (a) Conflict 1–2 migration. Bifurcations along: (b) a two-saddle dissociation and (c) H<sub>2</sub> elimination. The small black and light gray spheres denote bond and ring critical points of  $\rho(r)$ , respectively; the black square indicates the cage critical points in (b). The large spheres correspond to C (dark gray) and H (light gray) atoms.

perturbation. Notice that there are no two simultaneous C–H bond paths at the TS for this H atom; further discussion on the C1–Ha–C2 interactions in **1-TS** is given in section 3.3.

In the case of **1-2S**, Fig. 2(b), the proton on the C<sub>6</sub> axis shares a bond path and a bcp with each of the C atoms. The charge redistribution of this  $\pi$  complex is so large compared with the stable molecule **1** or with **4** that no rcp at the center of the benzenoid ring is observed. This behavior has also been reported<sup>56</sup> for complexes of **4** with alkaline earth cations. A difference between these complexes and **1** is that all of them are minima on the PES and that the benzenoid rcp persists for some of the weaker complexes. In the case of **1-2S**, a bifurcation catastrophe occurs for the  $\pi$  complex dissociation when the H atom is removed along the C<sub>6</sub> symmetry axis, Fig. 2(b), with the appearance of one ring and one cage (ccp) critical points for this  $\pi$  complex. Electron density profiles along the C<sub>6</sub> axis are provided in the ESI† for the molecular graphs of Fig. 2(b).

Considering the dissociation processes from **1**, elimination of H<sub>2</sub> also occurs *via* a bifurcation mechanism: in a first step, a C–Ha–Hb ring is formed when the C–Ha distance is 1.26 Å to immediately disappear by the annihilation of the rcp and two C–H bcps, Fig. 2(c); there is a bonding interaction between Ha and Hb that leads to the formation of a hydrogen molecule that is involved in a conflict mechanism for any displacement of the molecule that break the C<sub>2v</sub> symmetry. In contrast, process (1) occurs without any structural change, as can be observed in Fig. 1, where the C–H bond path of the leaving H atom persists but with a virtually zero value of  $\rho(r)$  at the C–H bcp for long internuclear separations.

### 3.3 Scalar fields and atomic properties

The properties of **1** are used in this paper as a first step towards the understanding of the general  $\sigma$ -complex. The electron density at the bond critical points,  $\rho_b$ , and the properties of the topological atoms are used to characterize the nature of the chemical bond of the benzenium cation on relevant

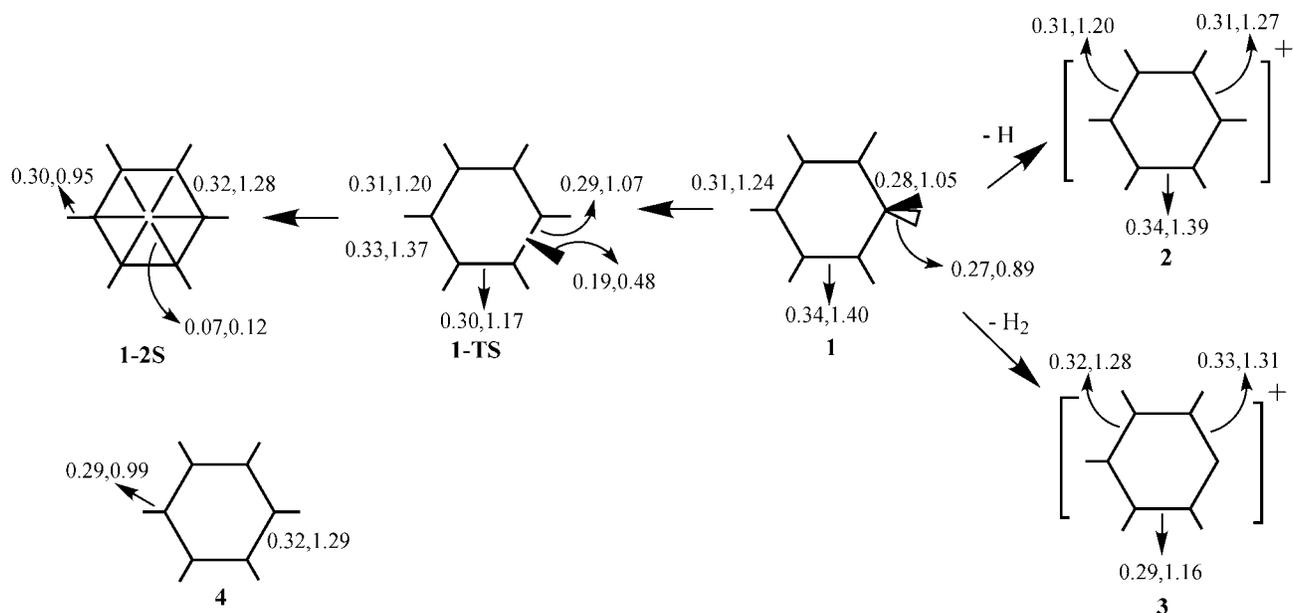
portions of the PES. In addition, electron delocalization between pairs of atoms, as accounted for by the delocalization of the Fermi hole density, is also discussed. Accordingly, the number of electrons shared between two atoms, A and B, in a molecule is defined by<sup>57</sup>

$$\delta(A, B) = -2 \sum_{ij} \eta_i^{1/2} \eta_j^{1/2} S_{ij}(A) S_{ij}(B), \quad (3)$$

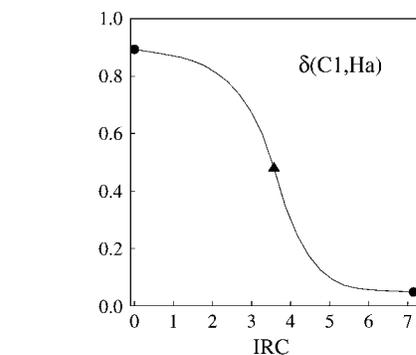
where  $\eta_i$  and  $\eta_j$  are the populations of natural orbitals  $i$  and  $j$ , and  $S_{ij}(A)$  and  $S_{ij}(B)$  are their overlap integrals on the basins of atoms A and B, respectively. The delocalization index has successfully been used before as a bond order measure in the case of polybenzenoid molecules.<sup>29,30,58</sup> In addition, Firme *et al.*<sup>59</sup> have related the delocalization index with other bond order measures for a wide range of compounds.

Fig. 3 shows the values of  $\rho_b$  and delocalization index for selected C–C bonds and for the bonds involving the migrating H atom of **1** and related species along the PES. These two properties are proportional to each other, as it has been found before for polybenzenoid molecules.<sup>29,30</sup> In the case of **1**, they indicate a large C–C bond order deviation with respect to **4**: the C2–C3 bond shows a greater olefinic character and the C1–C2 bond a decrease towards single bond. Moreover, both  $\rho_b$  and  $\delta(C1, Ha)$  are smaller than the corresponding values for a C–H bond of **4**.

It is interesting to analyze the evolution of  $\delta(C1, Ha)$  along the intrinsic reaction coordinate (IRC) for the intramolecular H migration from C1 to C2. Fig. 4 shows that the delocalization index between Ha and C1 exhibits a monotonically decreasing behavior from 0.89 to 0.04 in the process. Notice that, at the TS, Ha shares *ca.* 0.5 electrons with C1 and, for symmetry reasons, with C2, indicating a meaningful interaction with these two atoms. This description complements the information provided by the structural catastrophe shown in Fig. 2(a) which is related to the competition of the C atoms for Ha because of the role of the bond paths as preferred exchange channels, as discussed by Pendas *et al.*<sup>60</sup> in their generalization



**Fig. 3** Electron density at the bond critical points and delocalization indices, ( $\rho_b, \delta$ ), (in atomic units) of C–C bonded atoms and those involving the migrating H atom along the potential energy surface. The values for **4** are also given as a reference.



**Fig. 4** C1–Ha delocalization index along the IRC for the 1–2 intramolecular H migration. The left and right hand circles denote the values for **1** protonated on atoms C1 and C2, respectively. The triangle shows the C1–Ha value at the TS. The IRC is given in (uma)<sup>1/2</sup> bohr.

of the notion of a bond path to encompass the energetic characteristics of chemical interactions. Thus there is no conflict of this interpretation of the molecular graph of **1-TS** with the classical bonding pattern assigned to this structure.

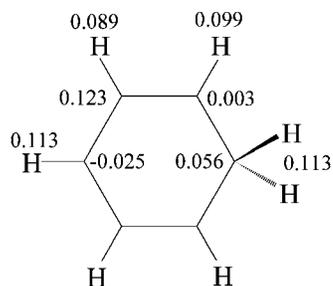
The charges of the topological atoms in **1**, Fig. 5, also reveal useful information concerning the electronic structure of the molecule. The ring of C atoms bears a net charge of *ca.* +0.3 *e*, most of it lying on atoms C3 and C5 and a slightly negative value of −0.025 *e* for C4. A small positive value of +0.019 *e* for this latter atom has been reported<sup>34</sup> before from a Hartree–Fock wave function. The relative values of the atomic charges obtained with the multiconfigurational wavefunctions should be contrasted with the usual assignment of C2 and C4 as carbocations using resonant Lewis structures, Fig. 6(a); instead, the H atoms hold significant positive charges. For comparison, Mulliken charges of +0.532 and +0.272 *e* for C2 and C4, respectively, apparently agree with the traditional

model. However, the Mulliken charge values of −1.282 and −0.494 *e* for C1 and C3, respectively, and a net charge of −0.934 *e* for the C ring are too negative for a positively charged species. Instead, the QTAIM analysis shows how the electron density of the C ring responds to the presence of the H<sup>+</sup> fragment by rearranging the electron density yielding a marginal negative contribution on C4 and a small positive charge for C2 (a small positive topological charge for a tricyclic carbocation has been reported before<sup>51</sup>). As the Lewis resonant structures of **1** are related to the  $\pi$  electron distribution, a partitioning of the topological atomic C populations into  $\sigma$  and  $\pi$  contributions is carried out. Following Gatti *et al.*,<sup>61</sup> in terms of natural orbitals for an atom A, they are given by:

$$P_{\alpha}(A) = \sum_{i \in \alpha} \eta_i S_{ii}(A), \quad \alpha = \sigma, \pi. \quad (4)$$

For the MCSCF electron density of **1**,  $P_{\sigma}(A)$  and  $P_{\pi}(A)$  are obtained from the doubly occupied and the active orbitals, respectively. The corresponding charges relative to **4** are given by  $\Delta q_{\alpha}(A) = -[P_{\alpha}(A) - P_{\alpha}^{\text{C}_6\text{H}_6}(\text{A})]$ . Table 2 shows the  $\sigma$  and  $\pi$  populations and relative charges for the non-equivalent C atoms in **1**. From these values it can be seen that the  $\sigma$  and  $\pi$  relative charges compensate each other to some extent for C1, C2 and C4. Note also that the largest positive  $\Delta q_{\pi}(\text{C})$  values correspond to atoms C2 and C4, in agreement with the Lewis model, and that those for C1 and C3 are roughly an order of magnitude smaller than the former. Hence, the topological atomic charges of Fig. 5 agree with the traditional model of Fig. 6(a).

Additional information is obtained from the  $\rho(r)$  envelopes shown in Fig. 6(b) in which a region enclosing a given C–C bcp graphically shows that this bond has a larger electron density, and hence a larger bond order, than a C–C bond in **4**. This indicates that the bonding pattern of **1** is disrupted for the C–C



**Fig. 5** Charges of the atoms in **1** (in atomic units). Reference values for **4**:  $q(\text{C}) = 0.016 e$ ,  $q(\text{H}) = -0.016 e$ .

bonds of the methylene functional group. These features of the electron density of **1** are summarized in Fig. 6(c) which arise naturally as an average of the resonant structures of the traditional model and provides physical grounds for the textbook representation of arenium cations. It is remarkable how the Lewis model is also able to graphically recover the information contained in  $\rho(r)$  and the electron delocalization between topological atoms given in Fig. 3.

Fig. 7 displays the evolution of  $\rho_b$  and its Laplacian at the C1–C2 bcp, the net charge of the leaving H atoms, and the number of electrons shared between the atoms C1 and C2 along the dissociation channels (1) and (2). From this figure, the most pronounced changes occur when the leaving H atoms are around 1.5 Å from C1 thus indicating an important electron density rearrangement on the molecular ring at this stage of dissociation. In addition, the atomic charges show that either a neutral H<sub>2</sub> molecule or an H atom are obtained upon dissociation, plus the corresponding cations **3** or **2**, respectively, in agreement with experimental information.<sup>10,46</sup> Even though  $\rho_b$  at the C1–C2 bond increases monotonically during dissociation, the other properties displayed provide further information on the evolution of this bond. For example,  $q(\text{H}_a)$  first increases and then decreases for both elimination processes and the Laplacian first becomes more negative and then increases only for elimination of H<sub>2</sub>; in this case, the greater charge concentration, indicated by  $\nabla^2\rho_b$ , takes place at *ca.* 1.5 Å. It is also interesting that when the H<sub>2</sub> molecule is formed at  $d_{\text{C1-H}_a} = 1.26$  Å,  $\nabla^2\rho_b$  is  $-0.37$  au for the newly formed bond and becomes more negative as the dissociation proceeds to eventually reach a value of  $-1.12$  au, characteristic for a covalent bond. Note also that on the limit

**Table 2** Populations ( $\sigma$  and  $\pi$ ) and relative charges for the non-equivalent C atoms in **1**. The values for **4** are  $P_\sigma(\text{C}) = 5.017$  and  $P_\pi(\text{C}) = 0.968$

A	$P_\sigma(\text{A})$	$P_\pi(\text{A})$	$\Delta q_\sigma(\text{A})/e$	$\Delta q_\pi(\text{A})/e$
C1	4.948	0.996	+0.069	-0.028
C2	5.240	0.756	-0.224	+0.212
C3	4.946	0.931	+0.070	+0.037
C4	5.350	0.674	-0.333	+0.293

of large C1–H<sub>a</sub> separations,  $\rho_b$  and  $\delta$  for the C1–C2 bond are larger for **3** than for **2**, although the corresponding Laplacian behaves differently, indicating a larger bond order for the product of H<sub>2</sub> dissociation. This is related to a shorter C1–C2 distance in the case of **3**.

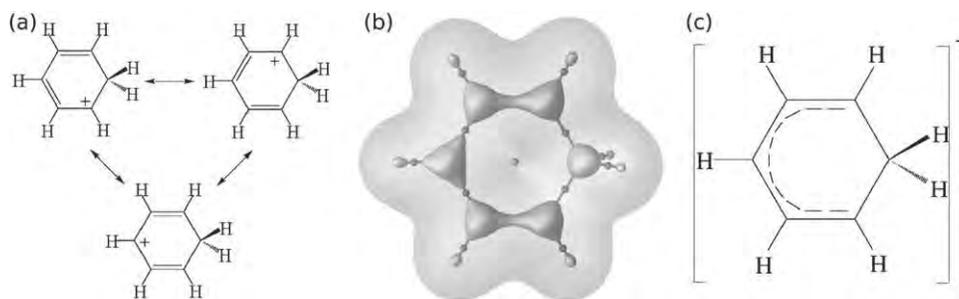
### 3.4 Aromaticity of the benzenium cation

The topological descriptors used here to characterize the electronic structure of **1** are useful in the quantification of aromaticity, a chemical notion of paramount importance. In particular, the delocalization index between the C atoms of polybenzenoid compounds has been used before to account for the electronic component of this phenomenon.<sup>29,30,62</sup> One possibility is to define an aromaticity index such that it has the values zero for cyclohexane and one for **4**.<sup>29,30</sup> However, using cyclohexane as one of the references represents a problem in this work because of the need to choose an active space for MCSCF methods. Nevertheless, a useful modification can be made from a comparison with the delocalization indices of **4** alone. The following index is used as a measure of aromaticity:

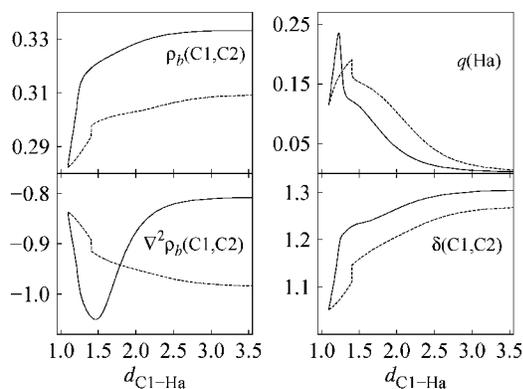
$$\theta' = \sqrt{\sum_{\text{A}} (\delta_{\text{A}} - \delta_0)^2}, \quad (5)$$

where  $\delta_0$  is the sum of electron delocalization indices of a C atom with all of the other C atoms in **4**, and  $\delta_{\text{A}}$ , the corresponding value for each carbon atom in a ring of an arbitrary aromatic molecule. Values of interest in this work are given in Table 3.

Two possible interpretations of  $\theta'$  are: (1) as a measure of the statistical deviation between the delocalization indices of C atoms in a given molecule and **4**, and (2) following Popelier in his paper about bcp space,<sup>63</sup> as a similarity measure defined in terms of the delocalization indices between the molecule of interest and **4**: the greater the value of  $\theta'$  the less aromatic the



**Fig. 6** (a) Lewis resonance structures of the benzenium cation. (b) Electron density envelopes for **1**:  $\rho(r) = 0.01$  and  $0.318$  a.u.; the latter corresponds to the value of  $\rho_b$  for a C–C bond of **4**; the rcp and bcps are shown as light and dark gray small spheres, respectively. (c) Bonding pattern of **1** obtained from the electron density: the dashed line represents a larger  $\pi$  contribution to the chemical bonding with respect to the C6–C1 and C1–C2 single bonds. Atoms labeled as in Scheme 1.



**Fig. 7** Evolution of topological descriptors along the H and H<sub>2</sub> elimination channels (dashed and solid lines, respectively): electron density and its Laplacian at the C1–C2 bcp, charge of the H leaving atom, and delocalization index between atoms C1 and C2;  $d_{\text{C1-Ha}}$  values are given in Å.

**Table 3** Aromaticity index,  $\theta'$ , of **1** and related species

Molecule	$\theta'$
<b>4</b>	0.00
<b>1</b>	0.53
<b>1-TS</b>	0.47
<b>1-2S</b>	0.08
<b>2</b>	0.20
<b>3</b>	0.31

molecule is. From Table 3,  $\theta' = 0.53$  means that **1** is the least aromatic of the systems studied in this work and is consistent with the bonding pattern shown in Fig. 6(c). Also from this table, upon release of H or H<sub>2</sub>, the molecule recovers electron delocalization on the ring although not enough to become as aromatic as **4**. These values are a consequence of the local behavior of the delocalization of the Fermi hole quantified here by the delocalization index, as illustrated in Fig. 3.

### 3.5 Indirect C–H coupling constants

The <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR chemical shifts and indirect C–H coupling constants,  $J_{\text{C-H}}$ , of **1** have been measured by Olah and coworkers in solution at temperatures as low as 133 K.<sup>7–9</sup> A difficulty in those studies originates from the small barrier for intramolecular proton migration. As a consequence, a dynamic equilibrium takes place that prevents a fine structure spectrum from being resolved. For this reason, only one C–H coupling constant,  $J_{\text{C-H}} = 26$  Hz, was observed and regarded as a static or equilibrium value resulting from non-equivalent contributions in the molecule. Using standard  $J_{\text{C-H}}$  values for aliphatic, olefinic and carbenium functional groups, an averaged estimate of 26 Hz was reported<sup>7</sup> that was in keeping with the value measured in that work.

Table 4 shows the  $J_{\text{C-H}}$  values computed in this contribution at the MCSCF level and their physical contributions. It can be seen that the Fermi contact (FC) term is the leading one in all cases. Only the value for the C1–Ha coupling is close to the one for a C–H bond in **4** and the others are larger. The application of Olah's averaged coupling constant formula to the MCSCF values of Table 4 yields a value of 30 Hz. These

**Table 4** MCSCF indirect coupling constants,  $J_{\text{C-H}}$  (in Hz), of **1**. The diamagnetic and paramagnetic spin orbit contributions (DSO and PSO), spin dipolar (SD) and Fermi contact term (FC) are also displayed. The value for **4** is  $J_{\text{C-H}} = 159$  Hz

	C1–Ha	C2–H2	C3–H3	C4–H4
DSO	0.8859	0.8048	0.7144	0.6745
PSO	0.8719	−0.0488	−0.9190	−1.2753
SD	−0.2000	0.1623	0.3846	0.4854
FC	144.1553	196.0308	194.8053	184.7982
$J_{\text{C-H}}$	145.7132	196.9492	194.9853	184.6828

results show that the theoretical calculation allows computation of individual  $J_{\text{C-H}}$  values and their physical contributions without the need of using general functional group values.

The dominance of the FC term in the  $J_{\text{C-H}}$  values has also been found for vicinal  $J_{\text{H-H}}$  of other aromatic and non aromatic compounds.<sup>64,65</sup> Moreover, in the case of vicinal H–H coupling constants, a relationship with the delocalization index between these atoms has been successfully proposed. The influence of electron delocalization on  $J_{\text{C-H}}$  is also observed in the present investigation from the  $\delta(\text{C}, \text{H})$  values for the C1–Ha, C2–H2, C3–H3 and C4–H4 interactions: 0.891, 0.954, 0.952 and 0.949, respectively. Therefore, a larger  $\delta(\text{C}, \text{H})$  implies a larger coupling constant. From the analysis of the previous subsections, electron delocalization, a property dependent on the pair density, is related to topological properties of the one-electron density. As a consequence, the coupling constant values show the influence of the electron density on this measurable property.

## 4. Conclusion

It is a common practice to interpret the observed chemical phenomena in terms of the electron distribution of the molecules involved, although such understanding is often of a qualitative nature because the electron density properties are frequently not available. The results discussed in this contribution comprise an effort towards the understanding of experimental structural, magnetic and energetic information for the benzenium cation using topological descriptors from the quantum theory of atoms in molecules. For example, the traditional Lewis model for this Wheland intermediate is recovered, the aromatic sextet of the molecule is disrupted so that the similarity with benzene is 0.53 in terms of the  $\theta'$  index, and the indirect C–H coupling constants, which are essentially recovered by the Fermi contact physical contribution, are a consequence of the electron delocalization. The discussion of the dissociation of the benzenium cation when the leaving group is either an H atom or a H<sub>2</sub> molecule becomes more complete when the evolution of the electron density is included in addition to the energetic analysis. For example, major changes occur to the electron distribution at the outset of H<sub>2</sub> formation.

The multiconfigurational methodology of this work should be extended to electrophilic aromatic substitution reactions and, combined with the analysis of the electron density, used to understand the electronic structure of other Wheland intermediates and the nature of their chemical transformation.

## Acknowledgements

Drs A. Cedillo, F. Colmenares, P. Guadarrama, B. Gómez-Zaleta, F. Cortés-Guzmán and T. Rocha-Rinza are acknowledged for their comments. We thank one of the referees for his/her useful suggestions. The authors thank DGSCA-UNAM for supercomputing resources, projects DGAPA-UNAM (IN101306) and CONACYT-México (50093Q) for financial support. M.G.-R. acknowledges CONACYT-México for financial support (scholarship 181763).

## References

- 1 L. Ebersson, M. P. Hartshorn, F. Radner and O. Persson, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1998, 59–70.
- 2 F. Fuster, A. Sevin and B. Silvi, *J. Phys. Chem. A*, 2000, **104**, 852–858.
- 3 S. R. Gwaltney, S. V. Rosokha, M. Head-Gordon and J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 3273–3283.
- 4 P. M. Esteves, J. W. D. Carneiro, S. P. Cardoso, A. G. H. Barbosa, K. K. Laali, G. Rasul, G. K. S. Prakash and G. A. Olah, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 4836–4849.
- 5 A. V. Sokolov, *Int. J. Quantum Chem.*, 2004, **100**, 1–12.
- 6 J. March and B. M. Smith, *Advanced Organic Chemistry*, 5th edn, Wiley Inter-Science, New York, 2001.
- 7 G. A. Olah, R. H. Schlosberg, R. D. Porter, Y. K. Mo, D. P. Kelly and G. D. Mateescu, *J. Am. Chem. Soc.*, 1972, **94**, 2034–2043.
- 8 G. A. Olah, R. J. Spear, G. Messina and P. W. Westerman, *J. Am. Chem. Soc.*, 1975, **97**, 4051–4055.
- 9 G. A. Olah, J. S. Staral, G. Asencio, G. Liang, D. A. Forsyth and G. D. Mateescu, *J. Am. Chem. Soc.*, 1978, **100**, 6299–6308.
- 10 D. H. Williams and G. Hvistendahl, *J. Am. Chem. Soc.*, 1974, **96**, 6755–6757.
- 11 C. A. Reed, K. C. Kim, E. S. Stoyanov, D. Stasko, F. S. Tham, L. J. Mueller and P. D. W. Boyd, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 1796–1804.
- 12 R. S. Mason, C. M. Williams and P. D. J. Anderson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1995, 1027–1027.
- 13 M. N. Glukhovtsev, A. Pross, A. Nicolaides and L. Radom, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1995, 2347–2347.
- 14 W. Jones, P. Boissel, B. Chiavarino, M. E. Crestoni, S. Fornarini, J. Lemaire and P. Maitre, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2003, **42**, 2057–2059.
- 15 D. Schroder, J. Loos, H. Schwarz, R. Thissen and O. Dutuit, *J. Phys. Chem. A*, 2004, **108**, 9931–9937.
- 16 G. E. Doublerly, A. M. Ricks, P. V. R. Schleyer and M. A. Duncan, *J. Phys. Chem. A*, 2008, **112**, 4869–4874.
- 17 W. J. Hehre and J. A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.*, 1972, **94**, 6901–6904.
- 18 S. T. Howard and K. Wozniak, *Chem. Phys. Lett.*, 1993, **212**, 1–4.
- 19 D. Z. Wang and A. Streitwieser, *Theor. Chem. Acc.*, 1999, **102**, 78.
- 20 E. del Río, R. Lopez and T. L. Sordo, *J. Phys. Chem. A*, 1997, **101**, 10090–10094.
- 21 C. F. Bernasconi, P. J. Wenzel and M. L. Ragains, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 4934–4944.
- 22 T. S. Zyubina, A. M. Mebel, M. Hayashi and S. H. Lin, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2008, **10**, 2321–2331.
- 23 S. Kolboe and S. Svelle, *J. Phys. Chem. A*, 2008, **112**, 6399–6400.
- 24 S. Kolboe, S. Svelle and B. Arstad, *J. Phys. Chem. A*, 2009, **113**, 917–923.
- 25 T. van Mourik, *J. Phys. Chem. A*, 2008, **112**, 11017–11020.
- 26 T. Schwabe and S. Grimme, *J. Phys. Chem. A*, 2009, **113**, 3005–3008.
- 27 J. Sancho-García, *Chem. Phys. Lett.*, 2009, **468**, 138–142.
- 28 R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules. A Quantum Theory*, Oxford University Press, New York, 1994.
- 29 C. F. Matta and J. Hernandez-Trujillo, *J. Phys. Chem. A*, 2003, **107**, 7496–7504.
- 30 C. F. Matta and J. Hernandez-Trujillo, *J. Phys. Chem. A*, 2005, **109**, 10798–10798.
- 31 P. Bultinck, *Faraday Discuss.*, 2007, **135**, 347–365.
- 32 A. Mohajeri and A. Ashrafi, *Chem. Phys. Lett.*, 2008, **458**, 378–383.
- 33 R. F. W. Bader and C. Chang, *J. Phys. Chem.*, 1989, **93**, 2946–2956.
- 34 R. F. W. Bader and C. Chang, *J. Phys. Chem.*, 1989, **93**, 5095–5107.
- 35 T. Helgaker, P. Jorgensen and J. Olsen, *Molecular Electronic-Structure Theory*, John Wiley & Sons, LTD., Chichester, UK, 2000.
- 36 T. Bally and G. N. Sastry, *J. Phys. Chem. A*, 1997, **101**, 7923–7925.
- 37 H. Nakano, *J. Chem. Phys.*, 1993, **99**, 7983–7992.
- 38 H. Nakano, *Chem. Phys. Lett.*, 1993, **207**, 372–378.
- 39 B. R. Brooks and H. F. Schaefer III, *J. Chem. Phys.*, 1979, **70**, 5092–5106.
- 40 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 and J. J. A. Montgomery, *J. Comput. Chem.*, 1993, **14**, 1347–1363.
- 41 O. Vahtras, H. Agren, P. Jorgensen, H. J. A. Jensen, S. B. Padjjaer and T. Helgaker, *J. Chem. Phys.*, 1992, **96**, 6120–6125.
- 42 Dalton, a Molecular Electronic Structure Program, Release 2.0, <http://www.kjemi.wio.no/software/dalton/dalton.html>, 2005.
- 43 T. A. Keith, AIMALL (version 08.11.06), <http://aim.tkgristmill.com>, 2008.
- 44 F. Biegler-König and J. Schönbohm, *J. Comput. Chem.*, 2002, **23**, 1489–1494.
- 45 The Open Source Software Project Based on IBM Visualization Data Explorer, <http://www.opendx.org>.
- 46 S. G. Lias, J. E. Bartmess, J. F. Liebman, J. L. Holmes, R. D. Levin and N. G. Mallard, *Gas-Phase Ion and Neutral Thermochemistry*, American Institute of Physics, 1988, vol. 17.
- 47 T. Bally, S. Matzinger and P. Bednarek, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 7828–7834.
- 48 *Atoms in Molecules: An Introduction*, ed. P. A. Popelier, Prentice Hall, Harlow, England, 2000.
- 49 *The Quantum Theory of Atoms in Molecules. From Solid State to DNA and Drug Design*, ed. C. F. Matta and R. J. Boyd, Wiley-VCH, Weinheim, 2007.
- 50 N. H. Werstiuk and H. M. Muchall, *J. Phys. Chem. A*, 2000, **104**, 2054–2060.
- 51 N. H. Werstiuk and Y.-G. Wang, *J. Phys. Chem. A*, 2001, **105**, 11515–11523.
- 52 N. B. Okulik, N. M. Peruchena and A. H. Jubert, *J. Phys. Chem. A*, 2006, **110**, 9974–9982.
- 53 N. H. Werstiuk, *J. Chem. Theory Comput.*, 2007, **3**, 2258–2258.
- 54 C. L. Firme, O. A. C. Antunes and P. M. Esteves, *J. Phys. Chem. A*, 2008, **112**, 3165–3171.
- 55 C. Gatti, M. Barzaghi, L. Bonati and D. Pitea, On the Chemical Nature of Transition States in Cycloaddition Reactions: A Charge Density Topological Approach, in *Quantum Chemistry: Basic Aspects, Actual Trends*, ed. R. Carbó, vol. 62, Elsevier, Amsterdam, 1989, pp. 401–427.
- 56 T. Rocha-Rinza and J. Hernandez-Trujillo, *Chem. Phys. Lett.*, 2006, **422**, 36–40.
- 57 Y. G. Wang and N. H. Werstiuk, *J. Comput. Chem.*, 2003, **24**, 379–385.
- 58 J. Poater, X. Fradera, M. Duran and S. M., *Chem.–Eur. J.*, 2003, **9**, 400–406.
- 59 C. L. Firme, O. A. C. Antunes and P. M. Esteves, *Chem. Phys. Lett.*, 2009, **468**, 129–133.
- 60 A. M. Pendás, E. Francisco, M. A. Blanco and C. Gatti, *Chem.–Eur. J.*, 2007, **13**, 9362–9371.
- 61 C. Gatti, A. Ponti, A. Gamba and G. Pagani, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **114**, 8634–8644.
- 62 J. Poater, X. Fradera, M. Duran and M. Sola, *Chem.–Eur. J.*, 2003, **9**, 1113–1122.
- 63 P. L. A. Popelier, *J. Phys. Chem. A*, 1999, **103**, 2883–2890.
- 64 C. F. Matta, J. Hernandez-Trujillo and R. F. W. Bader, *J. Phys. Chem. A*, 2002, **106**, 7369–7375.
- 65 E. Sanchez-Mendoza, J. Hernandez-Trujillo and F. del Rio-Portilla, *J. Phys. Chem. A*, 2007, **111**, 8264–8270.

---

## Bibliografía

- [1] L. Ebersson, M. P. Hartshorn, F. Radner, and O. Persson. Radical cation mechanism of aromatic halogenation by halogens or iodine chloride in 1,1,1,3,3,3-hexafluoropropan-2-ol. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, (1):59–70, 1998.
- [2] F. Fuster, A. Sevin, and B. Silvi. Topological analysis of the electron localization function (elf) applied to the electrophilic aromatic substitution. *J. Phys. Chem. A*, 104(4):852–858, 2000.
- [3] S. R. Gwaltney, S. V. Rosokha, M. Head-Gordon, and J. K. Kochi. Charge-transfer mechanism for electrophilic aromatic nitration and nitrosation via the convergence of (ab initio) molecular-orbital and marcus-hush theories with experiments. *J. Am. Chem. Soc.*, 125(11):3273–3283, 2003.
- [4] P. M. Esteves, J. W. D. Carneiro, S. P. Cardoso, A. G. H. Barbosa, K. K. Laali, G. Rasul, G. K. S. Prakash, and G. A. Olah. Unified mechanistic concept of electrophilic aromatic nitration: Convergence of computational results and experimental data. *J. Am. Chem. Soc.*, 125(16):4836–4849, 2003.
- [5] A. V. Sokolov. New aspects of electrophilic aromatic substitution mechanism: Computational model of nitration reaction. *Int. J. Quantum Chem.*, 100(1):1–12, 2004.
- [6] J. March and B. M. Smith. *Advanced Organic Chemistry*. Wiley Inter-Science, New York, 5th edition, 2001.
- [7] G. A. Olah, R. H. Schlosberg, R. D. Porter, Y. K. Mo, D. P. Kelly, and G. D. Mateescu. Stable carbocations. cxxiv. benzenium ion and monoalkylbenzenium ions. *J. Am. Chem. Soc.*, 94(6):2034–2043, 1972.
- [8] G. A. Olah, R. J. Spear, G. Messina, and P. W. Westerman. Stable carbocations. clxx. ethylbenzenium ions and the heptaethylbenzenium ion. *J. Am. Chem. Soc.*, 97(14):4051–4055, 1975.
- [9] G. A. Olah, J. S. Staral, G. Asencio, G. Liang, D. A. Forsyth, and G. D. Mateescu. Stable carbocations. 215. Carbon-13 nuclear magnetic resonance spectroscopic study of the ben-

- 
- zenium, naphthalenium, and anthracenium ions. *J. Am. Chem. Soc.*, 100(20):6299–6308, 1978.
- [10] W. C. Ermler, R. S. Mulliken, and E. Clementi. Ab initio scf computations on benzene and the benzenium ion using a large contracted gaussian basis set. *J. Am. Chem. Soc.*, 98(2):388–394, 1976.
- [11] H-J. Kohler and H. Lischka. Theoretical investigations on carbocations. structure and stability of  $C_3H_5^+$ ,  $C_4H_9^+$  (2-butyl cation),  $C_5H_5^+$ ,  $C_6H_7^+$  (protonated benzene), and  $C_7H_{11}^+$  (2-norbornyl cation). *J. Am. Chem. Soc.*, 101(13):3479–3486, 1979.
- [12] T. Sordo and J. Beltrán. A theoretical study of benzene protonation. *J.S.C. Perkin II*, pages 1486–1489, 1979.
- [13] D. Lenoir. The electrophilic substitution of arenes: Is the  $\pi$  complex a key intermediate and what is its nature? *Angew. Chem. Int. Ed.*, 42(8):854–857, 2003.
- [14] R. S. Mason, C. M. Williams, and P. D. J. Anderson. The face-centered pi-complex isomer of the benzenium ion is probably the most stable form in the gas-phase - experimental-evidence. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (10):1027–1028, 1995.
- [15] W. Jones, P. Boissel, B. Chiavarino, M. E. Crestoni, S. Fornarini, J. Lemaire, and P. Maitre. Infrared fingerprint of protonated benzene in the gas phase. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 42(18):2057–2059, 2003.
- [16] M. N. Glukhovtsev, A. Pross, A. Nicolaidis, and L. Radom. Is the most stable gas-phase isomer of the benzenium cation a face-protonated pi-complex. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (22):2347–2348, 1995.
- [17] D. Schroder, J. Loos, H. Schwarz, R. Thissen, and O. Dutuit. Protonated benzene: A case for structural memory effects? *J. Phys. Chem. A*, 108(45):9931–9937, 2004.
- [18] O. Dopfer, N. Solcá, J. Lemaire, P. Maitre, M-E Crestoni, and Fornarini S. Protonation sites of isolated fluorobenzene revealed by ir spectroscopy in the fingerprint range. *J. Phys. Chem. A*, 109(35):7881–7887, 2005.

- 
- [19] W. J. Hehre and J. A. Pople. Molecular orbital theory of the electronic structure of organic compounds. xv. Protonation of benzene. *J. Am. Chem. Soc.*, 94(20):6901–6904, 1972.
- [20] J.C. Sancho-García. A comparative study of modern and robust computational methods applied to [pi]-complexes of moderate size: The case of the ethene/benzenium ion complex. *Chem. Phys. Lett.*, 468(4-6):138 – 142, 2009.
- [21] T. S. Zyubina, A. M. Mebel, M. Hayashi, and S. H. Lin. Theoretical study of multiphoton ionization of cyclohexadienes and unimolecular decomposition of their mono- and dication. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 10(17):2321–2331, 2008.
- [22] S. T. Howard and K. Wozniak. The effect of electron correlation on the structure and properties of the benzenium ion. *Chem. Phys. Lett.*, 212(1-2):1–4, 1993.
- [23] E. del Rio, R. Lopez, and T. L. Sordo. A theoretical study of the h-2 elimination from c6h7+: An example of the role of back-donation in carbocation chemistry. *J. Phys. Chem. A*, 101(51):10090–10094, 1997.
- [24] G. E. Douberly, A. M. Ricks, P. V. R. Schleyer, and M. A. Duncan. Infrared spectroscopy of gas phase benzenium ions: Protonated benzene and protonated toluene, from 750 to 3400 cm(-1). *J. Phys. Chem. A*, 112(22):4869–4874, 2008.
- [25] H. Wincel, R. H. Fokkens, and Nibbering N. M. M. Site of protonation of benzonitrile hydrogen interchange in the protonated species. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, 1:225–232, 1990.
- [26] D. Z. Wang and A. Streitwieser. An ab initio study of electrophilic aromatic substitution. *Theor. Chem. Acc.*, 102(1-6):78–86, 1999.
- [27] C. F. Bernasconi, P. J. Wenzel, and M. L. Ragains. Proton transfers in aromatic and antiaromatic systems. How aromatic or antiaromatic is the transition state? An ab initio study. *J. Am. Chem. Soc.*, 130(14):4934–4944, 2008.
- [28] Stein Kolboe and Stian Svelle. Does an ethene/benzenium ion complex exist? A discrepancy between B3LYP and MP2 predictions. *J. Phys. Chem. A*, 112(29):6399–6400, 2008.

- 
- [29] Stein Kolboe, Stian Svelle, and Bjørnar Arstad. Theoretical study of ethylbenzenium ions: The mechanism for splitting off ethene, and the formation of a complex of ethene and the benzenium ion. *J. Phys. Chem. A*, 113(5):917–923, 2009.
- [30] Tanja van Mourik. Basis set superposition error effects cause the apparent nonexistence of the ethene/benzenium ion complex on the MP2 potential energy surface. *J. Phys. Chem. A*, 112(44):11017–11020, 2008.
- [31] Tobias Schwabe and Stefan Grimme. Benzenium;ethene complex: A fundamental problem for standard second-order moller-pleeset theory. *J. Phys. Chem. A*, 113(13):3005–3008, 2009.
- [32] C. A. Reed, K. C. Kim, E. S. Stoyanov, D. Stasko, F. S. Tham, L. J. Mueller, and P. D. W. Boyd. Isolating benzenium ion salts. *J. Am. Chem. Soc.*, 125(7):1796–1804, 2003.
- [33] S. G. Lias, J. E. Bartmess, J. F. Liebman, J. L. Holmes, R. D. Levin, and N. G. Mallard. *Gas-Phase Ion and Neutral Thermochemistry*, volume 17 of *J. Phys. Chem. Ref. Data*. American Institute of Physics, 1988.
- [34] Dudley H. Williams and Georg Hvistendahl. Kinetic energy release as a mechanistic probe. role of orbital symmetry. *J. Am. Chem. Soc.*, 96(21):6755–6757, 1974.
- [35] C. F. Matta and R. J. Boyd, editors. *The Quantum Theory of Atoms in Molecules. From Solid State to DNA and Drug Design*. Wiley-VCH, Weinheim, 2007.
- [36] T Nakajima. Bond distortions in nonalternant hydrocarbons. *Pure Appl. Chem.*, 28(2-3):219–238, 1971.
- [37] C. F. Matta and J. Hernandez-Trujillo. Bonding in polycyclic aromatic hydrocarbons in terms of the electron density and of electron delocalization. *J. Phys. Chem. A*, 107(38):7496–7504, 2003.
- [38] C. F. Matta and J. Hernandez-Trujillo. Bonding in polycyclic aromatic hydrocarbons in terms of the electron density and of electron delocalization. (vol 107, pg 7496, 2003). *J. Phys. Chem. A*, 109(47):10798–10798, 2005.
- [39] P. Bultinck. Critical analysis of the local aromaticity concept in polyaromatic hydrocarbons. *Faraday Discuss.*, 135:347–365, 2007.

- 
- [40] A. Mohajeri and A. Ashrafi. Aromaticity in terms of ring critical point properties. *Chem. Phys. Lett.*, 458(4-6):378–383, 2008.
- [41] T. M. Krygowski, M. K. Cyranski, Z. Czarnocki, G. Hafelingerb, and A. R. Katritzky. Aromaticity: a theoretical concept of immense practical importance. *Tetrahedron*, 56:1783–1796, 2000.
- [42] P. v. R. Schleyer, C. C. Maerker, A. Dransfeld, H. Jiao, and N. J. R. v. E. Hommes. Nucleus-independent chemical shifts: A simple and efficient aromaticity probe. *J. Am. Chem. Soc.*, 118(26):6317–6318, 1996.
- [43] J. Kruszewski and T. M. Krygowski. Definition of aromaticity basing on the harmonic oscillator model. *Tetrahedron Letters*, 13(36):3839 – 3842, 1972.
- [44] E. Clar. *The Aromatic Sextet*. John Wiley and Sons Ltd., London, 1972.
- [45] T. Helgaker, P. Jorgensen, and J. Olsen. *Molecular Electronic-Structure Theory*. John Wiley & Sons, LTD, Chichester, U. K., 2000.
- [46] Thomas Bally and G. Narahari Sastry. Incorrect dissociation behavior of radical ions in density functional calculations. *J. Phys. Chem. A*, 101(43):7923–7925, 1997.
- [47] M. W. Schmidt and M. S. Gordon. The construction and interpretation of MCSCF wavefunctions. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 49:233–66, 1998.
- [48] A. J. Cohen and N. C. Handy. Dynamic correlation. *Mol. Phys.*, 99(7):607–615, 2001.
- [49] R. McWeeny. *Methods of Molecular Quantum Mechanics*. Academic Press, New York, 1992.
- [50] B. R. Brooks and H. F. Schaefer III. The graphical unitary group approach to the electron correlation problem. methods and preliminary applications. *J. Chem Phys.*, 70(11):5092–5106, 1979.
- [51] A. Szabo and N. S. Ostlund. *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*. Dover, New York, 1996.
- [52] K. Andersson, P-A Malmqvist, and Roos B. O. Second-order perturbation theory with a complete active space self-consistent field reference function. *J. Chem. Phys.*, 96(2):1218–1228, 1992.

- 
- [53] K. Hirao. Multireference moller-plesset perturbation theory for high-spin open-shell systems. *Chem. Phys. Lett.*, 196(5):397–403, 1989.
- [54] K. Hirao. Multireference moller-plesset method. *Chem. Phys. Lett.*, 190(3,4):374–380, 1992.
- [55] K. Hirao. State-specific multireference moller-plesset perturbation treatment for singlet and triplet excited states, ionized states and electron attached states of H<sub>2</sub>O. *Chem. Phys. Lett.*, 201(1,2,3,4):59–66, 1989.
- [56] H. Nakano. Quasidegenerate perturbation theory with multiconfigurational self-consistent-field reference functions. *J. Chem. Phys.*, 99(10):7983–7992, 1993.
- [57] H. Nakano. MCSCF reference quasidegenerate perturbation theory with Epstein–Nesbet partitioning. *Chem. Phys. Lett.*, 207(4-6):372–378, 1993.
- [58] O. Vahtras, H. Agren, P. Jorgensen, H. J. A Jensen, S. B. Padkjaer, and T. Helgaker. Indirect nuclear spin–spin coupling constants from multiconfiguration linear response theory. *J. Chem. Phys.*, 96(8):6120–6125, 1992.
- [59] N.F. Ramsey. Electron coupled interactions between nuclear spins in molecules. *Phys. Rev.*, 91(2):303–307, 1953.
- [60] Sychrovsky V., J. Gräfenstein, and Cremer D. Nuclear magnetic resonance spinspin coupling constants from coupled perturbed density functional theory. *J. Chem. Phys.*, 113(21):3530–3547, 2000.
- [61] T. Helgaker, M. Watson, and Handy N. C. Analytical calculation of nuclear magnetic resonance indirect spinspin coupling constants at the generalized gradient approximation and hybrid levels of density-functional theory. *J. Chem. Phys.*, 113(21):9402–9409, 2000.
- [62] J. Autschbach and Ziegler T. Nuclear spin spin coupling constants from regular approximate relativistic density functional calculations. ii. Spinorbit coupling effects and anisotropies. *J. Chem. Phys.*, 113(21):9410–9418, 2000.
- [63] W. Kutzelnigg. Origin and meaning of the Fermi contact interaction. *Theor Chim. Acta*, 73:173–200, 1988.

- 
- [64] J. D. Jackson. *Classical Electrodynamics*. John Wiley and Sons Ltd., London, 1998.
- [65] P. Jorgensen and Jensen H. J. A. Linear response calculations for large scale multiconfiguration self-consistent field wave functions. *J. Chem. Phys.*, 89(6):3654–3661, 1988.
- [66] J. Olsen, D. L. Yeager, and P. Jorgensen. Triplet excitation properties in large scale multiconfiguration linear response calculations. *J. Chem. Phys.*, 91(1):381–388, 1989.
- [67] O. Vahtras, H. Agren, P. Jorgensen, H. J. A Jensen, T. Helgaker, and J. Olsen. Spin-orbit coupling constants in a multiconfigurational linear response approach. *J. Chem. Phys.*, 96(3):2118–2126, 1992.
- [68] R. F. W. Bader. *Atoms in Molecules. A Quantum Theory*. International Series of Monographs. Oxford University Press, New York, 1994.
- [69] P. A. Popelier, editor. *Atoms in Molecules: An Introduction*. Prentice Hall, Harlow, England, 2000.
- [70] L. Perko. *Differential Equations and Dynamical Systems*. Springer Verlag, New York, 2001.
- [71] R. Thom. *Structural Stability and Morphogenesis: An Outline of a General Theory of Models*. The Benjamin Cummings Publishing Company, Inc., Massachusetts, 1975.
- [72] T. Poston and I. Stewart. *Catastrophe Theory and its applications*. Dover, New York, 1996.
- [73] R. Pérez-Pazcual. *Notas del curso de mecánica clásica del posgrado en ciencias químicas*. Instituto de Física Universidad Nacional Autónoma de México., México D. F., 2004.
- [74] A. Martín-Pendás. *Análisis de la densidad electrónica*. Universidad de Oviedo, España, 2000.
- [75] J. E. Marsden and J. A. Tromba. *Cálculo Vectorial*. Addison-Wesley Iberoamericana, New York, 1991.
- [76] C. P. Ruiz. *Álgebra lineal*. McGraw-Hill, México, 1991.
- [77] G. McCarty. *Topology: An introduction with Applications to Topological Groups*. Dover Publications Inc., New York, 1967.

- 
- [78] A. N. Kolmogorov and Fomin S.V., editors. *Introductory real analysis*. Dover, New York, 1970.
- [79] J. Palis and S. Smale. Structural stability theorems. *Proc. AMS Symp. in Pure Math.*, 14:223–231, 1970.
- [80] Y. G. Wang and N. H. Werstiuk. A practical and efficient method to calculate aim localization and delocalization indices at post-hf levels of theory. *J. Comput. Chem.*, 24(3):379–385, 2003.
- [81] C. F. Matta, J. Hernandez-Trujillo, and R. F. W. Bader. Proton spin-spin coupling and electron delocalization. *J. Phys. Chem. A*, 106(32):7369–7375, 2002.
- [82] Ernesto Sanchez-Mendoza, Jesus Hernandez-Trujillo, and Federico del Rio-Portilla. Experimental and theoretical analysis of vicinal and long-range proton-proton coupling constants for anthracene derivatives. *J. Phys. Chem. A*, 111(33):8264–8270, 2007.
- [83] M. W. Schmidt, K. K. Baldrige, 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, and Jr. J. A. Montgomery. General atomic and molecular electronic structure system. *J. Comput. Chem.*, 14(11):1347–1363, 1993.
- [84] F. Biegler-König and J. Schönbohm. Update of the AIM2000-program for atoms in molecules. *J. Comput. Chem.*, 23(15):1489–1494, 2002.
- [85] T. A. Keith. AIMall, (version 08.11.06), <http://aim.tkgristmill.com>, 2008.
- [86] Dalton, a molecular electronic structure program, release 2.0, <http://www.kjemi.wio.no/software/dalton/dalton.html>, 2005.
- [87] R. Chavez-Calvillo, J. Hernández-Trujillo, and F. Cortés-Guzmán. <http://depa.fquim.unam.mx/jesusht/viewdens.htm>.
- [88] The Open Source Software Project Based on IBM Visualization Data Explorer, <http://www.opendx.org>.
- [89] Molekel 5.2.0.5, Swiss National Supercomputing Centre, Manno, Switzerland.

- 
- [90] D. Moran, A.C. Simmonett, F.E. 3rd Leach, W.D. Allen, P.V. Schleyer, and Schaefer H.F. 3rd. Popular theoretical methods predict benzene and arenes to be nonplanar. *J. Am. Chem. Soc.*, 128(29):9342–9343, 2006.
- [91] Nick H. Werstiuk and Heidi M. Muchall. The structure of the 2-norbornyl cation; the  $\text{XO}_3\text{CO}$ -complex and beyond. *J. Phys. Chem. A*, 104(10):2054–2060, 2000.
- [92] Nick Henry Werstiuk and Yi-Gui Wang. An atoms in molecules and electron localization function computational study on the molecular structure of the 6-tricyclo[3.2.1.0<sub>2,4</sub>]octyl cation. *J. Phys. Chem. A*, 105(51):11515–11523, 2001.
- [93] Nora B. Okulik, Nelida M. Peruchena, and Alicia H. Jubert. Three-center;two-electron and four-center;four-electron bonds. a study by electron charge density over the structure of methonium cations. *J. Phys. Chem. A*, 110(32):9974–9982, 2006.
- [94] Nick H. Werstiuk. 7-norbornyl cation fact or fiction? A QTAIM-DI-VISAB computational study. *J. Chem. Theor. Comput.*, 3(6):2258–2267, 2007.
- [95] Caio L. Firme, O. A. C. Antunes, and Pierre M. Esteves. Electronic nature of carbonium ions and their silicon analogues. *J. Phys. Chem. A*, 112(14):3165–3171, 2008.
- [96] C. Gatti, M. Barzaghi, L. Bonati, and D. Pitea. *On the Chemical Nature of Transition States in Cycloaddition Reactions: A Charge Density Topological Approach*, Editor: Carbó, R., volume 62 of *Studies in Physical and Theoretical Chemistry*, chapter Quantum Chemistry: Basic Aspects, Actual Trends, pages 401–427. Elsevier, Amsterdam, 1989.
- [97] T. Rocha-Rinza and J. Hernandez-Trujillo. The nature of benzene-cation interactions from the topology of the electron distribution. *Chem. Phys. Lett.*, 422(1-3):36–40, 2006.
- [98] A. M. Pendás, E. Francisco, M. A. Blanco, and C. Gatti. Bond paths as privileged exchange channels. *Chem. Eur. J.*, 13:9362–9371, 2007.
- [99] R. F. W. Bader and C. Chang. Properties of atoms in molecules: energetics of electrophilic aromatic substitution. *J. Phys. Chem.*, 93(13):5095–5107, 1989.

- 
- [100] C. Gatti, Alessandro Ponti, Aldo Gamba, and Giorgio Pagani. Nitrations and their precursors: charge density rearrangements and  $^{15}\text{N}$  NMR chemical shift changes. *J. Am. Chem. Soc.*, 114:8631–8644, 1992.
- [101] J Poater, X. Fradera, M. Duran, and M. Sola. An insight into the local aromaticities of polycyclic aromatic hydrocarbons and fullerenes. *Chem. Eur. J.*, 9(5):1113–1122, 2003.
- [102] P. L. A. Popelier. Quantum molecular similarity. 1. BCP space. *J. Phys. Chem. A*, 103(15):2883–2890, 1999.
- [103] R. F. W. Bader and C. Chang. Properties of atoms in molecules: electrophilic aromatic substitution. *J. Phys. Chem.*, 93(8):2946–2956, 1989.
- [104] M Garcia-Revilla and J. Hernandez-Trujillo. Energetic and electron density analysis of hydrogen dissociation of protonated benzene. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 11:8425–8432, 2009.
- [105] P. Politzer. *Chemical Applications of Atomic and Molecular Electrostatic Potentials*. Plenum Press, New York, 1981.
- [106] M. Kotani, A. Ameniya, E. Ishiguro, and T. Kimura. *Tables of molecular integrals*. Number Tokyo. 1955.
- [107] E. Pauncz. *Spin Eigenfunctions: Construction and Use*. Plenum, New York, 1979.
- [108] P. O. Lodwin. Quantum theory of many-particle systems. i. Physical interpretations by means of density matrices, natural spin-orbitals, and convergence problems in the method of configurational interaction. *Phys. Rev.*, 97:1474, 1955.
- [109] J. Paldus. Group theoretical approach to the configuration interaction and perturbation theory calculations for atomic and molecular systems. *J. Chem. Phys.*, 61(12):5321–5330, 1974.
- [110] The National Institute of Standards and Technology (NIST), Chemical Science and Technology Laboratory. <http://webbook.nist.gov/chemistry/>.