



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

Funcionales PNOF y su aplicación a la
predicción de diferencias de energía Singulete
y Triplete en carbenos

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

QUÍMICA

P R E S E N T A

LIZETH FRANCO NOLASCO

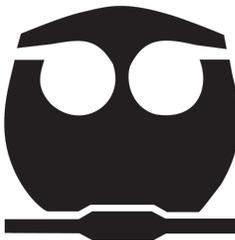
TUTOR

DR. JORGE MARTÍN DEL CAMPO RAMÍREZ

SUPERVISOR TÉCNICO

M. EN C. JUAN FELIPE HUAN LEW YEE

CIUDAD UNIVERSITARIA, CDMX, 2023





Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO

PRESIDENTE: Dr. Fernando Colmenares Landín

VOCAL: Dr. Luis Emilio Orgaz Baqué

SECRETARIO: Dr. Jorge Martín del Campo Ramírez

1er SUPLENTE: Dra. Martha Magdalena Flores Leonar

2do SUPLENTE: Dr. José Eduardo Barrios Vargas

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA

Departamento de Física y Química Teórica, Facultad de Química, UNAM

ASESOR DEL TEMA



Dr. Jorge Martín del Campo Ramírez

SUPERVISOR TÉCNICO



M. en C. Juan Felipe Huan Lew Yee

SUSTENTANTE



Lizeth Franco Nolasco

Agradecimientos

Al CONACyT por el financiamiento a través del proyecto CB-2016-282791

Al proyecto LANCAD-UNAM-DGTIC-270 por los recursos de cómputo de Miztli.

Al programa PAPIIT por el apoyo a través del proyecto IN-201822.

Al Dr. Jorge por su mentoría y por todas las oportunidades que me ha dado a lo largo de más de un año. Agradezco extensamente sus consejos y admiro su paciencia y disposición.

Al M. en C. Felipe por atender todas mis preguntas con paciencia y dedicación, quien también se convirtió en un mentor admirable para mí.

A los miembros del jurado por sus valiosas sugerencias que mejoraron la calidad de este trabajo.

A mi madre por su apoyo incondicional y por todos sus esfuerzos que me permitieron llegar hasta la finalización de este trabajo.

A nuestro amigo Antonio por su constante apoyo durante todos estos años.

A mi abuela, mis tíos y mis primos.

A mis colegas del megacubo y a Dulce por su compañerismo académico y de la vida en general.

A mis amigas Nata, Blanca, Suri, Amay, Montse, Rubí, Alina, Damaris y Dani, que me acompañaron durante mis estudios.

A mis amigas y compañeras de la facultad, Liz, Tati, Itzel, Tamara, Samara y Pato, que sin ellas la licenciatura no habría sido igual de genial.

Los resultados que se presentan en este trabajo contribuyeron a la realización del artículo titulado «*Correlation balance for describing carbenes: An NOF study*», publicado en la revista *AIP Advances*.

Resumen

En este trabajo se presenta la evaluación y comparación del desempeño de los funcionales de orbitales naturales de Piris (PNOF, por sus siglas en inglés) más recientes llamados PNOF7, NOF-MP2 y GNOF en la predicción de las diferencias de energía adiabáticas de los estados singlete y triplete de una serie de carbenos simples con las fórmulas HCX y XCX ($X = \text{F, Cl, Br, CN, Li, CH}_3, \text{SiH}_3$), empleando el *software* de código interno llamado *PyNOF*. Estas diferencias de energía son comparadas con aquellas calculadas con métodos coupled cluster y valores experimentales cuando están disponibles. Se encontró que los métodos que incorporan la correlación dinámica tienen mejor desempeño prediciendo el signo y el valor de la diferencia de energía con exactitud, con GNOF mostrando resultados tan buenos como aquellos de NOF-MP2, y que a pesar de que PNOF7 logra predecir la tendencia del efecto de los sustituyentes como estos dos métodos, no logra describir a este tipo de carbenos pues en casi todos los casos predice un signo positivo. Por lo tanto, es necesario un buen manejo del balance de la correlación estática y dinámica para predecir correctamente la diferencia de energía de estos sistemas. Además, se ha mostrado que GNOF es un funcional prometedor para el estudio de la reactividad química de los carbenos que es importante, por ejemplo, para la elucidación de mecanismos de reacción,¹⁻³ aumentar la estabilidad de materiales con posibles aplicaciones en baterías,⁴⁻⁶ y la búsqueda de nuevos catalizadores más robustos.⁷⁻⁹

Abstract

In this work, it is presented the evaluation and comparison of the performance of the most recent Piris natural orbital functionals (PNOF) designated PNOF7, NOF-MP2 and GNOF in the prediction of the adiabatic singlet-triplet energy gap of a set of simple carbenes having the formula HCX or XCX (X = F, Cl, Br, CN, Li, CH₃, SiH₃) using a *in-house* code, namely *PyNOF*. These gaps are compared with those computed by coupled-cluster methods and experimental values when available. It was found that methods that incorporate dynamic correlation have better performance predicting the gap sign and accuracy values, with GNOF showing results as good as those of NOF-MP2, and despite the fact that PNOF7 is capable of predicting the tendency of substituent effects, it fails to describe this type of carbenes, since in almost all cases predicts a positive sign. Therefore, it is necessary to handle the balance of static and dynamic correlation to correctly predict singlet-triplet energy gaps of these systems. Furthermore, it has been shown that GNOF is a promising functional for the study of chemical reactivity of carbenes, which is important, for example, for the elucidation of reaction mechanisms,¹⁻³ increasing the stability of materials with potential applications in batteries⁴⁻⁶ and the research of new robust catalysts.⁷⁻⁹

Índice general

Agradecimientos	III
	IV
Resumen	V
Abstract	VI
1. Introducción	1
2. Motivación	5
3. Marco Teórico	6
3.1. Matrices de la Densidad Reducida	6
3.2. Funcionales de Orbitales Naturales de Piris	8
3.3. Esquema de emparejamiento de electrones	10
3.4. Funcionales de Orbitales Naturales de Piris más recientes	13
3.5. Optimización de la energía	15
3.6. Carbenos	16
4. Objetivos e hipótesis	19
4.1. Objetivo	19
4.2. Objetivos particulares	19
4.3. Hipótesis	20
5. Metodología	21
5.1. Hardware y software utilizados	21
5.2. Sistemas de estudio	21

5.3. Esquema de emparejamiento	21
5.4. Optimización de la energía	22
5.5. Evaluación del desempeño	22
6. Resultados y discusión	23
6.1. Desempeño general de PNOF	26
6.2. Análisis de carbenos específicos	28
7. Conclusiones y perspectivas	32

Índice de figuras

3.1. Esquema de emparejamiento de electrones para un sistema compuesto de $N_I = 2$ electrones desapareados y $N_{II} = 6$ electrones apareados con $N_g = 2$ orbitales acoplados en todos los orbitales naturales que pertenecen al subespacio Ω_{II}	12
3.2. Configuraciones electrónicas posibles para los carbenos con geometría lineal y geometría angular.	17
6.1. Diagramas de violín de todos los errores de la familia de funcionales PNOF y los métodos coupled-cluster utilizados. Los puntos blancos muestran la mediana correspondiente, la barra gruesa de color gris representa cada rango intercuartil y la barra delgada al resto de los datos, a excepción de los valores atípicos, que están señalados con puntos de color negro.	25
6.2. Diagramas de violín de los errores con evidencia experimental de la familia de funcionales PNOF y los métodos coupled-cluster utilizados. Los puntos blancos muestran la mediana correspondiente, la barra gruesa de color gris representa cada rango intercuartil y la barra delgada al resto de los datos, a excepción de los valores atípicos, que están señalados con puntos de color negro.	26
6.3. Orbitales naturales para el estado singulete del CH_2 calculado con GNOF. Por simplicidad se presentan únicamente los orbitales débilmente doble ocupados principales.	29
6.4. Orbitales naturales para el estado triplete del CH_2 calculado con GNOF. Por simplicidad se presentan únicamente los orbitales débilmente doble ocupados principales.	29

6.5. Orbitales p que aparecen como orbitales naturales simplemente ocupados en el estado triplete del LiCH. Orbitales similares aparecen acoplados como doblemente ocupados en el estado singulete.	30
---	----

Índice de tablas

- 6.1. Errores en kcal/mol para los miembros de la familia de funcionales de PNOF y los métodos basados en la función de onda con el conjunto de bases aug-cc-pVDZ / aug-cc-pVDZ-jkfit. Las diferencias de energía reportadas se presentan como ΔE_{ST}^{ref} , donde un valor positivo indica un estado fundamental triplete, y un valor negativo un estado fundamental singulete. Las diferencia de energía predichas por cada método para cada molécula pueden obtenerse sumando el error al valor de referencia. 24

1 Introducción

La química como disciplina se complementa a través del desarrollo experimental y del estudio teórico de los fenómenos relacionados con las reacciones químicas, siendo ambas vertientes necesarias para su progreso. Particularmente, la química teórica tiene como fin no sólo explicar lo que sucede experimentalmente, sino también predecir y motivar caminos que lleven hacia los objetivos deseados.

El estudio de los sistemas químicos a través de la química teórica puede realizarse a través de los métodos basados en la función de onda empleando la ecuación de Schrödinger. Sin embargo, los sistemas grandes con muchos electrones se vuelven inmanejables pues son computacionalmente demandantes. Una alternativa con una escalabilidad razonable dentro de la química cuántica son los funcionales de la densidad, pero debido a que se desconoce el funcional de la energía cinética en términos de la densidad, se vuelven inexactos para el estudio de sistemas fuertemente correlacionados donde la contribución de la correlación estática es predominante.

La búsqueda de alternativas que permitan describir a los sistemas químicos ha llevado a la creación de métodos computacionales que logran estudiar fenómenos específicos en un tiempo razonable sin comprometer su exactitud. No obstante, la búsqueda de métodos computacionales que permitan estudiar de forma general a la química sigue siendo uno de los desafíos más atractivos para la química teórica.

Frecuentemente los métodos basados en la función de onda utilizan la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo que relaciona al Hamiltoniano con la función de onda. Existe una formulación análoga que relacionada al Hamiltoniano con la matriz de la densidad de N partículas, la cual se define a través de la función de onda y de su complejo conjugado. Resolver a la ecuación de Schrödinger bajo esta formulación implicaría incluso una demanda de almacenamiento superior a resolver

la ecuación con la función de onda. Sin embargo, al considerar que los sistemas a modelar en química cuántica son átomos y compuestos formados por partículas que experimentan interacciones a lo más entre pares, puede trabajarse con matrices de la densidad de menor orden que N , es decir, con matrices de la densidad reducida (RDM, por sus siglas en inglés).

La teoría de los funcionales de las RDMs se posiciona como una alternativa para el estudio de los sistemas donde la contribución de la energía de correlación estática se vuelve importante, y cuentan con la ventaja de que la matriz de la densidad reducida de segundo orden (2-RDM, por sus siglas en inglés) que demanda menor almacenamiento es suficiente para el estudio de sistemas que experimentan interacciones a lo más entre dos partículas.

En 1940 Kôdi Husimi descubrió que la energía electrónica es un funcional de la 2-RDM¹⁰ y no fue sino hasta sesenta años después que se establecieron las condiciones de positividad necesarias para volver a la 2-RDM N -representable, es decir, las condiciones necesarias para garantizar que exista un mapeo uno a uno entre la función de onda y la 2-RDM.¹¹ En cambio, las condiciones necesarias y suficientes de N -representabilidad para la matriz de la densidad reducida de primer orden (1-RDM, por sus siglas en inglés) son conocidas desde 1963,¹² y se sabe que la energía cinética se define explícitamente en términos de la misma.

Las condiciones de positividad de la 2-RDM también se conocen como las condiciones \mathbf{D} , \mathbf{G} y \mathbf{Q} , que establecen que las matrices de dos partículas (2-RDM), partícula hueco y dos huecos deben ser semidefinidas positivas, es decir, que todos sus valores propios deben ser no negativos. Las condiciones de positividad de la 2-RDM implican las condiciones de positividad de la 1-RDM que restringen a que sus valores propios, llamados números de ocupación, se encuentren bajo el intervalo cerrado de cero a uno.

A pesar de que se conocen las condiciones de positividad para la 2-RDM, que garantizan que es una matriz de la densidad, estas no son suficientes para volverla N -representable por lo que en lugar de proponer directamente a la 2-RDM o a partir de una RDM de orden superior, se ha propuesto su reconstrucción a partir de la 1-RDM que es más sencilla, y de la que sí se conocen las condiciones de N -representabilidad necesarias y suficientes. Además, esta alternativa permite también incorporar las condiciones de positividad para la 2-RDM.

Por simplicidad, los métodos computacionales basados en la 1-RDM a menudo utilizan la base de orbitales naturales, $\phi_i(x)$, que por definición diagonalizan a la 1-RDM cuyos elementos son los números de ocupación, n_i .

Los funcionales de orbitales naturales de Piris están basados en la reconstrucción cumulante¹³ y consiste en proponer a la 2-RDM como una suma de un término del tipo Hartree-Fock (en el contexto de las RDMs) relacionado con la 1-RDM en su forma de orbitales naturales y números de ocupación, y otro término que es la matriz cumulante de segundo orden, y que se escribe en términos de las matrices Δ y Π que incorporan las condiciones de N-representabilidad.

Los avances más recientes dentro de esta familia incluyen: PNOF7, que recupera la correlación estática intrapar y un poco de correlación estática interpar;¹⁴ PNOF7s, donde la letra “s” al final se refiere a que únicamente considera la correlación estática entre pares;¹⁵ el complemento llamado funcionales de orbitales naturales acoplados a Moller-Plesset de segundo orden (NOF-MP2, por sus siglas en inglés), que permite recuperar la correlación dinámica entre pares¹⁶; la serie de métodos NOF-MBPT que definen a la correlación dinámica en términos de las correcciones basadas en la teoría de perturbaciones de muchos cuerpos (MBPT, por sus siglas en inglés) empleando orbitales canónicos, y GNOF que tiene como objetivo recuperar la correlación dinámica en el contexto de la teoría de las RDM.¹⁷ Además, se ha incorporado la implementación del esquema de la resolución de la identidad¹⁸ que reduce significativamente la demanda computacional, y existe un *software* de código interno denominado *PyNOF*¹⁹ que aprovecha los recursos de cómputo heterogéneo CPU/GPU.

Particularmente, se ha demostrado que PNOF7 permite describir correctamente sistemas donde la correlación estática es predominante,²⁰ que NOF-MP2 es adecuado para calcular exitosamente las diferencias de energía entre estados singulete y triplete de sistemas sencillos,¹⁵ y que GNOF predice correctamente la estabilidad de los estados de la porfirina de hierro II.²¹

En este contexto, existe un interés por explorar el desempeño de estos funcionales en sistemas fuertemente correlacionados, y donde el balance entre la correlación estática y dinámica sea necesario para así probar a aquellos funcionales que permiten recuperar esta última, como sucede en los carbenos.

Los carbenos son moléculas neutras con un par de electrones no compartidos cuyo

estado fundamental puede ser un singulete o un triplete. La existencia de este tipo de especie química fue prevista por Geuther y Hermann en 1855,²² y más tarde por Nef en 1897;²³ siendo por primera vez detectado en 1912,²⁴ y aislado en 1988 por Igau et al.²⁵ Los carbenos cuentan con numerosas aplicaciones en la química entre las que están su participación en reacciones orgánicas,²⁶ mejorar el desempeño de reacciones organometálicas²⁷ y su uso en catálisis.^{28,29}

La reactividad química de los carbenos ha sido estudiada a través de por ejemplo, las reglas de Skell-Woodworth,³⁰⁻³² y se ha demostrado que depende de la naturaleza de su espín.^{33,34} Sin embargo, el análisis experimental se ha complicado por su inestabilidad principalmente en estado triplete³⁵ y a fenómenos relacionados con los efectos de Renner-Teller y al acoplamiento espín orbital que experimentan estos sistemas,³⁶ por lo que el estudio teórico ha sido fundamental para entender su naturaleza. Un análisis de la base de datos QMSpin ha demostrado que varios carbenos son de carácter multireferencial,³⁷ y que por lo tanto es necesario que los métodos empleados recuperen la energía de correlación estática.

2 Motivación

Los carbenos han sido ampliamente estudiados debido a su importancia en reacciones orgánicas, por su capacidad de unirse a metales de transición en reacciones organometálicas y a sus aplicaciones en catálisis. El estudio de la diferencia de energía entre el estado singulete y el estado triplete de los carbenos es de interés debido a que está relacionado con la naturaleza de su espín y por tanto con su reactividad. Actualmente el estudio de este tipo de sistemas se complementa con métodos computacionales como consecuencia de la inestabilidad de los carbenos sobre todo en estado triplete, y al desafío que representa su análisis por medio de espectroscopía. Además, se ha demostrado que una gran cantidad de los mismos son multireferenciales, por lo que es relevante encontrar métodos que permitan realizar cálculos con exactitud y con una escalabilidad razonable.

En este contexto, el estudio de la diferencia de energía del estado triplete y singulete de los carbenos a través de la teoría PNOF resulta de importancia debido a que permitirá explorar el desempeño de estos funcionales y analizar si son adecuados para la predicción de diferencias de energía de sistemas similares de mayor tamaño, y donde un cálculo similar por medio de métodos con una escalabilidad mayor sería prácticamente imposible.

3 Marco Teórico

3.1 Matrices de la Densidad Reducida

Las matrices de la densidad reducida son objetos de la mecánica cuántica que contienen la información de los sistemas químicos, siendo la matriz de la densidad reducida de segundo orden suficiente para describir sistemas que experimentan interacciones a lo más entre dos partículas. El cálculo de la 2-RDM se puede realizar a través de tres alternativas; por contracción de la función de onda, a partir de la densidad o a partir de la 1-RDM. En cualquier caso, es indispensable cumplir con las condiciones de N-representabilidad conocidas como 2-positividad y 1-positividad para representar al sistema de la forma más adecuada.^{11,12}

Existe una expresión análoga a la ecuación de Schrödinger que en lugar de relacionar al Hamiltoniano con la función de onda, relaciona al Hamiltoniano con las matrices de la densidad reducida. En este contexto, el Hamiltoniano electrónico no relativista para un sistema de N electrones contiene operadores de un electrón, \hat{H}_1 , y dos electrones, \hat{H}_2 , cuyas sumas pueden expresarse como

$$\sum_x \hat{H}_1(x) + \frac{1}{2} \sum_{x \neq y} \hat{H}_2(x, y) \quad (3.1)$$

En el formalismo de la segunda cuantización esta suma de operadores tiene la forma

$$\sum_{ki} \langle k | \hat{h} | i \rangle \hat{a}_k^+ \hat{a}_i + \frac{1}{2} \sum_{ijkl} \langle kl | i, j \rangle \hat{a}_k^+ \hat{a}_l^+ \hat{a}_i \hat{a}_j \quad (3.2)$$

donde $\langle k|h|i\rangle$ es la integral de un electrón que involucra a los operadores de energía cinética y energía potencial, y $\langle kl|ij\rangle$ son las integrales de repulsión entre pares de electrones. Los operadores de creación, \hat{a}_i^+ , y aniquilación, \hat{a}_i , están asociados con el conjunto de orbitales de espín y cuentan con propiedades algebraicas que permiten satisfacer el principio de antisimetría.

Al definir a los elementos ki de la matriz del Hamiltoniano de core de la forma,

$$H_{ki} = \langle k|\hat{h}|i\rangle , \quad (3.3)$$

a los elementos ki del operador de la matriz de la densidad de una partícula como

$$\hat{\Gamma}_{ki} = \hat{a}_k^+ \hat{a}_i , \quad (3.4)$$

y a los elementos kl,ij del operador de la matriz de la densidad de dos partículas,

$$\hat{D}_{kl,ij} = \left(\frac{1}{2}\right) \hat{a}_k^+ \hat{a}_l^+ \hat{a}_j \hat{a}_i , \quad (3.5)$$

el Hamiltoniano puede reescribirse como

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_{ik} H_{ki} \hat{\Gamma}_{ki} + \sum_{ijkl} \langle kl|ij\rangle \hat{D}_{kl,ij} \quad (3.6)$$

El valor esperado del Hamiltoniano es la energía electrónica que se define en términos de la 1-RDM y la 2-RDM,

$$E = \sum_{ik} H_{ki} \Gamma_{ki} + \sum_{ijkl} \langle kl|ij\rangle D_{kl,ij} , \quad (3.7)$$

donde Γ_{ki} es el elemento de la 1-RDM definido como,

$$\Gamma_{ki} = \sum_{M=-s}^s \frac{1}{(2S+1)} \langle SM_s | \hat{\Gamma}_{ki} | SM_s \rangle \quad (3.8)$$

y $D_{kl,ij}$ el elemento de la 2-RDM definido como,

$$D_{kl,ij} = \frac{1}{2} \sum_{M=-S}^S \frac{1}{(2S+1)} \langle SM_s | \hat{D}_{kl,ij} | SM_s \rangle \quad (3.9)$$

donde S se refiere al espín total del sistema y $|SM_s\rangle$ al vector propio con el valor propio M_s del ensamble compuesto por $(2S+1)$ estados.

Las ya mencionadas condiciones de 2-positividad establecen que la 2-RDM y las matrices G y Q , conocidas de manera respectiva como las matrices de partícula-hueco y dos-huecos, que son

$$G_{kl,ij} = \frac{1}{2} \sum_{M_s=-S}^S \frac{1}{(2S+1)} \langle SM_s | \hat{a}_i^+ \hat{a}_j \hat{a}_l^+ \hat{a}_k | SM_s \rangle, \quad (3.10)$$

y

$$Q_{kl,ij} = \frac{1}{2} \sum_{M=-S}^S \frac{1}{(2S+1)} \langle SM_s | \hat{a}_i \hat{a}_j \hat{a}_l^+ \hat{a}_k^+ | SM_s \rangle, \quad (3.11)$$

deben ser semidefinidas positivas. De estas condiciones derivan aquellas nombradas de 1-positividad, que restringen al intervalo en el que pueden caer los números de ocupación a $0 < n_i < 1$, y que son suficientes para hacer a la 1-RDM N -representable.¹²

3.2 Funcionales de Orbitales Naturales de Piris

La representación de la 1-RDM a través de los orbitales naturales lleva a una matriz diagonal con los números de ocupación, n_i , como sus elementos, es decir,

$$\Gamma_{ki} = n_i \delta_{ki} \quad (3.12)$$

por lo que la energía de la ecuación (3.7) adoptando la teoría de espín restringido puede expresarse como

$$E = \sum_p n_p \mathcal{H}_{pp} + \sum_{pqrs} D_{pq,rs} \langle rs | pq \rangle \quad (3.13)$$

donde el cambio de los índices i, j, k y l a p, q, r y s denota que se ha cambiado de orbitales de espín a orbitales espaciales.

Los funcionales de orbitales naturales de Piris se basan en la reconstrucción de la 2-RDM a partir de la 1-RDM a través de la expansión cumulante, y la separación de la 2-RDM en contribuciones intra e intersubespacio. Siendo la contribución intersubespacio,

$$D_{pq,rt}^{\sigma\sigma} = \frac{1}{2} (\Gamma_{pr}^{\sigma} \Gamma_{qt}^{\sigma} - \Gamma_{pt}^{\sigma} \Gamma_{qr}^{\sigma} + \lambda_{pq,rt}^{\sigma\sigma}) \quad , \quad \sigma = \alpha, \beta \quad (3.14)$$

que con la definición diagonal es igual a

$$D_{pq,rt}^{\sigma\sigma} = \frac{n_p^{\sigma} n_q^{\sigma}}{2} (\delta_{pr} \delta_{qt} - \delta_{pt} \delta_{qr}) + \lambda_{pq,rt}^{\sigma\sigma} \quad , \quad \sigma = \alpha, \beta \quad (3.15)$$

mientras que las contribuciones intrasubespacio son

$$D_{pq,rt}^{\alpha\beta} = \frac{1}{2} (\Gamma_{pr}^{\alpha} \Gamma_{qt}^{\beta} + \lambda_{pq,rt}^{\alpha\beta}) \quad (3.16)$$

que al emplear la definición de la ecuación (3.12) es igual a

$$D_{pq,rt}^{\alpha\beta} = \frac{1}{2} (n_p^{\alpha} n_q^{\beta} \delta_{pr} \delta_{qt} + \lambda_{pq,rt}^{\alpha\beta}) \quad (3.17)$$

donde $\lambda_{pq,rt}^{\alpha\beta}$ son los elementos de la matriz cumulante, $\boldsymbol{\lambda}^{\alpha\beta}$, con la componente paralela

$$\lambda_{pq,rt}^{\sigma\sigma} = -\frac{\Delta_{pq}^{\sigma\sigma}}{2} \delta_{pr} \delta_{qt} + \frac{\Delta_{pq}^{\sigma\sigma}}{2} \delta_{pt} \delta_{qr} \quad , \quad \sigma = \alpha, \beta \quad (3.18)$$

y la componente antiparalela

$$\lambda_{pq,rt}^{\alpha\beta} = -\frac{\Delta_{pq}^{\alpha\beta}}{2} \delta_{pr} \delta_{qt} + \frac{\Pi_{pr}}{2} \delta_{pq} \delta_{rt} \quad , \quad (3.19)$$

que resulta de la aproximación obtenida con el método Bardeen-Cooper-Schrieffer,³⁸ donde $\Delta_{pq}^{\alpha\beta}$ son los elementos de la matriz simétrica, $\boldsymbol{\Delta}^{\alpha\beta}$, y Π_{pr} son los elementos de la matriz independiente del espín, $\boldsymbol{\Pi}$. Estas matrices se definen de tal forma que permiten que no sólo la 2-RDM sino también Q y G sean semidefinidas positivas.

En este contexto, la energía electrónica de la ecuación (3.13) para el estado singulete puede expresarse entonces como

$$E = \sum_p n_p (2H_{pp} + J_{pp}) + \sum'_{pq} [(n_q n_p - \Delta_{qp}) (2J_{pq} - K_{pq}) + \Pi_{qp} K_{pq}] \quad (3.20)$$

donde el apóstrofo señala que los términos donde $q = p$ son excluidos de la suma y J_{pq} y K_{pq} son las integrales de Coulomb e intercambio, respectivamente, La forma en la que se obtiene a las matrices Δ y Π generan la familia de funcionales PNOFi(i=1-7), que incluye a los funcionales GNOF.

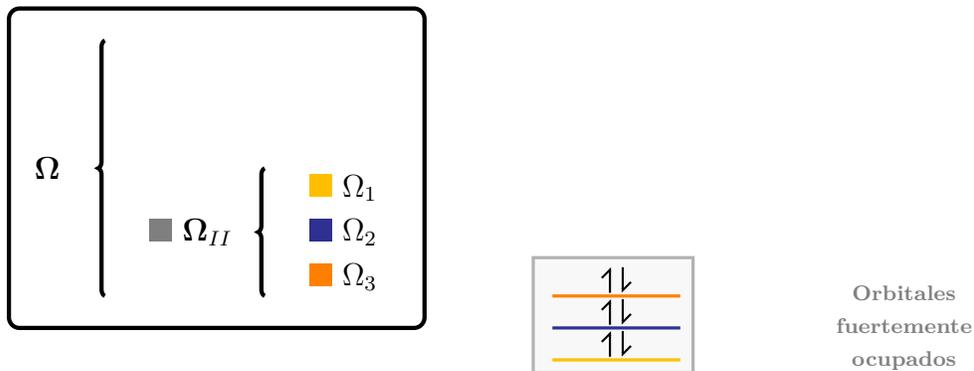
3.3 Esquema de emparejamiento de electrones

Con la finalidad de mejorar el desempeño de la familia de los funcionales PNOF, se creó el esquema de emparejamiento de electrones que permite recuperar completamente la correlación intrapar, y que se ha implementado desde el funcional PNOF5. El esquema consiste en un espacio orbital que se encuentra dividido en dos subespacios para electrones sin emparejamiento y emparejamiento denotados por Ω_I y Ω_{II} , respectivamente, que se componen de N_I electrones desapareados y N_{II} apareados para tener el total de N electrones. A su vez, el subespacio Ω_{II} se encuentra dividido por $N_{II}/2$ subespacios mutuamente disjuntos Ω_g , también llamados doblemente ocupados, y que se componen de un orbital natural fuertemente ocupado que se encuentra acoplado a $N_g \geq 1$ orbitales naturales débilmente ocupados. Este número está sujeto a elección y puede ser distinto para cada subespacio que pertenece a Ω_{II} , en particular, cuando se cumple que $N_g = 1$ se dice que se usa el enfoque de emparejamiento perfecto.

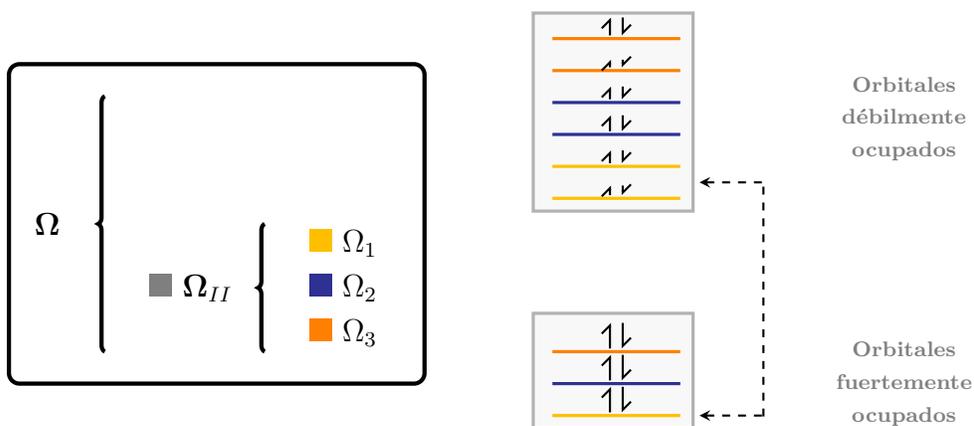
En la práctica, el número de orbitales naturales que conforman el espacio Ω está limitado por el conjunto de base elegido como punto de partida, por lo que existe un número máximo de orbitales débilmente ocupados que depende del tamaño de la base y del estado electrónico del sistema, debido a que promover electrones disminuye el número de orbitales doblemente ocupados y por tanto hay un menor número de orbitales que acoplar a los orbitales débilmente ocupados.

En la figura 3.1 se encuentra el ejemplo para un sistema de ocho electrones, con dos electrones desapareados, seis electrones apareados, y $N_g = 2$ para todos los subespa-

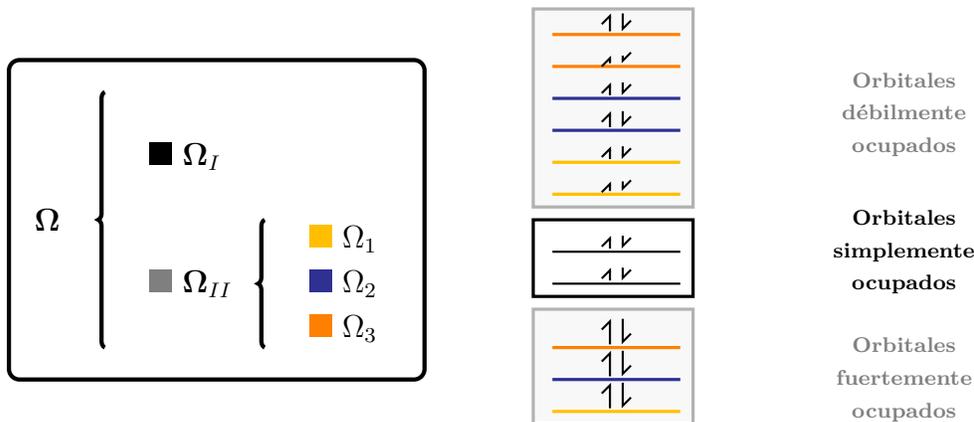
cios Ω_g . En particular, la figura 3.1a muestra a los orbitales fuertemente ocupados compuestos por $N_{II}/2$ orbitales naturales con $N_{II} = 6$ electrones apareados, cada uno de ellos acoplado a $N_g = 2$ orbitales débilmente ocupados, como se muestra en la figura 3.1b. Finalmente, en la figura 3.1c se muestra al subespacio Ω_{II} formado por $N_I = 2$ electrones desapareados, y por lo tanto, por dos orbitales débilmente ocupados. El tamaño de las flechas representa la posible magnitud de los números de ocupación donde se cumple que $n_\alpha = n_\beta = n$ pues se usa el mismo orbital espacial para ambos espines. En particular, la forma en la que se ilustra al subespacio Ω_I atiende a que se considera el ensamble de estados puros $\{|SM_s\rangle\}$, por lo que la proyección del espín es igual a cero y puede adoptarse la teoría de espín restringido; cada orbital esta completamente ocupado individualmente pero no se sabe si el electrón tiene espín α o β .



(a) Orbitales fuertemente ocupados del subespacio Ω_{II} que está compuesto por N_{II} electrones apareados.



(b) Adición de los orbitales débilmente ocupados que se acoplan a los orbitales fuertemente ocupados. Las flechas punteadas señalan los orbitales acoplados correspondientes al subespacio Ω_1 que se representan en amarillo.



(c) Adición del subespacio Ω_I integrado por $N_I = 2$ orbitales simplemente ocupados que completan el esquema.

Figura 3.1: Esquema de emparejamiento de electrones para un sistema compuesto de $N_I = 2$ electrones desapareados y $N_{II} = 6$ electrones apareados con $N_g = 2$ orbitales acoplados en todos los orbitales naturales que pertenecen al subespacio Ω_{II} .

3.4 Funcionales de Orbitales Naturales de Piris más recientes

Basándose en el esquema de emparejamiento de electrones, la energía de correlación puede dividirse en las contribuciones intrapar e interpar; la forma en la que esta última es recuperada distingue a los funcionales propuestos más recientemente, PNOF7, PNOF7s, NOF-MP2, NOF-MBPT y GNOF. Al respetar las reglas de suma y las condiciones de N-representabilidad para las matrices $\mathbf{\Delta}$ y $\mathbf{\Pi}$ la contribución intrapar para singuletes puede expresarse como

$$E^{intra} = \sum_{g=1}^{\frac{N_{II}}{2}} E_g + \sum_{g=\frac{N_{II}}{2}+1}^{N_{\Omega}} \mathcal{H}_{gg} \quad (3.21)$$

donde H_{gg} son los elementos de la matriz diagonal del Hamiltoniano de Core y E_g es la contribución de los orbitales doblemente ocupados,

$$E_g = \sum_{p \in \Omega_g} n_p (2\mathcal{H}_{pp} + \mathcal{J}_{pp}) + \sum_{q, p \in \Omega_g} \Pi(n_q, n_p) \mathcal{K}_{pq} \quad , \quad (3.22)$$

con la matriz $\mathbf{\Pi}$ definida de la manera

$$\Pi(n_q, n_p) = \sqrt{n_q n_p} (\delta_{q\Omega^a} \delta_{p\Omega^a} - \delta_{qq} - \delta_{pg}) \quad (3.23)$$

donde Ω^a corresponde a los orbitales débilmente ocupados. Ahora bien, la contribución de la correlación interpar se obtiene a partir de la contribución de tipo Hartree-Fock

$$E_{HF}^{inter} = \sum_{p, q=1}^{N_{bf}} ' n_q n_p (2J_{pq} - K_{pq}) \quad (3.24)$$

donde N_{bf} es el número de funciones base y el apóstrofo indica que se omite la contribución de los orbitales naturales en el mismo subespacio, y de la contribución estática

$$\begin{aligned}
 E_{sta}^{inter} = & - \left(\sum_{p=1}^{N_\Omega} \sum_{q=N_\Omega+1}^{N_{bf}} + \sum_{p=N_\Omega+1}^{N_{bf}} \sum_{q=1}^{N_\Omega} + \sum_{p,q=N_\Omega+1}^{N_{bf}} \right)' \Phi_q \Phi_p \mathcal{K}_{pq} \\
 & - \frac{1}{2} \left(\sum_{p=1}^{\frac{N_{II}}{2}} \sum_{q=\frac{N_{II}}{2}+1}^{N_\Omega} + \sum_{p=\frac{N_{II}}{2}+1}^{N_\Omega} \sum_{q=1}^{\frac{N_{II}}{2}} \right)' \Phi_q \Phi_p \mathcal{K}_{pq} \\
 & - \frac{1}{4} \sum_{p,q=\frac{N_{II}}{2}+1}^{N_\Omega} \mathcal{K}_{pq} \quad (3.25)
 \end{aligned}$$

donde $\Phi_p = \sqrt{n_p(1-n_p)}$ para PNOF7, y $\Phi_p = 2n_p(1-n_p)$ para PNOF7s. El propósito de esta última definición es eliminar parte de la contribución dinámica en el contexto de PNOF, para que PNOF7s pueda combinarse con métodos perturbativos con la finalidad de recuperar la correlación dinámica de forma alternativa. El término asociado a la correlación dinámica del método NOF-MP2 es

$$E^{dyn} = \sum_{g,f=1}^{N_\Omega} \sum_{p,q>N_\Omega}^{N_{bf}} A_g A_f \langle gf|pq \rangle [2T_{pq}^{gf} - T_{pq}^{fg}] \quad (3.26)$$

donde T_{pq}^{fg} son las amplitudes de las configuraciones doblemente excitadas y A_g es,

$$A_g = \begin{cases} 1, & 1 \leq g \leq N_{II}/2 \\ \frac{1}{2}, & \frac{N_{II}}{2} < g \leq N_{II}/2 \end{cases}$$

El funcional más reciente de esta familia llamado GNOF permite obtener la correlación dinámica basándose exclusivamente en la teoría de las RDM, a diferencia de NOF-MP2 y NOF-MBPT. La energía de la correlación dinámica en GNOF se expresa como

$$E_{dyn}^{inter} = - \sum_{p,q=1}^{N_{bf}} (n_q^d n_p^d + \Pi(n_q^d, n_p^d)) (1 - \delta_{q\Omega_{II}^b} \delta_{p\Omega_{II}^b}) K_{pq} \quad (3.27)$$

donde Ω_{II}^b señala a los orbitales naturales por debajo del nivel $N_{II}/2$, y los números de ocupación dinámicos, n_p^d , se obtienen como

$$n_p^d = n_p e^{-\left(\frac{h_g}{h_c}\right)^2} \quad (3.28)$$

con $h_g = 1 - n_p$ y $h_c = 0.02\sqrt{2}$.

3.5 Optimización de la energía

La optimización de la energía de los funcionales PNOF se realiza con respecto a los números de ocupación y a los orbitales naturales de forma individual, para posteriormente englobarse en un proceso iterativo. Para ello, los números de ocupación se definen convenientemente como una función que permite cumplir con la restricción fermiónica, que en esta teoría se conoce como las condiciones de 1-positividad, limitando su valor en el intervalo $0 < n_i < 1$, y generando la definición para los números de ocupación fuertemente ocupados,

$$n_g = \frac{1}{2} (1 + \cos^2 \gamma_g) \quad , \quad (3.29)$$

y la serie de definiciones para los números de ocupación débilmente ocupados,

$$n_{p_1} = h_g \sin^2 \gamma_{p_1} \quad (3.30)$$

$$n_{p_2} = h_g \cos^2 \gamma_{p_1} \sin^2 \gamma_{p_2} \quad (3.31)$$

$$n_{p_i} = h_g \cos^2 \gamma_{p_1} \cos^2 \gamma_{p_2} \dots \cos^2 \gamma_{p_{i-1}} \sin^2 \gamma_{p_i} \quad (3.32)$$

$$n_{p_{N_g-1}} = h_g \cos^2 \gamma_{p_1} \cos^2 \gamma_{p_2} \dots \cos^2 \gamma_{p_{N_g-2}} \sin^2 \gamma_{p_{N_g-1}} \quad (3.33)$$

$$n_{p_{N_g}} = h_g \cos^2 \gamma_{p_1} \cos^2 \gamma_{p_2} \dots \cos^2 \gamma_{p_{N_g-2}} \cos^2 \gamma_{p_{N_g-1}} \quad (3.34)$$

Para el caso de los sistemas con multiplicidad distinta de uno, se fijan los números de ocupación que pertenecen a los orbitales naturales simplemente ocupados. Así, la optimización de la energía se realiza con respecto al conjunto de variables γ_g y γ_{p_i} .

Por otra parte, la optimización de la energía con respecto a los orbitales naturales se lleva a cabo empleando el método de transformaciones unitarias rotando los orbitales de la forma,

$$\phi_p = \sum_r U_{rp} \tilde{\phi}_r, \quad (3.35)$$

donde se emplea la matriz unitaria U que se define como

$$U = e^Y \quad (3.36)$$

Los elementos de la matriz Y cumplen con las igualdades $y_{pq} = y_{qp}$ y $y_{qp} = -y_{pq}$.

3.6 Carbenos

Los carbenos son moléculas neutras con dos sustituyentes y un par de electrones no compartidos en el átomo de carbono que da lugar a configuraciones electrónicas con estados electrónicos singulete o triplete como se muestra en la figura 3.2. Considerando la geometría lineal que puede adoptar un sistema con un átomo central y dos sustituyentes, podemos proponer una hibridación sp , si seguimos la regla de Hund, obtenemos una configuración con un electrón en el orbital p_x no enlazante y un electrón en el orbital p_y no enlazante generando un estado triplete. Al romper la degeneración de estos orbitales podemos proponer que la hibridación cambia a sp^2 , dado que el sistema descrito en lo anterior también puede adoptar una geometría angular. En este caso, la regla de Hund aplica cuando la diferencia de energía no es sustancial estableciendo una configuración electrónica de triplete $\sigma^1 p_\pi^1$, y de lo contrario, se obtiene un singulete con la configuración $\sigma^2 p_\pi^0$ y con menor probabilidad la configuración $\sigma^0 p_\pi^2$ y el estado singulete excitado con la configuración $\sigma^1 p_\pi^1$.

La diferencia de energía entre los orbitales no enlazantes p_x y p_y (anteriormente llamados σ y p_π cuando la hibridación es sp^2) está determinada por el efecto inductivo, el efecto de resonancia y el impedimento estérico de los sustituyentes, por lo que el estado fundamental de los carbenos dependen de los mismos. A continuación, se explica brevemente la manifestación de estos efectos:

- El efecto inductivo está relacionado con la electronegatividad de los sustituyentes y se ha demostrado que un aumento en la electronegatividad de estos favorece al estado singulete debido a que los aceptores σ estabilizan el orbital σ manteniendo la energía del orbital p_π , incrementando así la diferencia de energía entre ambos orbitales.³⁹⁻⁴¹

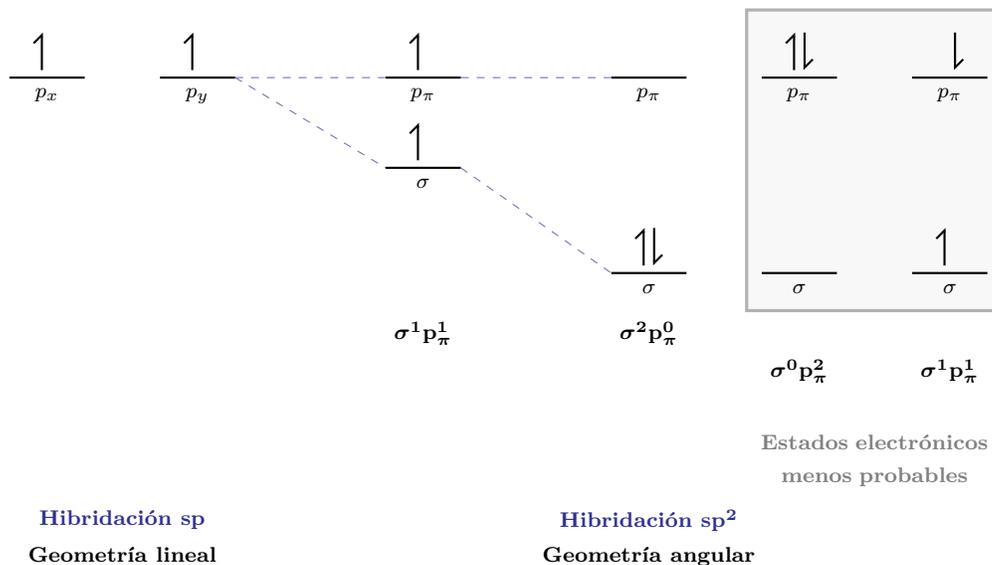


Figura 3.2: Configuraciones electrónicas posibles para los carbenos con geometría lineal y geometría angular.

- La resonancia de las moléculas se manifiesta con la presencia de sustituyentes donadores π que provocan la conjugación del sistema, lo que estabiliza al orbital π y mantiene la energía del orbital σ .⁴¹
- Finalmente, el impedimento estérico de los sustituyentes provoca que el ángulo de enlace X-C-Y aumente, forzando una geometría lineal que se ve favorecida cuando los orbitales p_x y p_y son degenerados y el estado electrónico es un triplete.⁴²

Un mismo sistema puede experimentar más de uno de estos fenómenos, por ejemplo, los dihalocarbenos son especies que contienen sustituyentes muy electronegativos que estabilizan el estado singulete,³⁹⁻⁴¹ pero que además tienen pares de electrones no compartidos que le dan un carácter de enlace múltiple, formando un sistema π que también estabiliza al estado singulete.⁴¹

En general, la multiplicidad de espín M ($M = 2S + 1$, $S = \text{electrones desapareados}/2$), está dada principalmente por el efecto de resonancia, seguido por el efecto inductivo y, cuando estos efectos electrónicos son despreciables, por el efecto estérico.^{35,41,43,44}

Como se revisó anteriormente, los carbenos pueden encontrarse en un estado electrónico singulete con un orbital con un par de electrones que le da un carácter nucleófilo y un orbital vacío que le da un comportamiento de electrófilo. Cuando se encuentran

en un estado electrónico de triplete cada orbital contiene un electrón por lo que se puede comportar como un diradical. Así, es evidente que la multiplicidad de espín determina las propiedades y reactividad química de los carbenos³³ como ha sido establecido en las reglas de Skell-Woodworth³⁰⁻³² por lo que la diferencia de energía entre estos estados es importante para su estudio.

La diferencia de energía entre los estados singulete y triplete de los carbenos se ha determinado de forma experimental a través de técnicas como espectrometría de bombeo por emisión estimulada (SEPS, por sus siglas en inglés),⁴⁵⁻⁴⁷ espectroscopía fotoelectrónica de iones negativos (NIPES, por sus siglas en inglés),⁴⁸⁻⁵⁰ espectroscopía de emisión,⁵¹⁻⁵⁴ etc. Sin embargo, en algunos casos el valor de esta diferencia ha sido debatido por valores experimentales posteriores,^{53,55-57} y se ha evidenciado que efectos como los de Renner-Teller^{36,58} y el acoplamiento espín orbital^{36,46} dificultan su determinación, reflejando que no es un proceso sencillo y que no está exento de errores, por lo que las predicciones teóricas son fundamentales para complementar su estudio.

4 Objetivos e hipótesis

4.1 Objetivo

Estudiar el desempeño de los funcionales PNOF7, NOF-MP2 y GNOF en la predicción de las diferencias de energía en los estados triplete y singlete de una serie de carbenos simples con las fórmulas HCX y XCX ($X = \text{F, Cl, Br, CN, Li, CH}_3, \text{SiH}_3$), y determinar si los funcionales PNOF son adecuados para el estudio de los carbenos.

4.2 Objetivos particulares

- Analizar cualitativamente la importancia de la correlación dinámica y la correlación estática para la descripción de carbenos simples, precisando si los métodos GNOF y NOF-MP2 permiten un balance adecuado de los dos tipos de correlación.
- Comparar el desempeño de dos de los funcionales que permiten recuperar la correlación dinámica: GNOF y NOF-MP2, puntualizando si la consideración intrínseca de la correlación en la teoría PNOF supone una mejora con respecto a los funcionales que la complementan con métodos perturbativos.
- Contrastar el desempeño de los funcionales basados en las RDM con métodos basados en la función de onda como CCSD y CCSD(T) para obtener una retroalimentación acerca de la importancia del balance entre la correlación dinámica y estática.
- Estudiar el efecto de los sustituyentes de los carbenos en la estabilidad del estado singlete frente al estado triplete.

4.3 Hipótesis

Es posible que PNOF7 sea suficiente para obtener valores exactos de la diferencia de energía entre los estados singulete y triplete de los sistemas estudiados debido a que permite recuperar la correlación estática y se ha demostrado el carácter multireferencial de los carbenos. Sin embargo, el análisis por medio de los funcionales NOF-MP2 y GNOF permitirá evaluar la capacidad de estos dos para manejar el balance entre la correlación estática y dinámica; donde se espera que el último tenga un mejor desempeño porque incorporara la correlación dinámica de forma natural.

5 Metodología

5.1 Hardware y software utilizados

El cálculo de las energías de los sistemas se realizó en el servidor de uso científico proporcionado por el grupo de investigación del Dr. Jorge Martín del Campo Ramírez, que cuenta con un procesador Intel Xeon (R) Gold 5118 con 24 núcleos y una GPU Nvidia Tesla K40. Para ello se empleó *PyNOF*,¹⁹ un software de código interno basado en *DoNOF*,⁵⁹ que permite aprovechar los recursos de cómputo heterogéneo CPU/GPU y en el que se ha implementado el esquema de la resolución de la identidad que acelera significativamente el tiempo de cómputo. El cálculo de las energías con los métodos CCSD y CCSD(T) se llevaron a cabo en el software llamado *Psi4*⁶⁰ empleando la misma base que en PNOF.

5.2 Sistemas de estudio

Para el análisis del desempeño de los funcionales se ha decidido trabajar con una serie de carbenos simples con las fórmulas HCX y XCX (X = F, Cl, Br, CN, Li, CH₃, SiH₃) de los que se ha recopilado la geometría optimizada de trabajos previos.⁶¹⁻⁶⁴ El grupo de carbenos se divide en aquellos de los que se conoce el valor experimental de la diferencia de la energía entre los estados singulete y triplete, y aquellos de los que sólo se ha encontrado dicho valor calculado por otros métodos computacionales.

5.3 Esquema de emparejamiento

El esquema de emparejamiento para todos los carbenos se ha fijado a partir del conjunto base aug-cc-pVDZ/aug-cc-pVDZ-jkfit, que determina el número de orbitales naturales, y tomando el mayor número de orbitales naturales acoplados para cada

caso en donde se limitaron considerando el mismo número para los estados singulete y triplete de cada carbeno.

5.4 Optimización de la energía

La optimización de la energía en *PyNOF* se realizó empleando el esquema de la resolución de la identidad. Las energías de los sistemas se eligieron de entre aquellas donde se inició a partir de las soluciones generadas por el método Hartree-Fock en el contexto de PNOF o de aquellas que se calcularon directamente del Hamiltoniano de core.

5.5 Evaluación del desempeño

Con la finalidad de comparar el desempeño de cada funcional se ha calculado la raíz del error cuadrático promedio (RSME, por sus siglas en inglés) que se calcula como

$$RSME = \sqrt{\frac{\sum_i^t Error_i^2}{t}} \quad (5.1)$$

donde t es el número de carbonos considerados y el error es la diferencia entre el valor calculado con el método y el valor de referencia, es decir,

$$Error = E_{método} - E_{referencia} \quad (5.2)$$

Por otra parte, la diferencia de energía entre el estado singulete y triplete se calculó como

$$\Delta E_{ST} = E_S - E_T \quad (5.3)$$

donde E_S corresponde a la energía del estado singulete y E_T a la energía del estado triplete.

Además, se presentan los diagramas de violín que combinan los diagramas de cajas y bigotes y la estimación de la densidad de kernel para los errores de los métodos computacionales usados.

6 Resultados y discusión

Los errores para la serie de sistemas estudiados con la teoría PNOF a través de los funcionales PNOF7, NOF-MP2 y GNOF se encuentran en la tabla 6.1, donde además se reportan aquellos basados en la función de onda, CCSD y CCSD(T), debido a que se han obtenido resultados exactos con el último método⁶¹ y a que permitirá explorar la importancia de la correlación estática y dinámica a través de métodos basados en una teoría distinta a las RDMs. Estos resultados se encuentran organizados de la siguiente manera:

- En la primera columna se indica la molécula y en la segunda se encuentra la diferencia de energía de referencia entre los estados singulete y triplete de la forma $\Delta E_{ST} = E_S - E_T$, por lo que un signo negativo implica un estado basal singulete y un signo positivo un estado basal triplete. Particularmente, aquellos valores que han sido reportados experimentalmente se etiquetan con la abreviatura "(exp)".
- En el resto de columnas se encuentra el error calculado para todos los métodos como $Error = E_{método} - E_{referencia}$ por lo que la diferencia de energía entre el estado singulete y el estado triplete puede ser recuperada sumando el error al valor de referencia correspondiente que se encuentra en la segunda columna.
- En los dos últimos renglones se encuentran los RSME, el RSME-todos se calcula considerando todas las moléculas, mientras que el RSME-exp se calcula omitiendo aquellas moléculas sin evidencia experimental y a la molécula CBr₂ que aumenta considerablemente los valores del RSME de todos los métodos.
- Los valores experimentales y los errores asociados a diferencias de energía que señalan un estado fundamental de triplete han sido resaltados en color marrón claro, mientras que aquellos errores que están relacionados con diferencias de

energía que indican un estado fundamental singulete han sido resaltados en color azul claro.

Tabla 6.1: Errores en kcal/mol para los miembros de la familia de funcionales de PNOF y los métodos basados en la función de onda con el conjunto de bases aug-cc-pVDZ / aug-cc-pVDZ-jkfit. Las diferencias de energía reportadas se presentan como ΔE_{st}^{ref} , donde un valor positivo indica un estado fundamental triplete, y un valor negativo un estado fundamental singulete. Las diferencia de energía predichas por cada método para cada molécula pueden obtenerse sumando el error al valor de referencia.

Carbeno	ΔE_{st}^{ref}	Error				
		PNOF			Función de onda	
		PNOF7	NOF-MP2	GNOF	CCSD	CCSD(T)
CLi ₂	23 ⁶⁵	7.7	13.0	-1.2	1.4	-0.1
C(SiH ₃) ₂	22.1 ⁶¹	16.3	2.4	-2.2	3.9	2.2
SiH ₃ CH	18.1 ⁶¹	15.2	4.9	-3.9	2.5	1.2
LiCH	15.8 ⁶⁴	11.4	21.5	11.3	14.6	13.0
NCCCN	12.2 ⁶¹	-3.8	-31.7	-22.0	-1.2	-4.1
HCCN	11.9 (exp) ⁶⁶	10.7	-9.0	-9.4	-0.6	-3.0
CH ₂	9 (exp) ^{67,68}	14.0	8.6	-3.0	2.3	1.5
CH ₃ CH	3 (exp) ⁶⁹	21.5	4.3	-3.9	3.1	1.9
CBr ₂	-1.912 (exp) ⁴⁹	13.5	-21.2	-22.6	-11.0	-14.2
ClCH	-4.2 (exp) ^{48,70}	20.6	-1.9	-8.4	2.4	0.7
BrCH	-5.64 (exp) ^{48,70}	20.9	0.3	-8.9	2.9	0.9
FCH	-14.9 (exp) ^{48,70}	21.5	-1.7	-3.3	2.9	1.5
CCl ₂	-20.8 (exp) ⁵⁷	27.2	-10.1	-11.0	2.9	0.2
CF ₂	-54 (exp) ^{49,71}	29.0	-12.6	-7.5	1.7	-0.4
RMSE-todos ^a		18.0	13.5	10.7	5.4	5.4
RMSE-exp ^b		21.4	7.4	7.5	2.5	1.5

^aRaíz del error cuadrático promedio calculado con todos los datos.

^bRaíz del error cuadrático promedio calculado sin considerar a CBr₂, CLi₂, NCCCN, LiCH, C(SiH₃)₂ y SiH₃CH.

Por otra parte, con la finalidad de mostrar la distribución de los errores, en la figura 6.1 se presentan los diagramas de violín de todos los errores para cada método utilizado, mientras que en la figura 6.2 a aquellos errores de las moléculas que tienen diferencias de energía con evidencia experimental, a excepción de los errores calculados para la molécula CBr_2 .

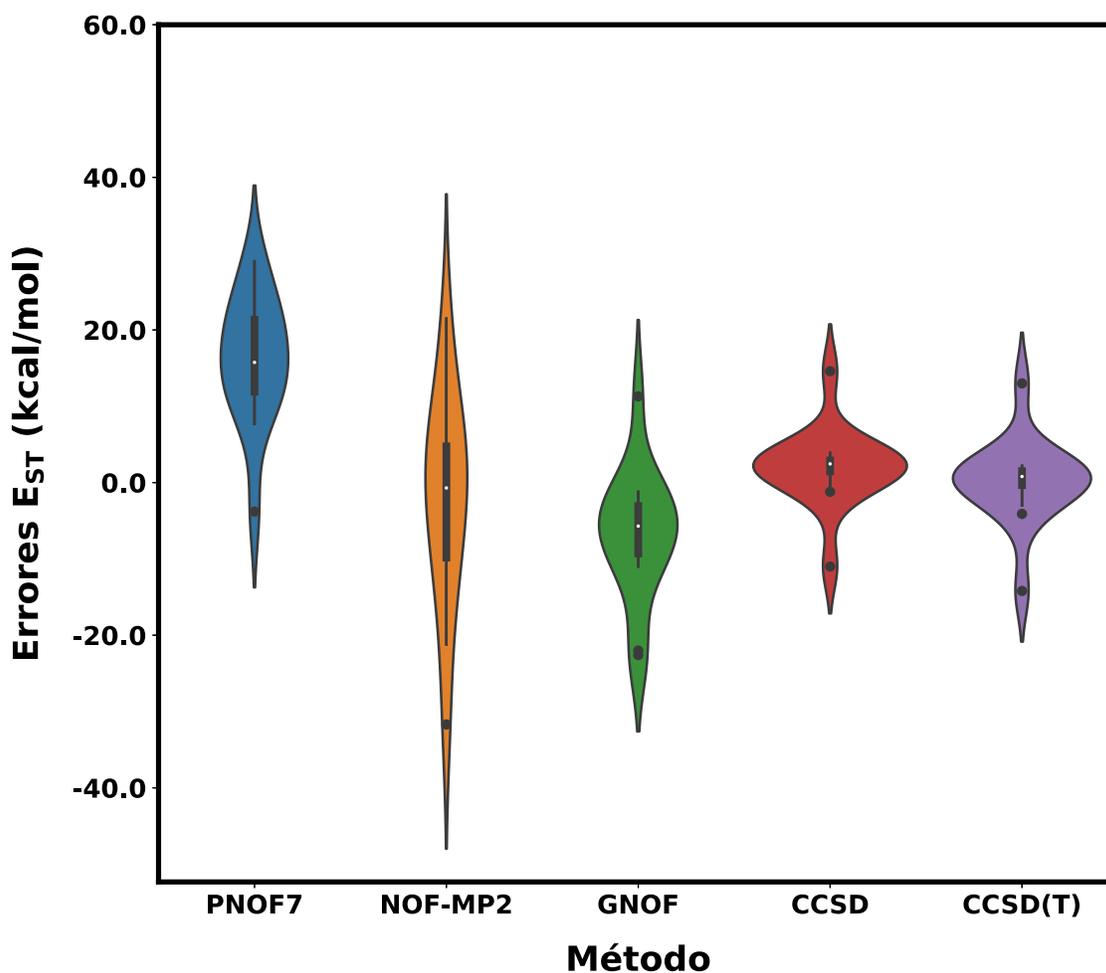


Figura 6.1: Diagramas de violín de todos los errores de la familia de funcionales PNOF y los métodos coupled-cluster utilizados. Los puntos blancos muestran la mediana correspondiente, la barra gruesa de color gris representa cada rango intercuartil y la barra delgada al resto de los datos, a excepción de los valores atípicos, que están señalados con puntos de color negro.

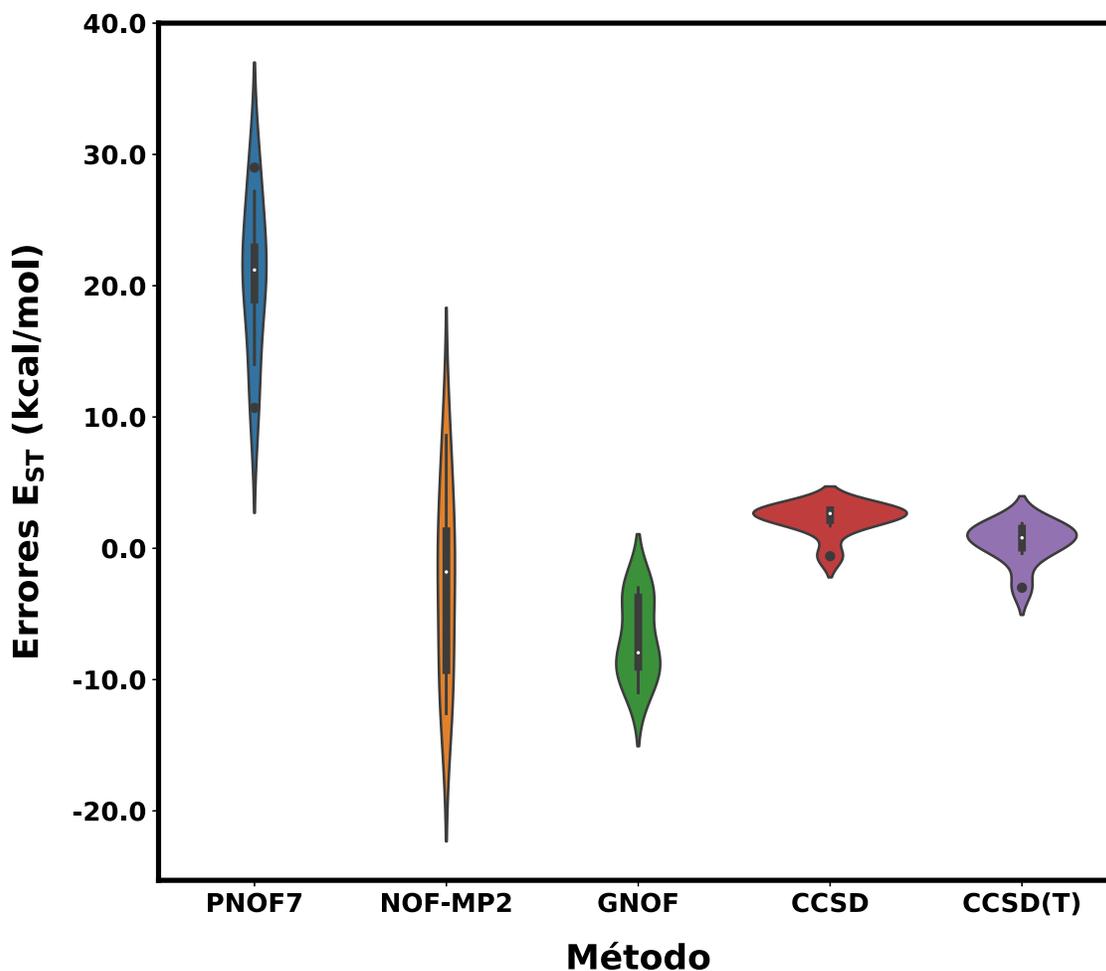


Figura 6.2: Diagramas de violín de los errores con evidencia experimental de la familia de funcionales PNOF y los métodos coupled-cluster utilizados. Los puntos blancos muestran la mediana correspondiente, la barra gruesa de color gris representa cada rango intercuartil y la barra delgada al resto de los datos, a excepción de los valores atípicos, que están señalados con puntos de color negro.

6.1 Desempeño general de PNOF

En cuanto a los resultados de la teoría de los PNOF, en general PNOF7 presenta diferencias de energía positivas que indican una preferencia por los estados triplete, y como era de esperarse, con los errores más grandes debido a la ausencia de la correlación dinámica en este funcional. La adición de la correlación dinámica en NOF-MP2

mejora los resultados volviendo negativas las diferencias de energía de aquellos sistemas donde experimentalmente se predice un estado singulete, y en general, los estados fundamentales esperados con multiplicidad de espín de triplete se predicen, a excepción de el del dicianocarbano. De manera similiar, GNOF mejora los resultados para la mayoría de los carbenos, teniendo un desempeño similiar al de NOF-MP2.

Como se observa en la tabla 6.1 los valores RMSE-todos son mayores a los valores RMSE-exp calculados para cada método. Esto se debe a la cantidad de valores atípicos que aparecen cuando se considera a los errores de todas las moléculas, como se muestra en la figura 6.1, y que disminuyen cuando se consideran sólo a aquellas moléculas con diferencias de energía experimentales, como se observa en la figura 6.2. Debido a que la mayoría de los valores atípicos pertenecen a las mismas moléculas y a que estas no tienen diferencias de energía experimentales, el análisis general se realizará con los valores de RMSE-exp.

El valor del RMSE-exp para NOF-MP2 y GNOF mejora al menos hasta el 60 % con respecto a PNOF7, como era de esperarse por el análisis realizado previamente. Al comparar estos valores con los obtenidos por los métodos coupled cluster, es evidente que estos métodos basados en la función de onda tienen un mejor desempeño; con CCSD(T) presentando casi un 50 % de mejora con respecto a CCSD, lo que señala la importancia del manejo de la correlación estática y dinámica para el estudio de estos sistemas.

Por otra parte, como se observa en la figura 6.2 los métodos coupled cluster tienen la mediana más cercana a 0 kcal/mol, seguido por NOF-MP2, GNOF y al final PNOF7. A pesar de que NOF-MP2 muestra una mediana más cerca a 0 kcal/mol en comparación a los otros métodos de la familia PNOF, la distribución de los errores es más larga, que se evidencia por la longitud de los bigotes del diagrama de cajas y por la forma plana del diagrama de estimación de densidad de Kernel. En comparación. el método GNOF tiene bigotes más pequeños y una distribución sesgada a la derecha más concentrada.

Es evidente que la adición de correlación dinámica mejora los resultados obtenidos de PNOF, siendo GNOF, que incluye esta correlación en el contexto de las RDMs, prometedor debido a que la distribución del error es más concentrada que NOF-MP2 y mantiene el escalamiento de N^4 cuando se emplea el esquema de la resolución de la identidad.

6.2 Análisis de carbenos específicos

A continuación, se presenta el análisis específico de algunos carbenos donde se emplea la evidencia experimental disponible y de lo contrario se realiza una comparación con valores teóricos que han sido reportados en la literatura. Adicionalmente se discuten los resultados generados con la teoría coupled cluster cuando se considera relevante.

Metileno

El carbeno más simple, CH_2 , presenta un estado fundamental triplete con una geometría angular, por lo que se espera una diferencia de energía positiva y se propone una hibridación sp^2 para el sistema. Se encontró que todos los métodos PNOF predicen correctamente el signo, y como se ilustra en la figura 6.3, en el esquema de emparejamiento de orbitales del estado singulete aparecen dos orbitales σ como orbitales fuertemente ocupados y un orbital fuertemente ocupado no enlazante σ que se encuentra acoplado a un orbital p perpendicular al plano de enlace de la molécula. Un esquema similar se observa para el estado triplete, pero como se muestra en la figura 6.4, el orbital σ y el orbital p aparecen en los orbitales simplemente ocupados.

Carbenos con litio

Los carbenos que presentan litio en su estructura tienen características especiales como consecuencia de la baja electronegatividad del átomo de litio, pues se favorece al estado triplete como estado fundamental y la geometría del estado triplete del CLi_2 y del estado singulete y triplete del LiCH son lineales. En la figura 6.5 correspondiente al LiCH se muestra los dos orbitales p deslocalizados que se presentan como orbitales simplemente ocupados para el caso de los tripletes y se encuentran acoplados como doblemente ocupados en el estado singulete. Para el caso del CLi_2 se obtienen resultados similares.

La molécula de LiCH ha sido recientemente estudiada por Montgomery con la 2-RDM variacional que predice una diferencia de energía del estado singulete y triplete de 15.8 kcal/mol,⁶⁴ lo que está significativamente por debajo de aquellos valores que predicen PNOF7, GNOF, CCSD y CCSD(T); donde los valores coinciden. Los números de ocupación del estado singulete del LiCH asociados con el orbital natural ocupado más alto (HONO, por sus siglas en inglés) son 1.067 para PNOF7 y de 1.097 con GNOF, valores que reflejan su carácter diradical ya reportado.

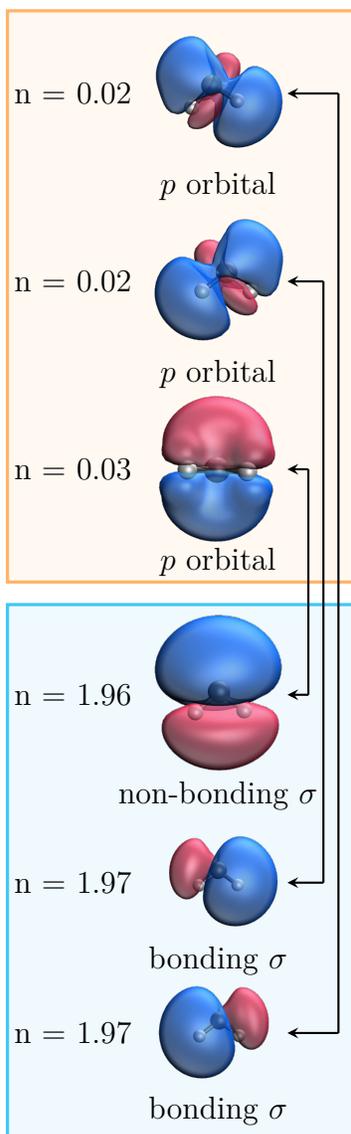
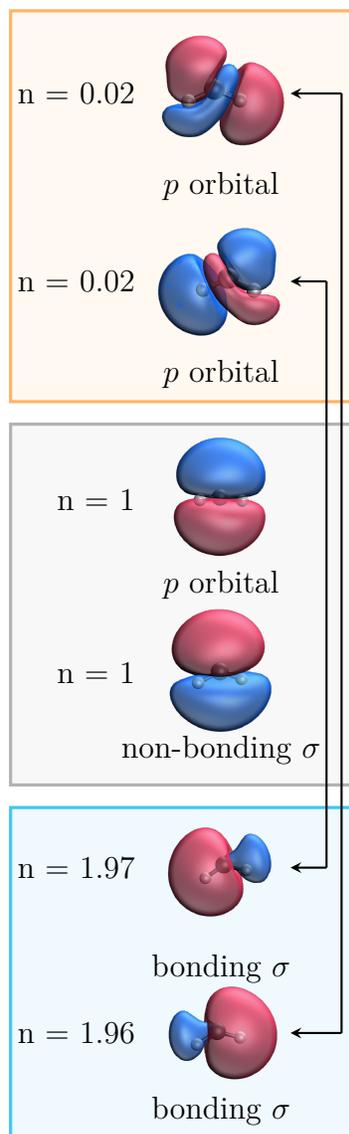


Figura 6.3: Orbitales naturales para el estado singlete del CH_2 calculado con GNOF. Por simplicidad se presentan únicamente los orbitales débilmente doble ocupados principales.

Orbitales débilmente doble ocupados

Orbitales fuertemente doble ocupados



Orbitales débilmente doble ocupados

Orbitales simplemente ocupados

Orbitales fuertemente doble ocupados

Figura 6.4: Orbitales naturales para el estado triplete del CH_2 calculado con GNOF. Por simplicidad se presentan únicamente los orbitales débilmente doble ocupados principales.

Con respecto a la molécula CLi_2 , el método GNOF y los métodos coupled cluster, CCSD y CCSD(T), predicen diferencias de energía positivas y de la misma magnitud que el valor reportado por Harrison *et al.*,⁶⁵ mientras que PNOF7 y NOF-MP2 difieren más notablemente.



Figura 6.5: Orbitales p que aparecen como orbitales naturales simplemente ocupados en el estado triplete del LiCH . Orbitales similares aparecen acoplados como doblemente ocupados en el estado singulete.

Cianocarbenos

Las diferencias de energía entre el estado singulete y triplete para el dicianocarbeno son negativas al utilizar NOF-MP2 y GNOF, lo que no coincide con el valor positivo que predice el nivel de teoría G3MP2.^{61,66} Por el contrario, los métodos coupled cluster alcanzan valores positivos para ambos carbenos, NCCCN y HCCN, incrementando la estabilidad del estado singulete al ir de CCSD a CCSD(T) que también es observado al ir de PNOF7 a GNOF. Sin embargo, con esta última tendencia señalada, no es claro si los resultados se deben a la sobre estabilización del estado singulete por un artefacto de los cálculos PNOF o una predicción mejorada de GNOF por la inclusión del balance de la correlación estática y dinámica.

Metilcarbeno

La diferencia de energía entre el estado singulete y triplete para el CH_3CH ha sido recientemente estudiada de forma experimental a través de espectroscopía traslacional de fragmentos por Datta *et al.*⁶⁹ y concluyeron que los resultados son consistentes con un valor de 3 kcal/mol que coincide con la magnitud de los valores alcanzados con GNOF, NOF-MP2, CCSD y CCSD(T).

Carbenos con silicio

La diferencia de energía entre el estado singulete y triplete predicha para el SiH_3C y el $\text{C}(\text{SiH}_3)_2$ es positiva,⁶¹ lo que coincide con los cálculos PNOF y coupled cluster.

Adicionalmente, los resultados de PNOF muestran una hibridación sp^2 para el estado singlete y una hibridación sp para el estado triplete del $C(SiH_3)_2$.

Halocarbenos

A pesar de que la diferencia de energía entre el estado singlete y triplete se vuelve más negativa a medida que la habilidad π donadora de los sustituyentes incrementa, PNOF7 predice incorrectamente un estado fundamental de triplete para la mayoría de los halocarbenos, contrario a lo que se encuentra reportado en datos experimentales.^{49,72,73} Estos resultados son mejorados por NOF-MP2 y GNOF, que predicen un estado fundamental singlete para todos los halocarbenos; lo que indica que los dos métodos tienen un buen balance manejando la correlación estática y dinámica.

7 Conclusiones y perspectivas

A pesar de que PNOF7 presenta correlación estática no logra describir la preferencia por los estados singulete y triplete debido a la falta de correlación dinámica, lo que se corrige con NOF-MP2 y GNOF. En general, el efecto de los sustituyentes puede ser correctamente descrito por los métodos NOF-MP2 y GNOF, no únicamente por el signo de la diferencia sino también de acuerdo a la tendencia de disminuir su magnitud a medida que la habilidad π donadora de los sustituyentes incrementa.

Los métodos basados en las RDM y en la función de onda investigados en este trabajo indican que se requiere un balance adecuado entre la correlación estática y dinámica, debido a que el método GNOF y el método CCSD(T) obtienen los valores de RSME más pequeños en comparación con sus contrapartes donde se incluye predominantemente sólo un tipo de correlación.

Se ha demostrado que los métodos NOF-MP2 y GNOF son capaces de describir a los carbenos, con un escalamiento aceptable en comparación con los métodos multireferenciales, lo que es un resultado prometedor debido a que el estudio de la naturaleza del espín de su estado fundamental actualmente está constituido principalmente por resultados teóricos por las dificultades experimentales.

Se sabe que la diferencia de energía del estado singulete y triplete de los carbenos depende del disolvente, y que está relacionada con la rapidez del cruzamiento entre sistemas, por lo que podría implementarse el efecto del disolvente en GNOF y analizar sus predicciones con la finalidad de explorar su utilidad en reacciones químicas.

El estudio de carbenos con un mayor número de átomos como los carbenos N-heterocíclicos ha incrementado a lo largo de los últimos veinte años debido a su estabilidad y a la gran cantidad de aplicaciones que tienen en química orgánica y química organometálica, y recientemente se ha investigado el uso de los carbenos cí-

clicos con grupos alquilo como sustituyentes. Su estudio requiere de la inclusión de la correlación estática por su naturaleza multireferencial, por lo que sería apropiado estudiar este tipo de sistemas con los funcionales PNOF, especialmente GNOF, para probar que la teoría es capaz de balancear simultáneamente la correlación estática y dinámica en sistemas más grandes y analizar si la relación entre el desempeño de los PNOF y coupled cluster se mantiene.

Bibliografía

- ¹T. Roy, V. S. Thimmakonda y S. Ghosal, «New Carbenes and Cyclic Allenes Energetically Comparable to Experimentally Known 1-Azulenylcarbene», *ACS Omega* **7**, 30149-30160 (2022).
- ²R. Lai y Q. Cui, «How to Stabilize Carbenes in Enzyme Active Sites without Metal Ions», *Journal of the American Chemical Society* **144**, 20739-20751 (2022).
- ³E. De Brito Sá, A. Rimola, L. Rodríguez-Santiago, M. Sodupe y X. Solans-Monfort, «Reactivity of Metal Carbenes with Olefins: Theoretical Insights on the Carbene Electronic Structure and Cyclopropanation Reaction Mechanism», *Journal of Physical Chemistry A* **122**, 1702-1712 (2018).
- ⁴K. Breitwieser, H. Bahmann, R. Weiss y D. Munz, «Gauging Radical Stabilization with Carbenes», *Angewandte Chemie* **134**, 10.1002/ange.202206390 (2022).
- ⁵P. W. Antoni, C. Golz y M. M. Hansmann, «Organic Four-Electron Redox Systems Based on Bipyridine and Phenanthroline Carbene Architectures», *Angewandte Chemie - International Edition* **61**, 10.1002/anie.202203064 (2022).
- ⁶P. W. Antoni, T. Bruckhoff y M. M. Hansmann, «Organic Redox Systems Based on Pyridinium-Carbene Hybrids», *Journal of the American Chemical Society* **141**, 9701-9711 (2019).
- ⁷J. Morvan, M. Mauduit, G. Bertrand y R. Jazzar, «Cyclic (Alkyl)(amino)carbenes (CAACs) in Ruthenium Olefin Metathesis», *ACS Catalysis* **11**, 1714-1748 (2021).
- ⁸H. Kim y E. Lee, «Ambiphilic singlet carbenes: Electron donors and acceptors», *Bulletin of the Korean Chemical Society* **43**, 1328-1341 (2022).
- ⁹D. Pichon, M. Soleilhavoup, J. Morvan, G. P. Junor, T. Vives, C. Crévisy, V. Lavallo, J. M. Campagne, M. Mauduit, R. Jazzar y G. Bertrand, «The debut of chiral cyclic (alkyl)(amino)carbenes (CAACs) in enantioselective catalysis», *Chemical Science* **10**, 7807-7811 (2019).

- ¹⁰K. Husimi, «Some formal properties of the density matrix», Proc. Phys. Math. Soc. Jpn. **22**, 264-313 (1940).
- ¹¹R. M. Erdahl y B. Jin, «The lower bound method for reduced density matrices», Journal of Molecular Structure **527**, 207-220 (2000).
- ¹²A. J. Coleman, «Structure of Fermion Density Matrices», Reviews of Modern Physics **35**, 668-686 (1963).
- ¹³W. Kutzelnigg y D. Mukherjee, «Cumulant expansion of the reduced density matrices», Journal of Chemical Physics **110**, 2800-2809 (1999).
- ¹⁴M. Piris, «A natural orbital functional based on an explicit approach of the two-electron cumulant», Int. J. Quantum Chem. **113**, 620-630 (2013).
- ¹⁵L. I. Perea-ram y M. Piris, «Spectroscopic properties of open shell diatomic molecules using Piris natural orbital functionals †», 2953-2963 (2021).
- ¹⁶M. Piris, «Global Method for Electron Correlation», Physical Review Letters **119**, 063002 (2017).
- ¹⁷M. Rodr, I. Mitxelena, F. Bruneval y M. Piris, «Coupling Natural Orbital Functional Theory and Many-Body Perturbation Theory by Using Nondynamically Correlated Canonical Orbitals», Journal of Chemical Theory and Computation, 10.1021/acs.jctc.1c00858 (2021).
- ¹⁸J. F. H. Lew-Yee, M. Piris y J. M. Del Campo, «Resolution of the identity approximation applied to PNOF correlation calculations», Journal of Chemical Physics **154**, 064102 (2021).
- ¹⁹J. F. H. Lew-Yee y J. M. Del Campo, *PyNOF*, 2022.
- ²⁰I. Mitxelena y M. Piris, «An efficient method for strongly correlated electrons in one dimension», J. Phys. Condens. Matter **32**, 17LT01 (2020).
- ²¹J. F. H. Lew-Yee, J. M. del Campo y M. Piris, «Electron correlation in the Iron(II) Porphyrin by NOF approximations», 10.1021/acs.jctc.2c01093 (2022).
- ²²M. Hermann, «Ueber die bei der technischen Gewinnung des Broms beobachtete flüchtige Bromverbindung.», Justus Liebigs Annalen der Chemie, **95**, 211-225 (1855).
- ²³J. U. Nef, «Ueber das zweiwerthige Kohlenstoffatom. (Vierte Abhandlung.) Die Chemie des Methylens», Justus Liebig's Annalen der Chemie **298**, 202-374 (1897).
- ²⁴H. Staudinger y O. Kupfer, «Über Reaktionen des Methylens. III. Diazomethan», Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **45**, 501-509 (1912).

- ²⁵A. Igau, H. Grutzmacher, A. Baceiredo y G. Bertrand, «Analogous α, α' -bis-carbenoid, triply bonded species: synthesis of a stable λ^3 -phosphino carbene- λ^5 -phosphaacetylene», *Journal of the American Chemical Society* **110**, 6463-6466 (1988).
- ²⁶K. A. Savin, «Chapter 4 - Reactions Involving Acids and Other Electrophiles», en *Writing Reaction Mechanisms in Organic Chemistry (Third Edition)*, ed. por K. A. Savin (Academic Press, Boston, ene. de 2014), págs. 161-235.
- ²⁷P. de Frémont, N. Marion y S. P. Nolan, «Carbenes: Synthesis, properties, and organometallic chemistry», *Coord. Chem. Rev.* **253**, 862-892 (2009).
- ²⁸S. S. Bera y M. Szostak, «Cobalt-N-Heterocyclic Carbene Complexes in Catalysis», *ACS Catalysis* **12**, 3111-3137 (2022).
- ²⁹Q. Zhao, G. Meng, S. P. Nolan y M. Szostak, «N-Heterocyclic Carbene Complexes in C-H Activation Reactions», *Chemical Reviews* **120**, 1981-2048 (2020).
- ³⁰P. S. Skell y R. C. Woodward, «STRUCTURE OF CARBENE, CH_2 », *Journal of the American Chemical Society* **78**, 4496-4497 (1956).
- ³¹R. C. Woodward y P. S. Skell, «Methylene, CH_2 . Stereospecific Reaction with cis- and trans-2-Butene», *Journal of the American Chemical Society* **81**, 3383-3386 (1959).
- ³²D. Griller, A. S. Nazran y J. C. Scaiano, «Flash photolysis studies of carbenes and their impact on the skell-woodworth rules», *Tetrahedron* **41**, 1525-1530 (1985).
- ³³G. B. Schuster, «Structure and Reactivity of Carbenes having Aryl Substituents», en , vol. 22, ed. por V. Gold y D. Bethell, *Advances in Physical Organic Chemistry* (Academic Press, 1986), págs. 311-361.
- ³⁴Y. Takahashi, A. Nicolaidis y H. Tomioka, «Geometrically strained carbenes: Interdependence among geometry, spin multiplicity and reactivity», *Yuki Gosei Kagaku Kyokaiishi/Journal of Synthetic Organic Chemistry* **59**, 1070-1077 (2001).
- ³⁵K. Hirai, T. Itoh y H. Tomioka, «Persistent triplet carbenes», *Chemical Reviews* **109**, 3275-3332 (2009).
- ³⁶C. Richmond, C. Tao, C. Mukarakate, H. Fan, K. Nauta, T. W. Schmidt, S. H. Kable y S. A. Reid, «Unraveling the $\tilde{A}1B1 \leftarrow X 1A1$ spectrum of CCl_2 : The Renner-Teller effect, barrier to linearity, and vibrational analysis using an effective polyad hamiltonian», *Journal of Physical Chemistry A* **112**, 11355-11362 (2008).
- ³⁷M. Schwilk, D. N. Tahchieva y O. A. von Lilienfeld, «Large yet bounded: Spin gap ranges in carbenes», (2020).

- ³⁸M. Piris y R. Cruz, «A BCS approach to molecular correlation», *International Journal of Quantum Chemistry* **53**, 353-359 (1995).
- ³⁹N. Harrison, A. L. Cornelius, H. Harima, K. Takegahara, J. A. Detwiler, G. M. Schmiedeshoff, J. C. Cooley y J. L. Smith, «Electronic structure of ThBe₁₃», *Physical Review B* **61**, 1779-1785 (1971).
- ⁴⁰D. Feller, W. Thatcher Borden y E. R. Davidson, «Dependence of the singlet-triplet splitting in heterosubstituted carbenes on the heteroatom electronegativity and conformation», *Chemical Physics Letters* **71**, 22-26 (1980).
- ⁴¹D. Bourissou, O. Guerret, F. P. Gabbaï y G. Bertrand, «Stable Carbenes», *Chemical Reviews* **100**, 39-91 (2000).
- ⁴²B. C. Gilbert, D. Griller y A. S. Nazran, «Structures of diarylcarbenes and their effect on the energy separation between singlet and triplet states», *The Journal of Organic Chemistry* **50**, 4738-4742 (1985).
- ⁴³R. Hoffmann, G. D. Zeiss y G. W. Van Dine, «The electronic structure of methylenes», *Journal of the American Chemical Society* **90**, 1485-1499 (1968).
- ⁴⁴N. C. Baird y K. F. Taylor, «Multiplicity of the ground state and magnitude of the T1-S0 gap in substituted carbenes», *Journal of the American Chemical Society* **100**, 1333-1338 (1978).
- ⁴⁵C. Tao, C. Mukarakate, Z. Terranova, C. Ebben, R. H. Judge y S. A. Reid, «High resolution study of spin-orbit mixing and the singlet-triplet gap in chlorocarbene: Stimulated emission pumping spectroscopy of CH³⁵Cl and CD³⁵Cl», *Journal of Chemical Physics* **129**, 10.1063/1.2977686 (2008).
- ⁴⁶C. Tao, C. Mukarakate, R. H. Judge y S. A. Reid, «High resolution probe of spin-orbit coupling and the singlet-triplet gap in chlorocarbene», *The Journal of Chemical Physics* **128**, 171101 (2008).
- ⁴⁷C. Mukarakate, C. Tao, C. D. Jordan, W. F. Polik y S. A. Reid, «Stimulated Emission Pumping Spectroscopy of the $[\tilde{X}]^1A'$ State of CHF», *The Journal of Physical Chemistry A* **112**, 466-471 (2008).
- ⁴⁸M. K. Gilles, K. M. Ervin, J. Ho y W. C. Lineberger, «Negative ion photoelectron spectroscopy of halocarbene anions (HCF⁻, HCCl⁻, HCB⁻, and HCl⁻); photoelectron angular distributions and neutral triplet excitation energies», *The Journal of Physical Chemistry* **96**, 1130-1141 (1992).

- ⁴⁹R. L. Schwartz, G. E. Davico, T. M. Ramond y W. Carl Lineberger, «Singlet-Triplet Splittings in CX₂ (X = F, Cl, Br, I) Dihalocarbenes via Negative Ion Photoelectron Spectroscopy», *Journal of Physical Chemistry A* **103**, 8213-8221 (1999).
- ⁵⁰D. G. Leopold, K. K. Murray, A. E. S. Miller y W. C. Lineberger, «Methylene: A study of the \tilde{X}^3B_1 and a \tilde{a}^1A_1 states by photoelectron spectroscopy of CH₂⁻ and CD₂⁻», *The Journal of Chemical Physics* **83**, 4849-4865 (1985).
- ⁵¹C. Tao, C. Mukarakate y S. A. Reid, «Single vibronic level emission spectroscopy of the over(A⁻)₁ B₁ → over(X⁻)₁ A₁ system of dibromocarbene», *Journal of Molecular Spectroscopy* **241**, 136-142 (2007).
- ⁵²C. Tao, C. Mukarakate y S. A. Reid, «Single vibronic level emission spectroscopy of the $\tilde{A}^1A'' \rightarrow \tilde{X}^1A'$ system of bromochlorocarbene», *Journal of Molecular Spectroscopy* **246**, 113-117 (2007).
- ⁵³C. Tao, C. Ebben y S. A. Reid, «Fluorescence Excitation and Emission Spectroscopy of the X¹A → \tilde{A} ¹A System of CHI and CDI», *The Journal of Physical Chemistry A* **113**, 13407-13412 (2009).
- ⁵⁴M. Deselnicu, C. Tao, C. Mukarakate y S. A. Reid, «Fluorescence excitation and emission spectroscopy of the \tilde{A} ¹A ← X¹A system of CHBr», *Journal of Chemical Physics* **124**, 10.1063/1.2183302 (2006).
- ⁵⁵I. Shavitt, «Geometry and singlet-triplet energy gap in methylene: a critical review of experimental and theoretical determinations», *Tetrahedron* **41**, 1531-1542 (1985).
- ⁵⁶C. Tao, C. Ebben, H. T. Ko y S. A. Reid, «First observation of the elusive iodocarbene: Ground state multiplicity and singlet-triplet gap of CHI», *Physical Chemistry Chemical Physics* **10**, 6090-6092 (2008).
- ⁵⁷S. W. Wren, K. M. Vogelhuber, K. M. Ervin y W. C. Lineberger, «The photoelectron spectrum of CCl₂⁻: the convergence of theory and experiment after a decade of debate», *Physical Chemistry Chemical Physics* **11**, 4745 (2009).
- ⁵⁸H. Fan, I. Ionescu, C. Annesley y S. A. Reid, «Lifetime lengthening and the Renner-Teller effect in the HCF (\tilde{A} ¹A ← X¹A) system», *Chemical Physics Letters* **378**, 548-552 (2003).
- ⁵⁹M. Piris e I. Mitxelena, «DoNOF: An open-source implementation of natural-orbital-functional-based methods for quantum chemistry», *Computer Physics Communications* **259**, 107651 (2021).
- ⁶⁰D. G. A. Smith, L. A. Burns, A. C. Simmonett, R. M. Parrish, M. C. Schieber, R. Galvelis, P. Kraus, H. Kruse, R. D. Remigio, A. Alenaizan, A. M. James, S. Lehtola,

- J. P. Misiewicz, M. Scheurer, R. A. Shaw, J. B. Schriber, Y. Xie, Z. L. Glick, D. A. Sirianni, J. S. O'Brien, J. M. Waldrop, A. Kumar, E. G. Hohenstein, B. P. Pritchard, B. R. Brooks, H. F. Schaefer, A. Y. Sokolov, K. Patkowski, A. E. DePrince, U. Bozkaya, R. A. King, F. A. Evangelista, J. M. Turney, T. D. Crawford y C. D. Sherrill, «Psi4 1.4: Open-source software for high-throughput quantum chemistry», *The Journal of Chemical Physics* **152**, 184108 (2020).
- ⁶¹S. Gronert, J. R. Keeffe y R. A. More O'Ferrall, «Stabilities of carbenes: Independent measures for singlets and triplets», *Journal of the American Chemical Society* **133**, 3381-3389 (2011).
- ⁶²D. Y. Kim, D. C. Yang, J. M. L. Madrdejós, A. Hajibabaei, C. Baig y K. S. Kim, «Anisotropic and amphoteric characteristics of diverse carbenes», *Physical Chemistry Chemical Physics* **20**, 13722-13733 (2018).
- ⁶³G. B. Bacskay, «Quantum chemical characterization of the $\tilde{X}(^1A')$, $\tilde{a}(^3A'')$ and $\tilde{A}(^1A'')$ States of CHBr and CHI and computed heats of formation for CHI and CI», *Journal of Physical Chemistry A* **114**, 8625-8630 (2010).
- ⁶⁴J. M. Montgomery, E. Alexander y D. A. Mazziotti, «Prediction of the Existence of LiCH: A Carbene-like Organometallic Molecule», en, *J. Phys. Chem. A* **124**, 9562-9566 (2020).
- ⁶⁵J. F. Harrison, R. C. Liedtke y J. F. Liebman, «The Multiplicity of Substituted Acyclic Carbenes and Related Molecules», *Journal of the American Chemical Society* **101**, 7162-7168 (1979).
- ⁶⁶M. R. Nimlos, G. Davico, C. M. Geise, P. G. Wenthold, W. C. Lineberger, S. J. Blanksby, C. M. Hadad, G. A. Petersson y G. B. Ellison, «Photoelectron spectroscopy of HCCN^- and HCNC^- reveals the quasilinear triplet carbenes, HCCN and HCNC», *The Journal of Chemical Physics* **117**, 4323-4339 (2002).
- ⁶⁷A. R. W. McKellar, P. R. Bunker, T. J. Sears, K. M. Evenson, R. J. Saykally y S. R. Langhoff, «Far infrared laser magnetic resonance of singlet methylene: Singlet-triplet perturbations, singlet-triplet transitions, and the singlet-triplet splitting^a», *The Journal of Chemical Physics* **79**, 5251-5264 (1983).
- ⁶⁸D. G. Leopold, K. K. Murray y W. C. Lineberger, «Laser photoelectron spectroscopy of vibrationally relaxed CH_2^- : A reinvestigation of the singlet-triplet splitting in methylene», *The Journal of Chemical Physics* **81**, 1048-1050 (1984).

- ⁶⁹S. Datta y H. F. Davis, «Direct Observation of Ethylidene (CH_3CH), the Elusive High-Energy Isomer of Ethylene», *The Journal of Physical Chemistry Letters* **11**, 10476-10481 (2020).
- ⁷⁰K. K. Murray, D. G. Leopold, T. M. Miller y W. C. Lineberger, «Photoelectron spectroscopy of the halocarbene anions HCF^- , HCCl^- , HCB^- , HCl^- , CF_2^- , and CCl_2^- », *The Journal of Chemical Physics* **89**, 5442-5453 (1988).
- ⁷¹S. Koda, «Emission and energy transfer of triplet difluoromethylene produced in the reaction of oxygen atoms with tetrafluoroethylene», *Chemical Physics Letters* **55**, 353-357 (1978).
- ⁷²B. Ruscic, M. Litorja y R. L. Asher, «Ionization energy of methylene revisited: Improved values for the enthalpy of formation of CH_2 and the bond dissociation energy of CH_3 via simultaneous solution of the local thermochemical network», *Journal of Physical Chemistry A* **103**, 8625-8633 (1999).
- ⁷³K. K. Irikura, W. A. Goddard y J. L. Beauchamp, «Singlet-triplet gaps in substituted carbenes CXY ($X, Y = \text{H, fluoro, chloro, bromo, iodo, silyl}$)», *Journal of the American Chemical Society* **114**, 48-51 (1992).