

UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA

FACULTAD DE CIENCIAS

Departamento de Química Física

MECANISMOS DE REACCIÓN FOTOQUÍMICOS DE NITRO- Y NITROSOCOMPUESTOS DESDE LAS APROXIMACIONES CASSCF Y CASPT2: RELEVANCIA DE LOS PROCESOS NO ADIABÁTICOS

TESIS PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

Daniel Peláez Ruiz

Bajo la dirección de

Prof. Dr. Juan Francisco Arenas Rosado

Prof. Dr. Juan Soto Martín

Málaga, Junio 2007

A mi madre

A Zulema

Agradecimientos

No es fácil dejar constancia, en este pequeño espacio, de la gran cantidad de personas que, de una u otra forma, han sido partícipes del desarrollo de esta Tesis Doctoral. Igualmente resulta difícil mostrar en pocas palabras mi gratitud hacia aquellos que, día a día, me han acompañado y apoyado en esta labor. Especialmente, quisiera agradecer:

Al Prof. Dr. Juan Soto Martín, director de esta Tesis, por la paciencia, dedicación y amistad que me ha demostrado, por sus enseñanzas científicas y humanas, así como por el camino recorrido y por recorrer.

Al Prof. Dr. Juan Francisco Arenas Rosado, director de esta Tesis, por la confianza en mí depositada y por su gran calidad, tanto humana como científica.

Al Prof. Dr. Juan Carlos Otero Fernández de Molina, por el gran apoyo, cercanía, amistad y simpatía que me ha brindado.

Al Prof. Dr. Juan Antonio Rodríguez Ruiz, por su amistad y sus excelentes consejos científicos, así como por el interés y entusiasmo mostrado en este proyecto que ahora culmina.

A la Prof. Dra. Isabel López Tocón, por su amistad y continuo ánimo.

Al Prof. Dr. José Luis Castro Gómez, por su cordialidad y amabilidad.

Al Prof. Dr. Juan José Alonso Pereda del Departamento de Física Aplicada por su amistad, su inestimable ayuda informática y constante apoyo.

A mis compañeros de fatigas, Silvia P. Centeno Benigno, M. Rosa López Ramírez, David Fernández Ruiz-Gavilán y Francisco J. Ávila Ferrer, por tantos momentos, tantas vivencias, tantas risas y, sobre todo, por su amistad.

Al resto de Profesores y compañeros del Departamento de Química Física, por su cordialidad y amabilidad. En particular, me gustaría agradecer a Lourdes su atención y amabilidad.

Al Prof. Dr. Gregorio Torres García y al Prof. Dr. Francisco Nájera Albendín del Departamento de Química Orgánica por la desinteresada ayuda que me han prestado a lo largo del desarrollo de esta Tesis.

Al Prof. Dr. Francisco J. Alonso, al Prof. Dr. Antonio Heredia y al Prof. Dr. Javier Márquez del Departamento de Biología Molecular y Bioquímica, por tantos cafés-tertulia que hemos compartido.

A los estupendos amigos que he hecho en el Laboratorio de Caracterización de Biopolímeros Vegetales, Antonio y Gloria, Alejandro y Chelo. Asimismo, me gustaría agradecer la desinteresada ayuda técnica de Rafael Cameselle.

Al polifacético José Reina, por la amistad que nos une, por ser promotor y co-fundador, feliz administrador, músico y oyente del que se cuenta, se dice, se rumorea es el mejor silbido de Antequera y parte del extranjero.

Al Prof. Dr. Luis Serrano Andrés y a la Prof. Dra. Manuela Merchán Bonete de la Universidad de Valencia, por su generosa hospitalidad durante mi breve, pero intensa, estancia en el Instituto de Ciencia Molecular.

Al Prof. Dr. Stuart C. Althorpe, al Dr. Marko T. Cvitaš y al Dr. Aditya N. Panda por su ayuda, amistad y estupenda acogida en el Departamento de Química de la Universidad de Cambridge.

Para finalizar, quisiera dedicar unas líneas a aquellas personas que, sin pertenecer al ámbito académico, han compartido esta primera etapa de mi vida.

A mi madre, mi ejemplo de fuerza, bondad, optimismo y felicidad.

A mis hermanos, Néstor y Alejandro, por hacerme sentir cada día más y más orgulloso de ellos. Y a *Uva*, por regalarnos su desbordante alegría.

A mis amigos, por lo afortunado que me hacen al estar ahí.

Por último, a Zulema, la persona que, como nadie, ha vivido la parte humana de este Trabajo. *Gracias por tu sonrisa y tu magia.*

Índice general

1. Introducción **1**

2. Reactividad Química **5**
2.1. Aproximación de Born-Oppenheimer 5
2.1.1. Representaciones adiabáticas y diabáticas 8
2.2. Superficies de Energía Potencial 8
2.3. Intersecciones cónicas 11
2.3.1. Cambio de signo de la función de onda 13
2.3.2. Vectores NAC y GD 15
2.4. Acoplamiento espín-órbita 18
2.4.1. Acoplamiento SO no relativista 19
2.4.2. Ecuación de Klein-Gordon 22
2.4.3. Ecuación de Dirac 23
2.4.4. Cruces entre sistemas 32
2.5. Fuerza del Oscilador 33

3. Métodos Ab Initio **37**
3.1. El problema electrónico molecular 37
3.2. El método de Hartree-Fock 39
3.3. El método CASSCF 42
3.4. El método CASPT2 46
3.5. Teoría del Funcional de la Densidad 50
3.6. Funciones de base 55

4. Metodología **57**
4.1. El nivel de cálculo: CASPT2//CASSCF 57
4.2. Elección del espacio activo 60
4.3. Representación de Superficies 61
4.3.1. Curvas de Energía Potencial 62
4.3.2. Superficies de Energía Potencial 63
4.4. Análisis vibracional 65
4.4.1. Puntos estacionarios 66
4.4.2. Puntos no estacionarios 67

5. English Summary **69**
5.1. Introduction 69
5.2. Nitrogen Dioxide 72
5.2.1. Computational Details 72

5.2.2. Vertical Transitions . . . 73
5.3. Nitromethane . . . 74
5.3.1. Computational Details . . . 75
5.3.2. Dissociation and Isomerization . . . 75
5.3.3. Vertical Transitions . . . 76
5.3.4. Adiabatic Dissociations . . . 77
5.3.5. Photodecomposition Mechanism . . . 78
5.3.6. Photodecomposition on Triplet Surfaces . . . 79
5.3.7. Radical Anion of Nitromethane . . . 80
5.4. Nitrosomethane . . . 83
5.4.1. Computational Details . . . 83
5.4.2. Vertical Transitions . . . 83
5.4.3. Dissociation into $CH_3 + NO$ . . . 84
5.4.4. Tautomerization $CH_3NO \rightarrow CH_2NOH$ . . . 85
5.4.5. Tautomerization $CH_3NO \rightarrow CH_2NHO$ . . . 85
5.4.6. Isomerization $CH_3NO \rightarrow CH_3ON$ . . . 85
5.5. Nitramide . . . 86
5.5.1. Computational Details . . . 87
5.5.2. Vertical Transitions . . . 88
5.5.3. Photochemistry on Singlet Surfaces . . . 89
5.5.4. Photochemistry on Triplet Surfaces . . . 91
5.5.5. Isomerization into NH_2ONO . . . 91
5.6. Nitrosamine . . . 93
5.6.1. Computational Details . . . 95
5.6.2. Vertical Transitions . . . 95
5.6.3. Photodissociation into $NH_2 + NO$ . . . 95
5.6.4. Homolytic dissociation and tautomerizations on ground electronic state . . . 97
5.6.5. Triplet Surfaces . . . 98
5.7. N-Nitrosodimethylamine . . . 98
5.7.1. Computational Details . . . 99
5.7.2. Ground State Geometry and Vertical Transitions . . . 100
5.7.3. NDMA dissociation on S_1 and S_2 surfaces . . . 100
5.7.4. DMA radical chemistry . . . 101
5.7.5. Phosphorescence and T_1 chemistry . . . 102
5.7.6. NDMA Tautomerizations . . . 102
5.8. Conclusions . . . 103

6. Dióxido de Nitrógeno **105**
6.1. Introducción . . . 105
6.2. Detalles computacionales . . . 106
6.3. Transiciones verticales . . . 108
6.4. Disociación $NO_2 \rightarrow NO + O$ . . . 108

7. Nitrometano **113**
7.1. Introducción . . . 113
7.2. Detalles Computacionales . . . 115
7.3. Disociación térmica e isomerización . . . 117
7.4. Transiciones verticales . . . 124
7.5. Disociaciones adiabáticas . . . 124

7.6. Mecanismo de fotodescomposición 129
7.7. Disociación en superficies tripletes 136
7.8. Radical anión nitrometano 139

8. Nitrosometano **147**
8.1. Introducción 147
8.2. Detalles computacionales 148
8.3. Transiciones verticales 150
8.4. Disociación $CH_3NO \rightarrow CH_3 + NO$ 151
8.5. Tautomerización $CH_3NO \rightarrow CH_2NOH$ 155
8.6. Tautomerización $CH_3NO \rightarrow CH_2NHO$ 155
8.7. Isomerización $CH_3NO \rightarrow CH_3ON$ 158

9. Nitramida **163**
9.1. Introducción 163
9.2. Detalles computacionales 165
9.3. Transiciones verticales 167
9.4. Fotoquímica en estados singletes 168
9.5. Estados tripletes 177
9.6. Isomerización a peroxonitrosamida 178

10. Nitrosamida **187**
10.1. Introducción 187
10.2. Detalles computacionales 190
10.3. Transiciones verticales 190
10.4. Fotodisociación $NH_2NO \rightarrow NH_2 + NO$ 192
10.5. Disociación homolítica y tautomerizaciones 199
10.6. Superficies tripletes 202

11. N-Nitrosodimetilamina **207**
11.1. Introducción 207
11.2. Detalles computacionales 208
11.3. Geometría de equilibrio y transiciones verticales 209
11.4. Disociación de NDMA en S_1 y S_2 212
11.5. Química del radical DMA 217
11.6. Superficie T_1 220
11.7. Tautomerizaciones de NDMA 221

12. Conclusiones **225**

Índice de Figuras

2.1. Camino de mínima energía 9
2.2. Intersección cónica 14
2.3. Procesos monofotónicos en un sistema de dos niveles 33

4.1. Comparación de las curvas de disociación SS-CASPT2 y MS-CASPT2 para el LiF 59
4.2. Rotura de simetría de la función de onda CASSCF(10,7) para el nitrometano 61
4.3. Construcción del vector de interpolación 62
4.4. Representación de una curva de energía potencial a partir de una interpolación lineal sobre la correspondiente superficie de energía potencial 64

6.1. Orientación de la molécula de dióxido de nitrógeno 106
6.2. Orbitales moleculares de dióxido de nitrógeno incluidos en el espacio activo 107
6.3. Curvas de energía potencial MS-CASPT2 para los estados dobletes de valencia de menor energía en la disociación: $NO_2 \rightarrow NO + O$ 111

7.1. Orbitales moleculares de nitrometano incluidos en el espacio activo 116
7.2. Puntos estacionarios CASPT2 de nitrometano relacionados con su disociación e isomerización a metilnitrito en el estado electrónico fundamental. 118
7.3. Curvas de disociación CASPT2 de simetría C_s para nitrometano y *trans-trans*-metilnitrito 120
7.4. Curvas de energía potencial B3LYP y CASPT2 para la disociación homolítica de nitrometano en el estado fundamental y carga residual del fragmento NO_2 a lo largo de la misma 122
7.5. Comparación de las curvas IRC (B3LYP y CASSCF) e interpolación lineal CASSCF para la isomerización de nitrometano a metilnitrito 123
7.6. Puntos estacionarios de nitrometano relacionados con las disociaciones adiabáticas en los estados electrónicos singletes y tripletes accesibles tras la excitación a 193 nm 126
7.7. Estados electrónicos CASSCF de dióxido de nitrógeno y radical metilo implicados en la fotodisociación de nitrometano 128

7.8. Curvas de energía potencial correspondientes a las disociaciones en CH_3 y NO_2 en los estados de valencia accesibles tras excitación a 193 nm . . . 129
7.9. Geometrías de las intersecciones cónicas y cruces entre sistemas de nitrometano implicados en su fotodescomposición . . . 131
7.10. Interpolaciones MS-CASPT2 (C_s) en estados singletes entre la geometría de Franck-Condon y los cónicos $Ci1$, $Ci2$ y $Ci3$ . . . 134
7.11. Interpolaciones MS-CASPT2 (C_s) entre la geometría de Franck-Condon y el cónico $Ci4$ y los productos de la extrusión de oxígeno 135
7.12. Interpolaciones MS-CASPT2 de simetría C_s en estados singletes y tripletes entre la geometría de Franck-Condon y los cruces entre sistemas $Isc1$, $Isc2$ e $Isc3$ . . . 137
7.13. Interpolaciones MS-CASPT2 de simetría C_1 entre el punto de Franck-Condon y el cruce entre sistemas $Isc4$ (T_4/S_2) y entre este último punto y los productos de disociación $CH_3NO + O$ . . 138
7.14. Puntos estacionarios CASSCF del radical anión de nitrometano relacionados con las disociaciones adiabáticas en $CH_3 + NO_2^-$ y $CH_3O^- + NO$ e isomerización a CH_3ONO^- en superficies dobletes 140
7.15. Curvas de energía potencial CASPT2 del estado enlazado de valencia del radical anión nitrometano ($^2A'$) y nitrometano neutro ($^1A'$) para la disociación en $CH_3 + NO_2^-$ y $CH_3 + NO_2$ . . . 142
7.16. Puntos estacionarios del radical anión nitrometano en las superficies dobletes B3LYP/aug-cc-pVTZ . . . 143
7.17. Interpolación lineal B3LYP/aug-cc-pVDZ entre *cis*-metilnitrito y los productos de disociación: anión metóxido y óxido nítrico . . 144
7.18. Curva IRC B3LYP/aug-cc-pVDZ para el estado de transición $TsDFT_{CH_3O}$ . . . 144
7.19. Principales procesos del radical anión nitrometano . . . 146

8.1. Orbitales moleculares de nitrosometano incluidos en el espacio activo . . . 149
8.2. Puntos críticos CASPT2 de nitrosometano implicados en su disociación homolítica en CH_3 y NO en su estado electrónico fundamental y los tres estados excitados singletes de menor energía . 152
8.3. Interpolaciones lineales MS-CASPT2 de simetría C_s para el proceso de disociación homolítica de nitrosometano en CH_3 y NO en el estado electrónico fundamental y los tres estados singletes excitados de menor energía . . . 153
8.4. Interpolaciones lineales CASPT2 de simetría C_s correspondientes a la disociación homolítica en T_1 y la interpolación lineal entre el mínimo $M1$ e $Isc1$ . . . 154
8.5. Puntos críticos CASPT2 implicados en la isomerización de nitrosometano a formaldehido oxima en S_0 y S_1 . . . 156
8.6. Interpolaciones lineales entre nitrosometano y formaldehido oxima para los estados S_0 y S_1 . . . 157
8.7. Puntos críticos CASPT2 implicados en la isomerización de nitrosometano a nitrona en S_0 y S_1 . . . 159
8.8. Puntos críticos CASPT2 implicados en la isomerización de nitrosometano a metoxinitreno . . . 160

8.9. Interpolaciones lineales CASPT2 para: (a) isomerización directa de nitrosometano a metoxinitreno en las superficies S_0, S_1 y T_1 . 162

9.1. Orbitales moleculares de nitramida incluidos en el espacio activo 166
9.2. Puntos críticos de nitramida en las superficies singletes. 171
9.3. Curvas de energía potencial MS-CASPT2 para los estados singletes de menor energía en relación con la disociación adiabática de nitramida 172
9.4. Curvas de energía potencial MS-CASPT2 singletes y tripletes para las disociaciones de nitramida desde los puntos estacionarios. 173
9.5. Curvas de energía potencial MS-CASPT2 conectando la geometría de Franck-Condon y las distintas intersecciones cónicas 174
9.6. Puntos críticos del radical aminilo relacionados con la descomposición de nitramida 175
9.7. Curvas MS-CASPT2 de energía potencial para la reacción de extrusión de oxígeno 175
9.8. Puntos críticos de nitramida en las superficies tripletes 178
9.9. Curvas de energía potencial MS-CASPT2 entre la geometría de Franck-Condon y los cruces entre sistemas 179
9.10. Geometrías CASPT2 de nitramida implicadas en los procesos de disociación homolítica e isomerización a peroxonitrosamida . . . 181
9.11. Interpolaciones lineales correspondientes a la disociación homolítica de nitramida en $NH_2 + NO_2$ y a la de peroxonitrosamida en $NH_2O + NO$ 181
9.12. Camino intrínseco de reacción B3LYP/6-31G* para la isomerización $NH_2 + NO_2 \rightarrow NH_2ONO$ 183
9.13. Camino intrínseco de reacción CASSCF/ANO-L(I) para la isomerización $NH_2 + NO_2 \rightarrow NH_2ONO$ 183
9.14. Superficie de energía potencial de dimensión reducida CASSCF / ANO-L(II) para la reacción $NH_2NO_2 \rightarrow NH_2ONO$ 184
9.15. Superficie de energía potencial de dimensión reducida B3LYP / aug-cc-pVDZ para la reacción $NH_2NO_2 \rightarrow NH_2ONO$ 185
9.16. Superficie de energía potencial de dimensión reducida CASSCF / ANO-L(II) para la reacción $CH_3NO_2 \rightarrow CH_3ONO$ 186
9.17. Interpolación lineal MS-CASPT2/ANO-L(I) entre el mínimo de nitramida y la intersección cónica Ci_{isom} 186

10.1. Orbitales moleculares de nitrosamida incluidos en el espacio activo 191
10.2. Puntos críticos de nitrosamida sobre las superficies de energía potencial singletes 193
10.3. Geometrías de los productos de las disociaciones homolíticas . . . 194
10.4. Curvas MS-CASPT2 de las principales rutas de disociación de nitrosamida en las superficies singletes de menor energía 196
10.5. Caminos de mínima energía entre los puntos críticos de S_2 197
10.6. Puntos críticos de nitrosamida relacionados con sus tautomerizaciones a hidroxildiimida y N-óxido de diimida 200
10.7. Comparación de los perfiles de energías MS-CASPT2 correspondientes a las reacciones de más baja energía en S_0 201
10.8. Puntos críticos de nitrosamida sobre la superficie de energía potencial T_1 203

10.9. Interpolaciones lineales MS-CASPT2 mostrando los cruces entre sistemas 204
10.10Perfiles MS-CASPT2 para las interpolaciones lineales correspondientes a las disociaciones $NH_2(1^2B_1)+NO(X^2\Pi)$ desde los puntos $M8$, $M9$, en superficies tripletes y $M10$ en superficies singletes y tripletes 205
10.11Diagrama de energías relativas para todos los puntos críticos . . 206

11.1. Orbitales moleculares de NDMA incluidos en el espacio activo . . 209
11.2. Puntos críticos de NDMA sobre las superficies de energía potencial singletes 213
11.3. Perfiles de energía MS-CASPT2 de las principales rutas de disociación de NDMA en las superficies singletes de menor energía . 215
11.4. Perfiles de energía MS-CASPT2 para las geometrías de NDMA optimizadas a lo largo de los Caminos de Mínima Energía en S_2 . 216
11.5. Puntos críticos de DMA y derivados 218
11.6. Interpolaciones lineales MS-CASPT2 para las reacciones de DMA 219
11.7. Puntos críticos de NDMA en la superficie T_1 221
11.8. Interpolaciones lineales MS-CASPT2 en T_1 222
11.9. Puntos críticos de NDMA relacionados con su tautomerización . 223

Índice de Tablas

6.1. Tabla de carácteres del grupo puntual C_{2v} 106
6.2. Parámetros CASPT2 de los mínimos de NO_2 en las dos superficies dobletes de menor energía 108
6.3. Transiciones verticales MS-CASPT2 de dióxido de nitrógeno desde el mínimo 1^2A_1 109
6.4. Transiciones verticales MS-CASPT2 de dióxido de nitrógeno desde la geometría 1^2A_1 con el espacio activo CAS(13,11) 110

7.1. Parámetros geométricos de nitrometano 118
7.2. Parámetros geométricos de metilnitrito (I) 119
7.3. Parámetros geométricos de metilnitrito (II) 120
7.4. Energías de los puntos críticos de nitrometano y metilnitrito relacionados con su disociación homolítica e isomerización a metilnitrito en el estado electrónico fundamental 121
7.5. Transiciones verticales MS-CASPT2 de nitrometano 125
7.6. Energías MS-CASPT2 de los puntos críticos relacionados con la disociación adiabática en las superficies de energía potencial accesibles tras excitación a 193 nm 127
7.7. Energías MS-CASPT2 de las intersecciones cónicas y cruces entre sistemas relacionados con el mecanismo de fotodescomposición de nitrometano 130
7.8. Ocupación de los orbitales activos en el límite de disociación $CH_3NO + O$ en superficies singletes 132
7.9. Energías MS-CASPT2 de los puntos críticos del radical anión de nitrometano en las superficies dobletes 141

8.1. Energías y fuerzas del oscilador MS-CASPT2 de las transiciones verticales de nitrosometano 150
8.2. Energías CASPT2 de los puntos críticos relacionados con la disociación de nitrosometano en radical metilo y óxido nítrico en las superficies singletes y tripletes 151
8.3. Energías CASPT2 de los puntos críticos implicados en la tautomerización $CH_3NO \rightarrow CH_2NOH$ 157
8.4. Energías CASPT2 de los puntos críticos implicados en la tautomerización $CH_3NO \rightarrow CH_2NHO$ 158
8.5. Energías CASPT2 de los puntos críticos implicados en la isomerización $CH_3NO \rightarrow CH_3ON$ 161

MENÚ SALIR

9.1. Energías MS-CASPT2 de las transiciones verticales de nitramida a los estados singletes y tripletes . . . 168
9.2. Energías y fuerzas del oscilador MS-CASPT2 de las transiciones verticales de nitramida a los estados singletes de baja energía para distintos disolventes en orden creciente de constante dieléctrica . 168
9.3. Energías MS-CASPT2 de los puntos críticos de nitramida en las superficies singletes y tripletes de baja energía, implicados en la fotodescomposición . . . 169
9.4. Ocupación de los orbitales activos en el límite de disociación $NH_2NO + O$ para superficies singletes . . . 176
9.5. Parámetros geométricos CASSCF, CASPT2 y experimentales de nitramida . . . 180
9.6. Energías de los puntos críticos de nitramida relacionados con su disociación homolítica e isomerización en el estado electrónico fundamental . . . 182
9.7. Parámetros geométricos del estado de transición para el proceso $NH_2NO_2 \rightarrow NH_2ONO$ localizado mediante métodos monoconfiguracionales . . . 182

10.1. Energías MS-CASPT2 de las transiciones verticales de nitrosamida a los estados singletes y tripletes de menor energía . . . 192
10.2. Energías MS-CASPT2 de los puntos críticos de nitrosamida relacionados con su descomposición en estados singletes . . . 195
10.3. Energías MS-CASPT2 de los puntos críticos de nitrosamida relacionados con las tautomerizaciones . . . 202
10.4. Energías MS-CASPT2 de los puntos críticos más relevantes de nitrosamida en la superficie T_1 . . . 204

11.1. Parámetros geométricos de NDMA . . . 210
11.2. Energías MS-CASPT2 de las transiciones verticales de NDMA a los estados singletes y tripletes de menor energía . . . 211
11.3. Energías MS-CASPT2 de las transiciones verticales de NDMA obtenidas mediante cálculos PCM . . . 212
11.4. Energías MS-CASPT2 de los puntos críticos de NDMA relacionados con su fotodescomposición en estados singletes . . . 214
11.5. Energías MS-CASPT2 de los puntos críticos de DMA relacionados con su fotodescomposición en estados dobletes . . . 217
11.6. Energías MS-CASPT2 de los puntos críticos de NDMA en el primer estado triplete . . . 222

Capítulo 1

Introducción

La presente Tesis está dedicada al estudio computacional de los mecanismos de reacción fotoquímicos de nitrocompuestos simples: nitrometano y nitramida, y sus nitrosoderivados correspondientes: nitrosometano y nitrosamina. De igual modo, sobre la base de los resultados obtenidos para nitrosamina, se ha estudiado la N,N-dimetilnitrosamina. Este trabajo ha sido realizado en en el Grupo de Espectroscopía y Estructura Molecular (FQM103) del Departamento de Química Física de la Universidad de Málaga.

Los objetivos generales que se proponen son:

- Establecer el mecanismo de reacción fotoquímico de nitro- y nitrosocompuestos. En particular, se analizan: nitrometano, nitramida, nitrosometano, nitrosamida y N,N-dimetilnitrosamina, de los que no hay estudios previos al respecto.

- Proponer una metodología para el análisis de la reactividad de esta clase de moléculas.

- Comparar los resultados obtenidos mediante distintos métodos.

El cuerpo de esta Tesis puede dividirse en dos bloques principales: (i) una introducción teórico-metodológica, (capítulos 2-4) y (ii) el conjunto de resultados obtenidos, (capítulos 6-11). Asimismo, de acuerdo con la normativa establecida para la obtención de la Mención de Doctorado Europeo, el capítulo 5 presenta un extenso resumen de la presente Tesis, en lengua inglesa.

La introducción teórica comienza con la Aproximación Born-Oppenheimer, describiéndose, en particular, las Superficies de Energía Potencial y su topología. Por su especial importancia en los procesos fotoquímicos, se introducen: (i) los cruces entre superficies de igual multiplicidad (intersecciones cónicas) y (ii) de distinta multiplicidad (cruces entre sistemas), así como el formalismo matemático necesario para su descripción. A continuación se presentan los fundamentos de los métodos de cálculo *ab initio* empleados. Por último, en el capítulo de Metodología se recogen, sucinta y razonadamente, las características particulares de las técnicas utilizadas.

El segundo bloque presenta todos los resultados obtenidos en relación con los procesos fotoquímicos de las moleculas antes indicadas. Cada uno de estos capítulos responde a un esquema similar. En primer lugar, se presenta un breve resumen de los principales trabajos previos, tanto experimentales como teóricos, con relación a la molécula en cuestión. Seguidamente, se describe el método concreto del que se ha hecho uso (tipo de cálculo, base electrónica, etc...). A continuación, se presentan y discuten los resultados obtenidos, en términos de:

- Cálculo de las geometrías de equilibrio y sus transiciones verticales. Para un posterior análisis es imprescindible el conocimiento del carácter y naturaleza los estados electrónicos implicados en el proceso fotoquímico y, a tal fin, se requiere una geometría precisa del mínimo del estado electrónico fundamental.

- Localización y caracterización de los puntos críticos relevantes para el proceso en estudio. Es decir, optimización de puntos estacionarios (mínimos, puntos de ensilladura) y cruces entre superficies (intersecciones cónicas y cruces entre sistemas) en los estados electrónicos accesibles.

- Análisis topológico de la región de la superficie de energía potencial de interés. Por medio de Interpolaciones Lineales en Coordenadas Internas y representación de Superficies de Energía Potencial de Dimensión Reducida.

- Establecimiento de un mecanismo de reacción.

Para la realización de esta Tesis se han utilizado fundamentalmente tres paquetes de programas de cálculo químico-cuántico: MOLCAS [1], GAUSSIAN [2] y GAMESS [3]. Las representaciones de los orbitales y estructuras moleculares han sido realizadas con los programas MOLDEN [4] y MACMOLPLT [5], respectivamente. Asimismo, se ha hecho uso de diversos programas desarrollados por nosotros para el análisis de puntos no estacionarios y preparación del vector de interpolación y los vectores generadores, como se describe en el capítulo 4.

Por último, se presenta la lista de los trabajos publicados como resultado de esta Tesis:

- D. Peláez, J.F. Arenas, J.C. Otero, J. Soto, *Dependence of N-Nitrosodimethylamine Photodecomposition on the Irradiation Wavelength: Excitation to the S_2 State as a Doorway to the Dimethylamine Radical Ground State Chemistry*, J. Org. Chem., (en prensa)

- D. Peláez, J.F. Arenas, J.C. Otero, J. Soto, *A complete self-consistent field study of the photochemistry of nitrosamine*, J. Chem. Phys. **125**, 164311 (2006), seleccionado y publicado por el *American Institute of Physics* en la revista *The Virtual Journal of Ultrafast Science*, Noviembre (2006).

- J. Soto, J.F. Arenas, J.C. Otero, D. Peláez, *Effect of an S_1/S_0 conical intersection on the chemistry of nitramide in its ground state. A comparative CASPT2 study of the nitro-nitrite isomerization reactions in nitramide and nitromethane*, J. Phys. Chem. A **110**, 8221 (2006)

- J.F. Arenas, J.C. Otero, D. Peláez, J. Soto, *CASPT2 study of the decomposition of nitrosomethane and its tautomerization reactions in the ground state and low-lying excited states*, J. Org. Chem. **71**, 983 (2006)

- J.F. Arenas, J.C. Otero, D. Peláez, J. Soto, *Photodissociation Mechanism of nitramide: a CAS-SCF and CASPT2 Study*, J. Phys. Chem. A **109**, 7172 (2005)

- J.F. Arenas, J.C. Otero, D. Peláez, J. Soto, *Role of Surface crossings in the photochemistry of nitromethane*, J. Chem. Phys. **122**, 084324 (2005)

- J.F. Arenas, J.C. Otero, D. Peláez, J. Soto, L. Serrano-Andrés, *Multiconfigurational Second-Order Perturbation study of the decomposition of the radical anion of nitromethane*, J. Chem. Phys. **121**, 4127 (2004)

- J.F. Arenas, J.C. Otero, D. Peláez, J. Soto, *The ground and excited state potential energy surfaces of nitromethane related to its dissociation dynamics after excitation at 193 nm*, J. Chem. Phys. **119**, 7814 (2003)

- J.F. Arenas, S.P. Centeno, I. López-Tocón, D. Peláez, J. Soto, *DFT and CASPT2 study of two thermal reactions of nitromethane: C-N bond cleavage and nitro-to-nitrite isomerization. An example of the inverse symmetry breaking deficiency in density functional calculations of an homolytic dissociation*, J. Mol. Struct. (THEOCHEM) **630**, 17 (2003)

Capítulo 2

Reactividad Química

2.1. Aproximación de Born-Oppenheimer

La aproximación de Born-Oppenheimer, consistente en la separación del movimiento nuclear y el electrónico, constituye el pilar fundamental de la Química Cuántica Molecular. Físicamente, esta aproximación viene justificada por la enorme diferencia de masa que existe entre núcleos y electrones[1] y, como consecuencia, se considera que los electrones se desplazan en el seno del campo creado por núcleos en posiciones fijas.

Para un sistema de N electrones y M núcleos, la ecuación de Schrödinger no relativista independiente del tiempo es

$$\hat{H}\Psi(\mathbf{r},\mathbf{R}) = E\Psi(\mathbf{r},\mathbf{R}) \tag{2.1}$$

siendo $\Psi(\mathbf{r},\mathbf{R})$ la función de onda total, que depende de las $3N$ coordenadas electrónicas y de las $3M$ coordenadas nucleares, y $\hat{H}$ el operador hamiltoniano que expresado en unidades atómicas se escribe como:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\sum_{\alpha}\nabla_{\alpha}^2 - \frac{1}{2}\sum_{i}\nabla_{i}^2 - \sum_{\alpha}\sum_{i}\frac{Z_\alpha e^2}{r_{\alpha i}} + \sum_{i}\sum_{j>i}\frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{\alpha}\sum_{\beta>\alpha}\frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{r_{\alpha\beta}} \tag{2.2}$$

donde los sumandos corresponden a: (i) energía cinética de los núcleos; (ii) energía cinética de los electrones; (iii) atracción núcleo-electrón; (iv) repulsión interelectrónica y (v) repulsión nuclear, respectivamente. Resulta conveniente expresar el operador hamiltoniano como suma de dos contribuciones, un hamiltoniano electrónico ($\hat{H}_{el}$), que incluye el término de repulsiones internucleares, y un operador nuclear ($\hat{T}_N$), que incluye únicamente la energía cinética nuclear (traslación, vibración y rotación).

$$\hat{H} = \hat{H}_{el} + \hat{T}_N \tag{2.3}$$

[1] En el caso más desfavorable, el átomo de hidrógeno, la masa del núcleo es 1836 veces la del electrón.

La función de onda total puede expandirse en funciones propias del operador $\hat{H}_{el}$, desarrollo conocido como expansión de Born-Oppenheimer. Si el conjunto de funciones de base electrónicas $\{\psi_i\}$ es completo, la expansión es exacta [6]:

$$\Psi(\mathbf{r},\mathbf{R}) = \sum_i \psi_i(\mathbf{r};\mathbf{R})\Theta_i(\mathbf{R}) \tag{2.4}$$

siendo $\Theta_i(\mathbf{R})$ la funciones nucleares que, para una configuración nuclear dada, constituyen los coeficientes de la expansión.

La aproximación de Born-Oppenheimer consiste pues en considerar que la función de onda total puede ser descrita por un único término de dicha expansión [7]:

$$\Psi(\mathbf{r},\mathbf{R}) = \psi_i(\mathbf{r};\mathbf{R})\Theta_i(\mathbf{R}) \tag{2.5}$$

donde $\psi_i(\mathbf{r};\mathbf{R})$ es la función de onda electrónica que depende paramétricamente de las coordenadas nucleares $\mathbf{R}$, esto es, cada configuración nuclear lleva asociado un conjunto propio de funciones electrónicas $\{\psi_i\}$.

Las funciones electrónicas son funciones propias del hamiltoniano electrónico, por ello, la ecuación

$$\hat{H}_{el}\psi_i(\mathbf{r};\mathbf{R}) = E_i(\mathbf{R})\psi_i(\mathbf{r};\mathbf{R}) \tag{2.6}$$

expresa el movimiento de un electrón en el seno del potencial creado por un conjunto de núcleos en las posiciones fijas $\mathbf{R}$. El valor propio $E_i(\mathbf{R})$ corresponde a la suma de la energía electrónica y la repulsión nuclear, que en nuestra aproximación es constante. Al representar $E_i(\mathbf{R})$ frente a las coordenadas moleculares se obtienen las Superficies de Energía Potencial (PES),[2] concepto clave en el estudio de la reactividad química. Mediante la caracterización topológica de las superficies de energía potencial es posible abordar el estudio de la reactividad y las propiedades espectroscópicas moleculares [8].

Insertando la expansión (2.4) en la ecuación (2.1)

$$(\hat{H}_{el} + \hat{T}_N)\sum_i \psi_i(\mathbf{r};\mathbf{R})\Theta_i(\mathbf{R}) = E\sum_i \psi_i(\mathbf{r};\mathbf{R})\Theta_i(\mathbf{R}) \tag{2.7}$$

Si se desarrolla el término correspondiente a la energía cinética nuclear, según

$$\nabla_\alpha^2 \sum_i \psi_i(\mathbf{r};\mathbf{R})\Theta_i(\mathbf{R}) = \nabla_\alpha\nabla_\alpha \sum_i \psi_i(\mathbf{r};\mathbf{R})\Theta_i(\mathbf{R})$$

$$\nabla_\alpha\nabla_\alpha \sum_i \psi_i\Theta_i = \sum_i \left(\nabla_\alpha^2\psi_i\Theta_i + 2\nabla_\alpha\psi_i\nabla_\alpha\Theta_i + \nabla_\alpha^2\Theta_i\psi_i\right)$$

y se introduce en (2.7) resulta:

$$\hat{H}_{el}\sum_i \psi_i\Theta_i - \frac{1}{2}\sum_\alpha\sum_i \left(\nabla_\alpha^2\psi_i\Theta_i + 2\nabla_\alpha\psi_i\nabla_\alpha\Theta_i + \nabla_\alpha^2\Theta_i\psi_i\right) = E\sum_i \psi_i\Theta_i \tag{2.8}$$

[2] Potential Energy Surface.

Si se multiplica por la izquierda por ψ_j y se integra sobre las coordenadas electrónicas, cada término por separado rinde:

$$\sum_i \left\langle \psi_j \left| \hat{H}_{el} \right| \psi_i \Theta_i \right\rangle = \sum_i E_i \langle \psi_j | \psi_i \rangle \Theta_i = E_j(\mathbf{R})\Theta_j \tag{2.9}$$

$$-\frac{1}{2}\sum_\alpha \sum_i \langle \psi_j | \nabla_\alpha^2 \psi_i \rangle \Theta_i \tag{2.10}$$

$$-\frac{1}{2}\sum_\alpha \sum_i 2 \langle \psi_j | \nabla_\alpha \psi_i \rangle \nabla_\alpha \Theta_i \tag{2.11}$$

$$-\frac{1}{2}\sum_\alpha \sum_i \langle \psi_j | \psi_i \rangle \nabla_\alpha^2 \Theta_i = -\frac{1}{2}\sum_\alpha \nabla_\alpha^2 \Theta_j \tag{2.12}$$

$$\left\langle \psi_j | E | \sum_i \psi_i \right\rangle \Theta_i = E\Theta_j \tag{2.13}$$

y agrupando los términos (2.9)-(2.13)

$$\begin{aligned} &(E_j(\mathbf{R}) - E)\Theta_j(\mathbf{R}) + \hat{T}_N \Theta_j(\mathbf{R}) \\ &= \sum_i \left(\left\langle \psi_j \left| \hat{T}_N \right| \psi_i \right\rangle \Theta_i(\mathbf{R}) - \frac{1}{2}\sum_\alpha 2 \left\langle \psi_j | \vec{\nabla}_\alpha \psi_i \right\rangle \vec{\nabla}_\alpha \Theta_i(\mathbf{R}) \right) \end{aligned} \tag{2.14}$$

Los dos sumandos de la parte derecha de la ecuación (2.14) constituyen los denominados *acoplamientos no adiabáticos*. El primero de ellos es el *acoplamiento no adiabático escalar*[3] y el segundo es el *acoplamiento de derivadas*.[4] La aproximación de Born-Oppenheimer consiste en despreciar estos acoplamientos de modo que la ecuación (2.14) queda reducida a:

$$(E_j(\mathbf{R}) - E)\Theta_j(\mathbf{R}) + \hat{T}_N \Theta_j(\mathbf{R}) = 0 \tag{2.15}$$

Las ecuaciones (2.15) se denominan ecuaciones de Born-Oppenheimer y describen el movimiento de traslación, vibración y rotación molecular sobre la superficie de energía potencial $E_j(\mathbf{R})$. En el caso de una molécula no rotante cuyo centro de masas está en reposo, $\Theta_j(\mathbf{R})$ representan las funciones de onda vibracionales. Por su parte, el valor propio $(E_j(\mathbf{R}) - E)$ es la contribución vibracional a la energía total, en el estado electrónico j.

En resumen, mediante la aproximación de Born-Oppenheimer se evita la resolución de la ecuación de Schrödinger para todas las partículas simultáneamente. Es decir, se desdobla el problema en dos partes: (i) se considera una conformación nuclear determinada de modo que los electrones se mueven en el campo creado por núcleos en posiciones fijas y (ii) una vez solucionado el problema electrónico, esto es, una vez obtenida la superficie de energía potencial, se resuelve la ecuación de Schrödinger para los núcleos.

[3] Non-adiabatic coupling.
[4] Derivative coupling.

2.1.1. Representaciones adiabáticas y diabáticas

Mediante la aproximación de Born-Oppenheimer se obtiene una función de onda en la representación adiabática,.[5] esto es, aquella en la que la matriz hamiltoniana es diagonal,

$$\left\langle \Psi_i^{(a)} | \hat{H}_{el} | \Psi_j^{(a)} \right\rangle = E_k^{(a)} \delta_{ij} \tag{2.16}$$

mientras que la representación matricial del operador energía cinética nuclear $\hat{T}_N$ es no diagonal, por lo que acopla distintos estados electrónicos. En la aproximación de Born-Oppenheimer, se desprecian los acoplamientos originados por el operador de energía cinética. Sin embargo, a pesar de que su validez se extiende a amplias regiones de las superficies de energía potencial, existen zonas, en especial aquellas en las que dos (o más) superficies se acercan suficientemente, para las que los acoplamientos cinéticos no pueden ser despreciados. Como consecuencia, la aproximación de Born-Oppenheimer deja de ser válida.

En estas situaciones resulta conveniente definir una función de onda diabática (Φ) que se caracteriza por una representación diagonal de la matriz del operador $\hat{T}_N$ y una representación no diagonal de la matriz hamiltoniana $\hat{H}_{el}$. De este modo, los acoplamientos no adiabáticos

$$\langle \Phi_i | \nabla_\alpha \Phi_j \rangle = 0 \tag{2.17}$$

son nulos.

Los elementos no diagonales de la matriz hamiltoniana son responsables de que las funciones diabáticas presenten un cambio suave del carácter del estado electrónico en las regiones de degeneración o *cuasi*-degeneración, a diferencia de lo que ocurre con las funciones adiabáticas.

2.2. Superficies de Energía Potencial

La descripción detallada de los mecanismos de reacción de un sistema molecular pasa por el conocimiento preciso de las interacciones entre los distintos átomos que lo constituyen, en función de sus posiciones relativas. En el contexto de la aproximación de Born-Oppenheimer, dichas interacciones se encuentran recogidas en las superficies de energía potencial.

El conjunto más simple de coordenadas que se puede utilizar para la construcción de una superficie de energía potencial es el de las coordenadas cartesianas. Sin embargo, desde un punto de vista químico, resulta más conveniente utilizar un conjunto de coordenadas internas, distancias internucleares, ángulos de valencia y ángulos diedro. Para un sistema no lineal de N núcleos, la superficie de energía potencial $E_i(\mathbf{R}) \equiv V(\mathbf{R})$ es función de (3N-6) coordenadas internucleares independientes ($\mathbf{R}$). Las 6 coordenadas restantes corresponden a los 3 grados de libertad traslacionales y a los 3 rotacionales.

[5] La denominación de representación adiabática procede del concepto termodinámico de proceso adiabático introducido por Ehrenfest para un proceso que evoluciona tan lentamente que se puede considerar en equilibrio en cualquier instante.

Por su definición, las superficies de energía potencial se extienden a todo el espacio, sin embargo, para el estudio de la reactividad molecular es suficiente un conocimiento local de la hipersuperficie. En particular, es necesario localizar los puntos críticos, puntos estacionarios y cruces entre superficies, así como los caminos de mínima energía que los conectan.

Un punto es estacionario cuando su gradiente es nulo:

$$\mathbf{g}(\mathbf{R}) = \frac{dV(\mathbf{R})}{d\mathbf{R}} = 0 \tag{2.18}$$

es decir, estos puntos se caracterizan por ausencia de fuerzas internas resultantes entre átomos. La matriz de las segundas derivadas de la energía ponderada de masas, matriz hessiana, proporciona el carácter del punto. Si todos los autovalores de esta matriz son positivos, el punto en cuestión es un mínimo; por el contrario, si posee K autovalores negativos se trata de un punto de ensilladura de orden K. En este caso, los restantes 3N-6-K valores propios serán positivos y, como consecuencia, un punto de ensilladura de orden K es mínimo en 3N-6-K coordenadas y máximo en K coordenadas. De especial interés resultan los puntos de ensilladura de primer orden pues constituyen los estados de transición para las reacciones químicas.

Un estado de transición corresponde al punto de máxima energía en el camino de mínima energía que describe una reacción química. A este respecto, conviene destacar que un estado de transición sólo puede comunicar dos valles de reacción, el que lleva a reactivos y el que lleva a productos. Para demostrarlo, supóngase lo contrario, un estado de transición que comunica un reactivo con dos productos diferentes. Dicho estado de transición se encontraría en el punto de confluencia de tres valles de reacción. A partir de éste, siguiendo dos coordenadas determinadas Q_r, Q_s (*coordenadas de reacción*), sería posible alcanzar la región correspondiente a ambos productos.

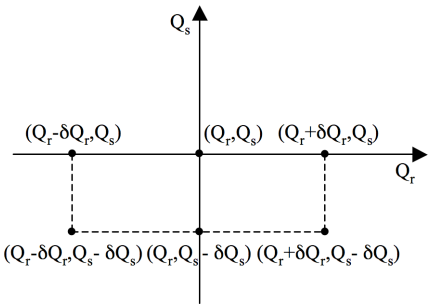


Figura 2.1: Camino de mínima energía.

Dado que a lo largo de un camino de mínima energía el estado de transición constituye el máximo, cualquier variación en la dirección de las coordenadas de reacción, δQ_r o δQ_s, implicaría una disminución de la energía. De este modo, si se siguiera un camino de la forma representada en la Figura 2.1, es decir

$$\begin{aligned}(Q_r - \delta Q_r, Q_s) \rightarrow (Q_r - \delta Q_r, Q_s - \delta Q_s) \\ \rightarrow (Q_r, Q_s - \delta Q_s) \rightarrow (Q_r + \delta Q_r, Q_s - \delta Q_s)\end{aligned} \tag{2.19}$$

se habría conseguido un camino de menor energía que el propio camino de reacción, lo que contradice la hipótesis inicial. Por tanto, un punto de ensilladura de primer orden sólo puede conectar dos valles de reacción [9].

Para la optimización de puntos estacionarios se utilizan distintos métodos, clasificados según hagan uso de: (i) energía, (ii) energía y gradiente, o (iii) energía, gradiente y hessiana. Naturalmente, la elección del método dependerá del coste computacional, la precisión requerida y la velocidad de convergencia necesaria. Uno de los métodos más populares, que hace uso de las tres magnitudes, es el de Newton-Raphson. Si se expande la energía $V(\mathbf{R})$ hasta segundo orden mediante un desarrollo de Taylor en las proximidades de un punto $\mathbf{R}_0$ cercano al punto estacionario a optimizar ($\mathbf{R}_c$) se obtiene [10]:

$$V(\mathbf{R}) = V_0(\mathbf{R_0}) + \mathbf{g}_0^T \Delta\mathbf{R} + \frac{1}{2}\Delta\mathbf{R}^T H_0 \Delta\mathbf{R} \tag{2.20}$$

donde $V_0(\mathbf{R_0})$, $\mathbf{g}_0$ y H_0 representan la energía, gradiente y hessiana en el punto inicial ($\mathbf{R}_0$), respectivamente. Debe reseñarse que, por simplicidad, se ha considerado un conjunto de coordenadas $\{R_i\}$ tal que la matriz hessiana posee una representación diagonal.

La condición de punto estacionario se obtiene a través del gradiente, por derivación de la expresión (2.20) con respecto a las coordenadas. Para un punto cualquiera ($\mathbf{R}$) queda como:

$$\mathbf{g}(\mathbf{R}) = \mathbf{g}_0 + H\Delta\mathbf{R} \tag{2.21}$$

y en el caso de un punto estacionario, el gradiente se anula, resultando:

$$\begin{aligned}0 &= \mathbf{g}_0 + H\Delta\mathbf{R} \\ \mathbf{g}_0 &= -H\Delta\mathbf{R} \\ \Delta\mathbf{R} &= -H^{-1}\mathbf{g}_0\end{aligned} \tag{2.22}$$

ecuación que representa un paso del método de Newton-Raphson.

La optimización de un punto estacionario requiere un punto de partida ($\mathbf{R}_0$) relativamente cercano a $\mathbf{R}_c$ y el cálculo de su matriz hessiana y su gradiente a partir de su función de onda. Mediante un proceso iterativo se obtienen distintos puntos hasta alcanzar un gradiente inferior a un valor umbral preestablecido. En el caso de la optimización de un punto de ensilladura, se introduce la condición adicional de que dicho punto es máximo en una o más coordenadas.

MENÚ SALIR

Si se considera un punto estacionario ($\mathbf{R}_c$) y se expande la energía hasta segundo orden, se obtiene

$$\begin{aligned} V(\mathbf{R_c}) &= V_0(\mathbf{R_c}) + \mathbf{g}_c^T \Delta\mathbf{R} + \frac{1}{2}\Delta\mathbf{R}^T H_c \Delta\mathbf{R} \\ V(\mathbf{R_c}) &= V_0(\mathbf{R_c}) + \frac{1}{2}\Delta\mathbf{R}^T H_c \Delta\mathbf{R} \\ \Delta V(\mathbf{R}) &= \frac{1}{2}\Delta\mathbf{R}^T H_c \Delta\mathbf{R} \end{aligned} \tag{2.23}$$

esto es, las variaciones de energía asociadas con desplazamientos en las proximidades de un punto estacionario sólo dependen de los valores propios de la matriz hessiana. Esta ecuación proporciona la base para la caracterización de los puntos estacionarios. En el caso de que cualquier desplazamiento ΔR_i conlleve un incremento de la energía ($\Delta V(\mathbf{R}) > 0$), el punto en cuestión es un mínimo y todos los valores propios de la matriz hessiana son positivos. En el caso de que algún desplazamiento ΔR_j implique una disminución de la energía ($\Delta V(\mathbf{R}) < 0$) se trata de un punto de ensilladura y, por consiguiente, la matriz hessiana tendrá uno o más elementos negativos.

Los puntos estacionarios de una superficie de energía potencial informan acerca de los cambios de energía asociados a una reacción química, en particular los puntos de ensilladura proporcionan la naturaleza de los estados de transición que intervienen en un determinado proceso. Sin embargo, una descripción detallada de una reacción química implica además el conocimiento del camino de mínima energía que comunica dichos puntos.

Una reacción química corresponde a una determinada trayectoria sobre la superficie de energía potencial del sistema que comunica reactivos con productos. Esta trayectoria debe cumplir una serie de requisitos: (i) ser la ruta de menor energía, (ii) estar unívocamente definida y (iii) proporcionar una visualización clara del proceso en estudio. Tales condiciones son satisfechas por el Camino Intrínseco de Reacción (IRP o IRC)[6] propuesto por Fukui y colaboradores [11]. El IRC es el camino de mínima energía expresado en coordenadas ponderadas en masa, esto es $x_i' = m_i^{-1/2} x_i$. En esta aproximación, el movimiento de los núcleos sobre la superficie de energía potencial se describe clásicamente y para ello se establecen las ecuaciones de Newton del movimiento en dichas coordenadas [12]. A partir de este concepto, se define la *coordenada de reacción* como la distancia entre un punto cualquiera dentro del IRC y el estado de transición tomado como origen.

2.3. Intersecciones cónicas

En 1929, Wigner y von Neumann demostraron que los niveles de energía electrónicos de una molécula diatómica, expresados en función de su distancia internuclear, no pueden cruzarse entre sí cuando poseen la misma simetría espacial y de espín, lo que se conoce como regla del no cruce [13, 14].[7] Sin embargo,

[6] Intrinsic Reaction Path o Intrinsic Reaction Coordinate, respectivamente.
[7] Non-crossing rule.

Teller [15] fue el primero en demostrar que la regla del cruce evitado debe ser modificada en el caso de moléculas poliatómicas; dos estados, independientemente de su simetría, intersecarán a lo largo de una hiperlínea de dimensión (3N-8) [16–19].

La intersección o cruce de superficies de la misma multiplicidad implica que para determinados valores de las coordenadas internas $\mathbf{R} = (R_1, R_2, \ldots, R_{3N-6})$ las energías de dos estados puedan igualarse. En principio, el cruce de dos hipersuperficies de dimensión 3N-6 se produce en una hipersuperficie de dimensión 3N-7. Sin embargo, a causa de la restricción adicional de que ambas superficies son solución del mismo problema de autovalores, el espacio de degeneración es de dimensión 3N-8 [20]. Para los siguientes desarrollos se seguirá un esquema análogo al propuesto por Ragazos y colaboradores [21].

Sea un hamiltoniano efectivo $\mathbf{H}_{2x2}$ que reproduce las energías de dos estados, 1 y 2, que se cruzan. Para obtener la energía de dichos estados se hace uso del principio variacional, llegándose a la ecuación secular:

$$\begin{pmatrix} H_{11} - E & H_{12} \\ H_{12} & H_{22} - E \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = 0 \tag{2.24}$$

donde c_i son los coeficientes de la expansión de la función de onda $\Psi = c_1\Phi_1 + c_2\Phi_2$ y $H_{ij} = \left\langle \Phi_i \middle| \hat{H} \middle| \Phi_j \right\rangle$ es el elemento matricial construido a partir de dichas funciones. La ecuación (2.24) da lugar al determinante secular:

$$\begin{vmatrix} H_{11} - E & H_{12} \\ H_{12} & H_{22} - E \end{vmatrix} = 0 \tag{2.25}$$

cuya solución es:

$$E = \frac{1}{2}\left(H_{11} + H_{22} \pm \sqrt{(H_{11} - H_{22})^2 + 4H_{12}^2} \right) \tag{2.26}$$

Por consiguiente, para que dos estados sean degenerados debe ocurrir que el radicando de la ecuación (2.26) se anule, luego:

$$(H_{11} - H_{22})^2 = 0 \therefore H_{11} = H_{22} \tag{2.27}$$

$$H_{12}^2 = 0 \therefore H_{12} = 0 \tag{2.28}$$

Se observa que las condiciones (2.27) y (2.28) dependen de las funciones de onda electrónicas y, en consecuencia, de la geometría molecular especificada por el vector $\mathbf{R}$.

Supóngase que dichas cantidades se expanden en función de una variación $\delta\mathbf{R}$ alrededor de la geometría de un cruce $\mathbf{R}_{CI}$:

$$\Delta H(\mathbf{R}) = \Delta H(\mathbf{R}_{CI}) + \mathbf{a}^t \delta\mathbf{R} \tag{2.29}$$

$$H_{12}(\mathbf{R}) = H_{12}(\mathbf{R}_{CI}) + \mathbf{b}^t \delta\mathbf{R} \tag{2.30}$$

siendo **a** y **b** los vectores de la expansión:

$$\mathbf{a} = \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial \mathbf{R}}\right)_{CI} \tag{2.31}$$

$$\mathbf{b} = \left(\frac{\partial H_{12}}{\partial \mathbf{R}}\right)_{CI} \tag{2.32}$$

evaluados en el punto $\mathbf{R}_{CI}$. Para éste, $\Delta H(\mathbf{R}_{CI}) = H_{12}(\mathbf{R}_{CI}) = 0$, con lo que las ecuaciones (2.29) y (2.30) pueden escribirse como:

$$\Delta H(\mathbf{R}) = \mathbf{a}^t \delta \mathbf{R} \tag{2.33}$$

$$H_{12}(\mathbf{R}) = \mathbf{b}^t \delta \mathbf{R} \tag{2.34}$$

es decir, cualquier cambio geométrico ($\delta\mathbf{R}$) ortogonal al plano definido por los vectores **a** y **b**[8] conservará la degeneración ($\Delta H = H_{12} = 0$). Por el contrario, cambios geométricos que tengan lugar en dicho plano romperán la degeneración.

Si se representa la energía frente a las direcciones definidas por estos dos vectores se obtiene la forma de un doble cono con su ápice apuntado hacia $\mathbf{R_{CI}}$, de ahí la denominación de *intersección cónica*. Para demostrarlo, se reescribe el determinante secular dado por (2.25). Si dos estados son degenerados en algún punto, de tal modo que $x(a)$ e $y(b)$ son las distorsiones elegidas para que los elementos matriciales del hamiltoniano $H_{11} = H_{22}$ sean lineales en x, con pendientes iguales pero opuestas, y H_{12} sea lineal en y con pendiente distinta, entonces el determinante secular se transforma en:

$$\begin{vmatrix} (W + kx) - E & ly \\ ly & (W - kx) - E \end{vmatrix} = 0 \tag{2.35}$$

y su solución

$$E = W \pm \sqrt{k^2x^2 + l^2y^2} \tag{2.36}$$

no es más que la ecuación de un doble cono elíptico, [Figura 2.2].

2.3.1. Cambio de signo de la función de onda

Herzberg y Longuet-Higgins apuntaron una peculiaridad de la función de onda que describe a una intersección cónica. La función de onda electrónica cambia de signo al completar un ciclo en torno al origen de una intersección cónica. Este fenómeno es conocido como *efecto de fase geométrico* [17, 22, 23].

A partir de las coordenadas definidas en la ec. (2.35) se define el ángulo θ:

$$kx = Rcos\theta \tag{2.37}$$

$$ly = Rsen\theta \tag{2.38}$$

[8] Espacio o plano de desdoblamiento. Del inglés *branching plane* o, de forma más general, *branching space*.

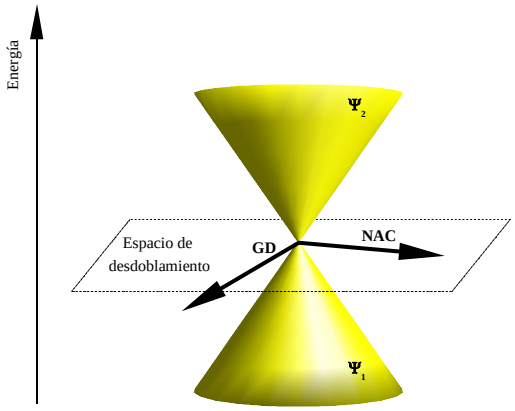


Figura 2.2: Intersección cónica.

siendo

$$R = \sqrt{k^2x^2 + l^2y^2} > 0 \tag{2.39}$$

Si se toma la raíz menor de (2.36):

$$E_i = W - R \tag{2.40}$$

se deduce que los coeficientes satisfacen en la superficie de energía potencial menor:

$$\begin{pmatrix} R + Rcos\theta & Rsen\theta \\ Rsen\theta & R - Rcos\theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = 0 \tag{2.41}$$

esto es

$$\frac{c_1}{c_2} = \frac{-sen\theta}{1 + cos\theta} = \frac{cos\theta - 1}{sen\theta} = -tan\frac{1}{2}\theta \tag{2.42}$$

Por tanto, si la función de onda es real debe ocurrir que

$$c_1 = sen\frac{1}{2}\theta \quad c_2 = -cos\frac{1}{2}\theta \tag{2.43}$$

o

$$c_1 = -sen\frac{1}{2}\theta \quad c_2 = cos\frac{1}{2}\theta \tag{2.44}$$

En cualquier caso, en torno al origen de la intersección cónica, para un determinado valor de R, al variar θ entre 0 y 2π los coeficientes c_1 y c_2 cambiarán de signo y, como consecuencia, también lo hará la función de onda. Lo contrario también es cierto, si la función de onda cambia de signo al realizar un ciclo alrededor de un punto, es posible afirmar que dentro de ese bucle existe una singularidad en la que la función de onda es degenerada. Debe indicarse que el cambio de signo en la parte electrónica de la función de onda se compensa con el correspondiente cambio de signo en la función de onda nuclear puesto que la función de onda total debe ser invariante.

2.3.2. Vectores de acoplamiento no adiabático y diferencia de gradientes

La exposición anterior ha sido formulada en una base cuasi-diabática puesto que el hamiltoniano era no diagonal. En esta sección se demuestra que el plano definido por los vectores **a** y **b** no se ve afectado por una transformación a una base adiabática en la que el hamiltoniano es diagonal.

Siempre es posible encontrar una matriz unitaria **U**

$$\mathbf{U}^{\dagger}\mathbf{H}\mathbf{U} = \mathbf{E} \tag{2.45}$$

tal que diagonalice la matriz hamiltoniana expresada en una base arbitraria $\{\Phi_i\}$. La matriz **U** es una matriz de cambio de base [24], en este caso, la matriz de transformación de la representación diabática a representación adiabática. Dicha matriz de transformación puede ser parametrizada en términos de un ángulo (θ) que depende de las coordenadas internas moleculares [25],

$$U = \begin{pmatrix} U_{11} & U_{12} \\ U_{21} & U_{22} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} cos(\theta) & sen(\theta) \\ -sen(\theta) & cos(\theta) \end{pmatrix} \tag{2.46}$$

por tanto al aplicar la transformación **U** sobre un hamiltoniano podemos diagonalizarlo, así:

$$\begin{pmatrix} cos(\theta) & -sen(\theta) \\ sen(\theta) & cos(\theta) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} H_{11} & H_{12} \\ H_{12} & H_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} cos(\theta) & sen(\theta) \\ -sen(\theta) & cos(\theta) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} E_1 & 0 \\ 0 & E_2 \end{pmatrix}$$

La transformación diabática-adiabática se produce al aplicar $|\Psi\rangle = \mathbf{U}\,|\Phi\rangle$, en notación matricial:

$$\begin{pmatrix} \Psi_1 \\ \Psi_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} cos(\theta) & sen(\theta) \\ -sen(\theta) & cos(\theta) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Phi_1 \\ \Phi_2 \end{pmatrix} \tag{2.47}$$

Para los elementos diagonales se obtiene:

$$\begin{aligned} E_1 &= cos^2(\theta)H_{11} - 2sen(\theta)cos(\theta)H_{12} + sen^2(\theta)H_{22} \\ E_2 &= sen^2(\theta)H_{11} + 2sen(\theta)cos(\theta)H_{12} + cos^2(\theta)H_{22} \end{aligned}$$

y para los no diagonales

$$0 = sen(\theta)cos(\theta)H_{11} + (cos^2(\theta) - sen^2(\theta))H_{12} - sen(\theta)cos(\theta)H_{22}$$

además, teniendo en cuenta las expresiones trigonométricas del ángulo doble:

$$\begin{aligned} sen(2\theta) &= 2sen(\theta)cos(\theta) \\ cos(2\theta) &= cos^2(\theta) - sen^2(\theta) \end{aligned}$$

queda

$$\begin{aligned}
\Delta E &= E_2 - E_1 \\
&= (sen^2(\theta) - cos^2(\theta))H_{11} + (cos^2(\theta) - sen^2(\theta))H_{22} + 4sen(\theta)cos(\theta)H_{12} \\
&= cos(2\theta)(H_{22} - H_{11}) + 2sen(2\theta)H_{12} \qquad (2.48) \\
0 &= -sen(2\theta)(H_{22} - H_{11}) + 2cos(2\theta)H_{12} \qquad (2.49)
\end{aligned}$$

o en notación matricial

$$\begin{pmatrix} \Delta E \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} cos(2\theta) & sen(2\theta) \\ -sen(2\theta) & cos(2\theta) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} H_{22} - H_{11} \\ 2H_{12} \end{pmatrix} \qquad (2.50)$$

De igual modo se puede realizar la transformación

$$\begin{pmatrix} \mathbf{x}_1 \\ 2\mathbf{x}_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} cos(2\theta) & sen(2\theta) \\ -sen(2\theta) & cos(2\theta) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{a} \\ 2\mathbf{b} \end{pmatrix} \qquad (2.51)$$

En esencia, la ecuación (2.51) expresa una rotación del sistema de referencia en el mismo plano mediante el cual, los vectores $\mathbf{a}$ y $\mathbf{b}$ se transforman en $\mathbf{x}_1$ y $\mathbf{x}_2$, respectivamente.

Operando en la ecuación (2.51) se obtiene:

$$\begin{aligned}
\mathbf{x}_1 &= cos(2\theta)\frac{\partial(H_{22} - H_{11})}{\partial \mathbf{R}} + 2sen(2\theta)\frac{\partial H_{12}}{\partial \mathbf{R}} \qquad (2.52) \\
2\mathbf{x}_2 &= -sen(2\theta)\frac{\partial(H_{22} - H_{11})}{\partial \mathbf{R}} + 2cos(2\theta)\frac{\partial H_{12}}{\partial \mathbf{R}} \qquad (2.53)
\end{aligned}$$

Derivando la ecuación (2.48)

$$\begin{aligned}
\frac{\partial \Delta E}{\partial \mathbf{R}} = \frac{\partial cos(2\theta)}{\partial \mathbf{R}}(H_{22} - H_{11}) + cos(2\theta)\frac{\partial(H_{22} - H_{11})}{\partial \mathbf{R}} \\
+ 2\frac{\partial sen(2\theta)}{\partial \mathbf{R}}H_{12} + 2sen(2\theta)\frac{\partial H_{12}}{\partial \mathbf{R}} \\
= (-sen(2\theta)(H_{22} - H_{11}) + 2cos(2\theta)H_{12})\frac{\partial(2\theta)}{\partial \mathbf{R}} \\
= -0 \cdot \frac{\partial(2\theta)}{\partial \mathbf{R}} + \mathbf{x}_1 = \mathbf{x}_1 \qquad (2.54)
\end{aligned}$$

Así $\mathbf{x}_1$ es el vector de diferencia de gradientes y se transforma en $\mathbf{a}$ por una rotación.

Asimismo, se demuestra que el vector $\mathbf{x}_2$ es paralelo al vector de acoplamiento no adiabático definido en la ecuación (2.14). Tomando derivadas en (2.49)

$$0 = -\frac{\partial sen(2\theta)}{\partial \mathbf{R}}(H_{22}-H_{11})\frac{\partial(2\theta)}{\partial \mathbf{R}} - sen(2\theta)\frac{\partial(H_{22}-H_{11})}{\partial \mathbf{R}} \tag{2.55}$$

$$+ 2\frac{\partial cos(2\theta)}{\partial \mathbf{R}}H_{12}\frac{\partial(2\theta)}{\partial \mathbf{R}} + 2cos(2\theta)\frac{\partial H_{12}}{\partial \mathbf{R}} \tag{2.56}$$

$$= -cos(2\theta)(H_{22}-H_{11})\frac{\partial(2\theta)}{\partial \mathbf{R}} - sen(2\theta)\frac{\partial(H_{22}-H_{11})}{\partial \mathbf{R}} \tag{2.57}$$

$$-2sen(2\theta)H_{12}\frac{\partial(2\theta)}{\partial \mathbf{R}} + 2cos(2\theta)\frac{\partial H_{12}}{\partial \mathbf{R}} = -\Delta E\frac{\partial(2\theta)}{\partial \mathbf{R}} + 2\mathbf{x}_2 \tag{2.58}$$

con lo que

$$\mathbf{x}_2 = \Delta E\frac{\partial \theta}{\partial \mathbf{R}} \tag{2.59}$$

Si se desarrolla el vector de acoplamiento no adiabático de acuerdo con la ecuación (2.47) y se hace uso de: (i) las propiedades de un conjunto completo de funciones ortonormales, (ii) la antisimetría de la representación matricial del operador derivada [26, 27] y (iii) la definición de función diabática [6, 28]:

$$\begin{aligned} \langle\Phi_i|\Phi_j\rangle &= \delta_{ij} \\ \langle\Phi_i|\nabla_\alpha\Phi_j\rangle = -\langle\Phi_j|\nabla_\alpha\Phi_i\rangle \Rightarrow \langle\Phi_i|\nabla_\alpha\Phi_i\rangle &= 0 \\ \langle\Phi_i|\nabla_\alpha\Phi_j\rangle &\equiv 0 \end{aligned}$$

se obtiene

$$\langle\Psi_1|\nabla_\alpha\Psi_2\rangle = -\nabla_\alpha\theta \equiv -\frac{\partial\theta}{\partial \mathbf{R}} \tag{2.60}$$

$$\langle\Psi_2|\nabla_\alpha\Psi_1\rangle = \frac{\partial\theta}{\partial \mathbf{R}} \tag{2.61}$$

O sea, $\mathbf{x}_2$ es paralelo al vector de acoplamiento no adiabático como demuestra la comparación de las ecuaciones (2.59) y (2.61) y se transforma en $\mathbf{b}$ mediante una rotación.

En el contexto de la teoría MCSCF (cap. 3), el vector de acoplamiento no adiabático se puede expresar como [29]

$$D(I,J,\alpha) = \langle\Psi^J|\nabla_\alpha\Psi^I\rangle = \left\langle C^J|\frac{\partial}{\partial \mathbf{R}}C^I\right\rangle \tag{2.62}$$

$$+\sum_{k,k'} C_k^J C_{k'}^I \left\langle\psi_k|\frac{\partial}{\partial \mathbf{R}}\psi_{k'}\right\rangle \equiv D^{CI}(J,I,\alpha) + D^{CSF}(J,I,\alpha) \tag{2.63}$$

donde $\Psi^I(\mathbf{r};\mathbf{R}) = \sum_{k=1}^{M} C_k^I(\mathbf{R})\psi_k(\mathbf{r};\mathbf{R})$ es una función propia del hamiltoniano de Born-Oppenheimer tal que

$$\mathbf{H}(\mathbf{R})C^I(\mathbf{R}) = E^I(\mathbf{R})C^I(\mathbf{R}) \tag{2.64}$$

siendo las magnitudes $C^I(\mathbf{R})$ los autovectores de la interacción de configuraciones, $\psi_k(\mathbf{r};\mathbf{R}) = P\prod_i^N \phi_{k_i}(\mathbf{r_i};\mathbf{R})$, son las configuraciones de estado adaptadas en simetría,[9] P es un operador de proyección y $\phi_{k_i}(\mathbf{r};\mathbf{R})$ son los orbitales moleculares ortonormales.

El primer término de la ecuación (2.63) representa la contribución de la interacción de configuraciones al elemento matricial del acoplamiento no adiabático y el segundo es la denominada contribución CSF. En la teoría MCSCF, este último término puede ser eliminado mediante una adecuada transformación de los orbitales que componen el espacio activo. El primer término se evalúa a partir de la siguiente expresión obtenida al diferenciar el hamiltoniano de Born-Oppenheimer [30]

$$D^{CI}(J,I,\alpha) = \left(E^J - E^I\right)^{-1} \left\langle C^J \right| \left(\frac{\partial}{\partial \mathbf{R}}\mathbf{H}\right) \left| C^I \right\rangle \tag{2.65}$$

El término $\left\langle C^J\right| \left(\frac{\partial}{\partial \mathbf{R}}\mathbf{H}\right) \left|C^I\right\rangle$ a veces se denomina en la literatura vector gradiente del acoplamiento entre estados [31].[10]

Por último debe reseñarse que el cruce de superficies puede extenderse a más de dos estados. Así, recientemente Matsika y Yarkony [32] han desarrollado nuevos algoritmos para la localización del cruce simultáneo de tres superficies de energía potencial. En este caso, las condiciones y espacio de desdoblamiento se extienden a cinco coordenadas debidas a tres acoplamientos no adiabáticos y dos diferencias de gradientes.

2.4. Acoplamiento espín-órbita

El momento de espín del electrón es la propiedad responsable de tres efectos que tienen lugar en átomos y moléculas: (i) acoplamiento espín-órbita (SO),[11] $\hat{H}_{SO}$, por interacción del espín electrónico con su movimiento orbital; (ii) acoplamiento espín-espín, $\hat{H}_{SS}$, por interacción de los espines de dos electrones y (iii) acoplamiento hiperfino, $\hat{H}_{SN}$, por acoplamiento del espín electrónico y el espín nuclear. De estos términos, el primero ($\hat{H}_{SO}$) es el de mayor relevancia en los procesos termo- y fotoquímicos de moléculas orgánicas ordinarias [33].

El espín electrónico es una propiedad intrínseca de esta partícula cuyo origen es mecano-cuántico relativista. En consecuencia, su tratamiento riguroso hace necesario utilizar el formalismo de la Mecánica Cuántica Relativista de Dirac. Sin embargo, dado que el tratamiento no relativista fue el primero en acometerse y además proporciona una imagen más intuitiva del fenómeno, será éste el primero en analizarse.

[9] Symmetry adapted Configuration State Function (CSF).
[10] Gradient of the Interstate Coupling Vector.
[11] Spin-Orbit.

2.4.1. Tratamiento no relativista del acoplamiento espín-órbita

El electrón posee dos momentos angulares: (i) el momento angular orbital, $\vec{L}$ y (ii) el momento de espín, $\vec{S}$, que originan, respectivamente, el momento magnético orbital $\vec{m} = \gamma_e \vec{L}$, siendo $\gamma_e = -e/2m$ la razón giromagnética y el momento angular de espín $\vec{m}_s = g_e \gamma_e \vec{S}$, donde $g_e \simeq 2$ es el factor g del electrón [34, 35].

El campo magnético que experimenta un electrón que se mueve a velocidad $\vec{v}$ en el seno de un campo eléctrico isotrópico ($\vec{E}$) creado por un núcleo atómico es

$$\vec{B} = \vec{E} \times \frac{\vec{v}}{c^2} \tag{2.66}$$

donde

$$\vec{E} = -\frac{\vec{r}}{r}\frac{d\phi}{dr} \tag{2.67}$$

y por tanto

$$\vec{B} = -\frac{1}{c^2}\frac{1}{r}\frac{d\phi}{dr}\vec{r} \times \vec{v} = -\frac{1}{mc^2}\frac{1}{r}\frac{d\phi}{dr}\vec{L} \tag{2.68}$$

La energía clásica de interacción entre un campo magnético $\vec{B}$ y un dipolo magnético $\vec{m}$ viene dada por el producto escalar de ambos vectores:

$$E_B = -\vec{m} \cdot \vec{B} \tag{2.69}$$

de modo que el hamiltoniano de interacción espín-órbita $\hat{H}_{SO}$ debe ser:

$$\hat{H}_{SO} = \frac{1}{mc^2}\frac{1}{r}\frac{d\phi}{dr}\hat{L} \cdot \hat{m}_S = -\frac{e}{m^2c^2}\frac{1}{r}\frac{d\phi}{dr}\hat{L} \cdot \hat{S} \tag{2.70}$$

donde se ha hecho uso de la conmutatividad de los operadores de espín y de momento angular.

El resultado obtenido en la ecuación (2.70) es el doble del que se obtiene por medio de la ecuación relativista de Dirac. De hecho, dos años antes, L. H. Thomas argumentó mediante razonamientos de la Electrodinámica clásica [36] que debido a la rotación aparente del electrón sobre sí mismo su momento magnético se reduce a la mitad, de ahí que

$$\hat{H}_{SO} = -\frac{e}{2m^2c^2}\frac{1}{r}\frac{d\phi}{dr}\hat{L} \cdot \hat{S} \tag{2.71}$$

Si se admite como válida la aproximación del campo central, el electrón en un átomo hidrogenoide sufre un potencial culómbico (ϕ) proveniente de un núcleo con carga Ze

$$\phi = \frac{Ze}{4\pi\epsilon_0 r} \tag{2.72}$$

y en consecuencia

$$\hat{H}_{SO} = \frac{1}{2}\frac{1}{4\pi\epsilon_0}\frac{Ze^2}{m^2c^2}\frac{1}{r^3}\hat{L}\cdot\hat{S} \tag{2.73}$$

En el caso de una molécula poliatómica con N electrones y M núcleos resulta

$$\hat{H}_{SO} = \frac{1}{2}\frac{1}{4\pi\epsilon_0}\frac{e^2}{m^2c^2}\sum_i^N\sum_A^M\frac{Z_A}{r_{iA}^3}\hat{L}_i\cdot\hat{S}_i \tag{2.74}$$

donde Z_A es la carga del núcleo A y r_{iA} su distancia al electrón i. De acuerdo con (2.74), las contribuciones dominantes son las debidas a los átomos más pesados, no sólo debido a una mayor carga nuclear Z_A sino también a que el radio promedio $\langle r_{iA}\rangle$ es menor. Estos dos factores dan lugar al conocido *efecto del átomo pesado.*

En un sistema polielectrónico deben tenerse en cuenta las interacciones entre los espines de distintos electrones que originan nuevos términos en el hamiltoniano:

$$\hat{H}_{SO} = \frac{1}{2}\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 m^2c^2}\left(\sum_i^N\sum_A^M\frac{Z_A}{r_{iA}^3}\hat{L}_i\cdot\hat{S}_i - \sum_i^N\sum_{j>i}^N\frac{\hat{r}_{ij}\times\hat{p}_i}{r_{ij}^3}\left[\hat{s}_i + 2\hat{S}_j\right]\right) \tag{2.75}$$

donde r_{ij} es la distancia entre los electrones $i-j$ y $\hat{p}_i$ el operador momento lineal del electrón i. La expresión anterior recibe el nombre de hamiltoniano de Breit-Pauli [37–39] y sólo es estrictamente rigurosa para un sistema bielectrónico. El segundo término de (2.75) se denomina operador bielectrónico de acoplamiento espín-órbita y da cuenta de la interacción del espín del electrón i con el campo magnético debido a la corriente orbital del electrón j [38]. Este operador también es conocido como *operador de espín-otra órbita.*[12]

En el caso de átomos de número atómico pequeño, las dos contribuciones del hamiltoniano de Breit-Pauli son del mismo orden de magnitud pero de signo opuesto. Sin embargo, la naturaleza local del operador monoelectrónico y su dependencia explícita de la carga nuclear hace que su contribución crezca rápidamente con el número atómico, mientras que la parte bielectrónica lo hace mucho más lentamente (en átomos pesados esta última representa un 20 % de la contribución). Asimismo, la diferencia entre los costes computacionales de uno y otro operador son considerables. El cálculo de la parte bielectrónica requiere un esfuerzo aproximadamente diez veces mayor que el de la monoelectrónica [37]. Este hecho ha motivado el desarrollo de diversas aproximaciones según se calcule sólo la parte monoelectrónica del operador (1E) o ambas contribuciones (2E), pasando por métodos intermedios (P2E) en los que las integrales bielectrónicas se calculan sólo parcialmente, estas últimas aproximaciones denominadas métodos de campo promedio.[13]

Dentro de los métodos 1E, una de las aproximaciones más extendidas es la sustitución de la carga nuclear Z_A por una carga nuclear efectiva $Z_A(eff)$

[12] Spin-other orbit interaction.
[13] Mean-field methods.

determinada empíricamente [40, 41], de este modo, la contribución de la parte bielectrónica queda incluida implícitamente. Es decir, a causa del signo opuesto de ambas contribuciones se considera que la contribución bielectrónica opera apantallando la carga nuclear. Así, el operador hamiltoniano queda como:

$$\hat{H}_{SO} = \frac{1}{2}\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 m^2 c^2}\sum_i^N \sum_A^M \frac{Z_A(eff)}{r_{iA}^3}\hat{L}_i \cdot \hat{S}_i \tag{2.76}$$

El elemento matricial del operador de espín-órbita se conoce como *constante de acoplamiento espín-órbita*:

$$SOC_{M_S,M_S'} = \left\langle \Psi_I^0(M_s)|\hat{H}_{SO}|\Psi_J^0(M_s')\right\rangle \tag{2.77}$$

donde $\Psi_J^0(M_s')$ es la función de onda que incluye el estado de espín y M_s es la componente de un subnivel.

En este trabajo se hará uso del método del operador de campo promedio de Hess y colaboradores [42] para determinar las constantes de acoplamiento. En este método, especialmente desarrollado para cálculos de Interacción de Configuraciones, se define un operador efectivo monoelectrónico que incluye tanto interacciones directas entre los electrones de valencia y los electrones internos como las de intercambio, pero el apantallamiento debido a las contribuciones bielectrónicas se obtiene al promediar sobre los electrones activos en un procedimiento de interacción de configuraciones. Además, las integrales bielectrónicas se restringen de modo que contengan sólo elementos monocéntricos.

El elemento matricial del acoplamiento espín-órbita en el caso de dos determinantes de Slater que difieren en un solo espín-orbital de valencia es:

$$\begin{aligned} H_{SO}^{ij} &= \left\langle i|\hat{H}_{SO}(1)|i\right\rangle \\ &+ \frac{1}{2}\sum_k n_k \left[\left\langle ik|\hat{H}_{SO}(1,2)|jk\right\rangle - \left\langle ik|\hat{H}_{SO}(1,2)|kj\right\rangle - \left\langle ki|\hat{H}_{SO}(1,2)|jk\right\rangle\right] \end{aligned} \tag{2.78}$$

donde $\hat{H}_{SO}(1)$ y $\hat{H}_{SO}(1,2)$ son los operadores mono- y bielectrónicos del hamiltoniano de Breit-Pauli y n_k denota la ocupación de los orbitales comunes a los determinantes que están a izquierda y derecha.

La ecuación (2.78) corresponde a un modelo de partículas independientes, de modo que describe electrones de valencia moviéndose en un campo generado por los electrones en los orbitales k (incluyendo a los de valencia). Es decir, se trata de un operador de Fock para una aproximación monodeterminantal con una cierta ocupación. Por este motivo Hess y colaboradores [42] definen el operador de campo promedio como:

$$H_{ij}^{mean-field} = \left\langle i|\hat{H}_{SO}(1)|j\right\rangle + \frac{1}{2}\sum_{k,fijo(n_k)} n_k \left[\left\langle ik|\hat{H}_{SO}(1,2)|jk\right\rangle - \left\langle ik|\hat{H}_{SO}(1,2)|kj\right\rangle - \left\langle ki|\hat{H}_{SO}(1,2)|jk\right\rangle\right] \tag{2.79}$$

donde se fija el número de ocupación, generalmente como $n_k = p/m$, siendo p son los electrones de valencia y m los orbitales del mismo espacio. Debe indicarse que la influencia de $n_k = p/m$ sobre el elemento matricial no es muy acusada debido a que las contribuciones dominantes del apantallamiento provienen de los electrones del core.

A pesar de que la ecuación (2.79) define un operador efectivo monoelectrónico, el número de integrales de espín-órbita a calcular no se ha reducido. Sin embargo, el corto alcance del operador bielectrónico hace que sea una buena aproximación descartar todas las integrales multicéntricas/bielectrónicas. De este modo, la parte bielectrónica depende sólo de integrales monocentro que son fácilmente evaluables.

Dado que en los cálculos moleculares se utilizan coordenadas cartesianas, la constante de acoplamiento de espín-órbita posee tres componentes y su valor suele expresarse como el módulo del vector definido por dichas componentes, ec. (2.80). Asimismo, el vector que define cada una de estas tres componentes espaciales indica la dirección y el sentido del torque inducido por el acoplamiento espín-órbita.

El operador $\hat{H}_{SO}$ es complejo y las bases de los orbitales atómicos empleadas en la práctica (cap. 3) son reales de modo que los acoplamientos espín-órbita serán, en general, complejos y aparecerán como elementos no diagonales de una matriz hermítica. Los elementos diagonales corresponderán a las energías de los estados sin perturbar, a los que no se aplica el operador $\hat{H}_{SO}$ [43]. Para obtener resultados más exactos, los elementos diagonales (energías de excitación) de la matriz de acoplamiento espín-órbita se sustituyen por la energías evaluadas mediante métodos perturbativos, como por ejemplo CASPT2. Este procedimiento ha sido denominado por algunos autores como técnica de cambio de estado libre de espín.[14]

$$SOC = \left[\sum_{M_S,M_S'} \left(\langle H_{SO}\rangle^2_{M_S,M_S',x} + \langle H_{SO}\rangle^2_{M_S,M_S',y} + \langle H_{SO}\rangle^2_{M_S,M_S',z}\right)\right]^{1/2} \tag{2.80}$$

2.4.2. Ecuación de Klein-Gordon

El hamiltoniano clásico relativista para una partícula cargada sometida a un campo electromagnético viene dado por la expresión [44, 45]

[14] Spin-free state shifting technique.

MENÚ SALIR

$$E = (m^2c^4 + c^2\pi^2)^{1/2} + q\phi \tag{2.81}$$
$$(E - q\phi)^2 = m^2c^4 + c^2\pi^2 \tag{2.82}$$

donde m es la masa de la partícula en reposo, c la velocidad de la luz en el vacío, π el momento generalizado definido por $\vec{\pi} = \vec{p} - q\vec{A}$, q la carga de la partícula, ϕ el potencial vector escalar y $\vec{A}$ el potencial vector magnético.

De acuerdo con el principio de correspondencia:

$$E \to \hbar\frac{\partial}{\partial t}, \vec{p} \to \hat{p} = -i\hbar\nabla \tag{2.83}$$

y operando a ambos lados de la ecuación (2.82) sobre una función de onda, obtenemos la ecuación de Schrödinger relativista o ecuación de Klein-Gordon para una partícula de carga q sin espín en el seno de un campo electromagnético:

$$\left(i\hbar\frac{\partial}{\partial t} - q\phi\right)^2 \Psi = m^2c^4\Psi + c^2(-i\hbar\nabla - q\hat{A})^2\Psi \tag{2.84}$$

La resolución de esta ecuación entraña varias dificultades: (i) es cuadrática; (ii) la densidad de probabilidad que se obtiene del cuadrado de la función de onda no está definida positivamente y (iii) las energías que se obtienen pueden ser positivas y negativas. En consecuencia, el espectro de energías no está acotado inferiormente lo indica que sería posible obtener del sistema una cantidad de energía arbitrariamente grande si una perturbación externa permitiera una transición entre estados negativos y positivos de dicho sistema.

Estas dificultades motivaron que la teoría fuera desechada hasta que Pauli y Weisskopf la reinterpretaron en 1934. La ecuación de Klein-Gordon se convierte entonces en una ecuación de ondas para partículas sin espín en el marco de una teoría de multi-partículas en la que los estados de energía negativa se interpretan en términos de *antipartículas*. Debe reseñarse que el número de partículas no se conserva debido a la creación y destrucción de pares partícula-antipartícula.

2.4.3. Ecuación de Dirac

Partícula libre

Las ecuaciones de la teoría de la relatividad son simétricas con respecto a las coordenadas espaciales y al tiempo. Por el contrario, la ecuación de Schrödinger no relativista correspondiente al movimiento de un electrón en el seno de un campo electromagnético es lineal en la diferenciación con respecto al tiempo y cuadrática en la diferenciación con respecto a las coordenadas espaciales [46, 47]. De acuerdo con la ecuación (2.81), el hamiltoniano correspondiente a un electrón es de la forma:

$$\hat{H} = c\sqrt{m^2c^2 + \pi^2} - e\phi \tag{2.85}$$

donde m es la masa del electrón.

MENÚ SALIR

Para obtener una expresión lineal respecto al momento cinético $\vec{\pi}$ se introducen los operadores hermíticos α y β de modo que

$$\pi^2 + mc^2 = (\alpha_1\pi_x + \alpha_2\pi_y + \alpha_3\pi_z + \beta mc)^2 \tag{2.86}$$

se obtiene un hamiltoniano lineal respecto a los momentos:

$$\hat{H} = c\alpha\hat{p} + \beta mc^2 = c\sum_i^3 \alpha_i\hat{p}_i + \beta mc^2 \tag{2.87}$$

donde se ha considerado una partícula libre ($\hat{A} = 0, \phi = 0$). Las tres componentes de α y β son independientes de las coordenadas espaciales, los momentos y el tiempo.

Al introducir (2.87) en la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo resulta

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi = -i\hbar c\alpha\nabla\Psi + \beta mc^2\Psi \tag{2.88}$$

$$(i\hbar\frac{\partial}{\partial t} - c\alpha\hat{p} - \beta mc^2)\Psi = 0 \tag{2.89}$$

Dado que Ψ puede ser considerado como un vector columna con N componentes, la ecuación anterior no es más que una ecuación matricial que puede ser escrita como un conjunto de N ecuaciones acopladas

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi = -i\hbar c\sum_{j=1}^{N}\left(\alpha_1\frac{\partial}{\partial x_1} + \alpha_2\frac{\partial}{\partial x_2} + \alpha_3\frac{\partial}{\partial x_3}\right)_{ij}\Psi_j + \sum_{j=1}^{N}\beta_{ij}mc^2\Psi_j \tag{2.90}$$

con $i = 1, 2, \ldots, N$.

Para determinar α y β se impone la condición de que cualquier solución de la ecuación de Dirac para una partícula libre también lo sea de la ecuación de Klein-Gordon:

$$\left[-\hbar^2\frac{\partial^2}{\partial t^2} - \hat{p}^2c^2 - m^2c^4\right]\Psi = 0 \tag{2.91}$$

Al multiplicar la ecuación (2.89) por la izquierda por

$$\left(i\hbar\frac{\partial}{\partial t} + c\alpha\hat{p} + \beta mc^2\right)$$

se obtiene la siguiente ecuación de segundo orden:

$$\Big[-\hbar^2\frac{\partial^2}{\partial t^2} - c^2\left(\sum_{k=1}^{3}(\alpha_k)^2(\hat{p}_k)^2 + \sum_{k=1,l>k}^{3}(\alpha_k\alpha_l + \alpha_l\alpha_k)\,\hat{p}_k\hat{p}_l\right) - mc^3\left(\sum_{k=1}^{3}(\alpha_k\beta + \beta\alpha_k)\,\hat{p}_k\right) - m^2c^4\beta^2\Big]\Psi = 0 \tag{2.92}$$

MENÚ SALIR

Comparando las ecuaciones (2.91) y (2.92) se observa que cada componente de Ψ_i de la función de onda de Dirac satisface la ecuación de Klein-Gordon si se cumplen las siguientes relaciones:

$$\begin{aligned}(\alpha_1)^2 = (\alpha_2)^2 = (\alpha_3)^2 = \beta^2 = 1 \\ [\alpha_1, \alpha_2]_+ = [\alpha_2, \alpha_3]_+ = [\alpha_3, \alpha_1]_+ = 0 \\ [\alpha_1, \beta]_+ = [\alpha_2, \beta]_+ = [\alpha_3, \beta]_+ = 0\end{aligned} \tag{2.93}$$

donde las relaciones de anticonmutación indican que las cantidades α y β son matrices. Además, para que el hamiltoniano sea hermítico, las matrices α_k y β también lo deben ser, luego:

$$\begin{aligned}\alpha = \alpha^\dagger \\ \beta = \beta^\dagger\end{aligned} \tag{2.94}$$

Representación de Dirac de las matrices α y β

Haciendo uso de las relaciones (2.93) y (2.94) se puede demostrar que el rango de dichas matrices es par.

En primer lugar, se observa que la condición de que $(\alpha_k)^2 = \beta^2 = 1$, donde 1 representa la matriz unidad, implica que los autovalores de estas matrices son ± 1. Adicionalmente, la relación de anticonmutación $[\alpha_k, \beta]_+ = 0$ implica que:

$$\begin{aligned}[\alpha_k, \beta]_+ = \alpha_k\beta + \beta\alpha_k = 0 \\ \alpha_k\beta = -\beta\alpha_k \\ \alpha_k\beta^2 = -\beta\alpha_k\beta \\ \alpha_k = -\beta\alpha_k\beta \\ Tr\alpha_k = Tr(-\beta\alpha_k\beta)\end{aligned} \tag{2.95}$$

Por otra parte, dado que $\beta^2 = 1$ es trivial

$$\alpha_k = \beta^2\alpha_k$$

y por tanto

$$Tr\alpha_k = Tr(\beta^2\alpha_k) = Tr(-\beta\alpha_k\beta) \tag{2.96}$$

es decir $Tr\alpha_k = 0$. De igual modo se puede demostrar que $Tr\beta = 0$.

Puesto que los autovalores de las matrices α_k y β son ± 1 y además sus trazas son cero, se concluye que ambas matrices poseen tantos autovalores $+1$ como -1. Por tanto, el rango de estas matrices es par.

El caso más simple ocurre para un rango $N = 2$. Se puede demostrar que los elementos α_k y β son cuatro operadores hermíticos que cumplen las mismas relaciones que las matrices de espín de Pauli [47]. Las matrices de Pauli son matrices de orden 2 que satisfacen las mismas relaciones algebraicas que las expresadas por la ecuación (2.93). Sin embargo, sólo hay tres matrices de espín de Pauli independientes y, por el contrario, los elementos α_k y β son cuatro. Por

tanto, se debe considerar el caso N=4. De acuerdo con el desarrollo de Dirac, se elige una representación en la que la matriz β es diagonal y la matriz α_k se construye a partir de las matrices de Pauli:

$$\alpha_k = \begin{pmatrix} \mathbf{0} & \sigma_\mathbf{k} \\ \sigma_\mathbf{k} & \mathbf{0} \end{pmatrix}, \quad \beta = \begin{pmatrix} \mathbf{I} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & -\mathbf{I} \end{pmatrix} \tag{2.97}$$

Debe indicarse que las matrices α_k y β no son únicas y que cualquier conjunto de matrices que satisfaga las condiciones anteriores genera los mismos resultados físicos.

Se concluye que la función de onda debe comprender 4 componentes y por ello se denomina *espinor de cuatro componentes*:

$$\Psi = \begin{pmatrix} \Psi_1 \\ \Psi_2 \\ \Psi_3 \\ \Psi_4 \end{pmatrix} \tag{2.98}$$

y es válida para partículas de espín 1/2. De igual modo, a partículas de mayor espín les corresponden espinores de orden mayor. En la teoría cuántica no relativista, las partículas de espín 1/2 se encuentran descritas por dos estados de espín, los que puede adoptar la componente z del momento angular de espín ($m_s\hbar$). En la teoría relativista, ya que partículas de espín 1/2 están asociadas con antipartículas que tienen la misma masa y espín pero carga opuesta, se debe esperar que éstas vengan descritas por funciones de cuatro componentes. En este sentido, la teoría de Dirac predice la existencia de *positrones*, la antipartícula del electrón.

Aplicación de la ecuación de Dirac a un átomo hidrogenoide

El hamiltoniano de Dirac de una partícula con carga q sometida a un campo electromagnético caracterizado por un potencial escalar $\phi(\vec{r})$ y un potencial vector magnético nulo $\vec{A} = 0$, se obtiene a partir de la ec. (2.87):

$$\hat{H}_{Dirac} = c\alpha\hat{p} + V + (\beta - 1)mc^2 \tag{2.99}$$

donde $V = q\phi$ y el origen de la escala de energías ha sido desplazado por la energía en reposo mc^2, de modo que los autovalores de este operador corresponden a los términos de energía cinética y potencial no relativistas.

En estas condiciones la *ecuación de Dirac* queda como:

$$[c\alpha\hat{p} + V + (\beta - 1)mc^2]\Psi = E\Psi \tag{2.100}$$

y reordenando los términos:

$$(V - E)\Psi + c\alpha\hat{p}\Psi + mc^2(\beta - 1)\Psi = 0 \tag{2.101}$$

Es posbible desdoblar el espinor de cuatro componentes (2.98) en dos espinores de dos componentes, una componente mayor y otra menor, respectivamente Ψ_L y Ψ_S:

$$\Psi = \begin{pmatrix} \Psi_L \\ \Psi_S \end{pmatrix}, \quad \Psi_L = \begin{pmatrix} \Psi_1 \\ \Psi_2 \end{pmatrix}, \quad \Psi_S = \begin{pmatrix} \Psi_3 \\ \Psi_4 \end{pmatrix} \tag{2.102}$$

y haciendo uso de las representaciones matriciales de α y β, se puede transformar la ecuación (2.100) en dos ecuaciones acopladas:

$$(V-E)\begin{pmatrix}\Psi_L\\ \Psi_S\end{pmatrix}+c\begin{pmatrix}\mathbf{0} & \sigma\\ \sigma & \mathbf{0}\end{pmatrix}\hat{p}\begin{pmatrix}\Psi_L\\ \Psi_S\end{pmatrix}+mc^2\begin{pmatrix}\mathbf{0} & \mathbf{0}\\ \mathbf{0} & -\mathbf{2I}\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\Psi_L\\ \Psi_S\end{pmatrix}=0 \tag{2.103}$$

o lo que es equivalente

$$(V-E)\Psi_L+c\sigma\cdot\hat{p}\Psi_S = 0 \tag{2.104}$$
$$c\sigma\cdot\hat{p}\Psi_L+(V-E-2mc^2)\Psi_S = 0 \tag{2.105}$$

Resolviendo la ecuación (2.105) en la componente menor (Ψ_S)

$$\Psi_S=c\frac{1}{E-V_r+2mc^2}\sigma\cdot\hat{p}\Psi_L=\hat{X}\Psi_L \tag{2.106}$$

donde

$$\hat{X}=c\frac{1}{E-V_r+2mc^2}\sigma\cdot\hat{p} \tag{2.107}$$

El término $2mc^2\gg V_r-E$ y por ello $\Psi_L\gg\Psi_S$, es decir la designación de ambas componentes como mayor y menor queda justificada. Si ahora se sustituye la expresión anterior de Ψ_S en la ecuación (2.104) se obtiene el hamiltoniano de Dirac-Pauli:

$$\left\{V+c^2\sigma\cdot\hat{p}\frac{1}{E-V_r+2mc^2}\sigma\cdot\hat{p}\right\}\Psi_L=E\Psi_L \tag{2.108}$$
$$\hat{H}_{DP}=V+c^2\sigma\cdot\hat{p}\frac{1}{E-V_r+2mc^2}\sigma\cdot\hat{p} \tag{2.109}$$
$$\tag{2.110}$$

Debe destacarse que el hamiltoniano de Dirac-Pauli dependende del autovalor E. Para eliminar este término se hará uso del *método de convencional o de Pauli* que es correcto hasta una expansión de orden $O(c^{-2})$ en la energía.

El operador $\hat{H}_{DP}$ actúa sólamente sobre la componente mayor, sin embargo Ψ_L no está normalizada, a pesar de que el espinor de cuatro componentes lo estuviera. Es conveniente por ello definir una nueva función normalizada $\varphi=\hat{\Omega}\Psi_L$ de modo que:

$$1 = \int\Psi^*\Psi dr=\int\varphi^*\varphi dr=\int\Psi_L^*\hat{\Omega}^\dagger\hat{\Omega}\Psi_L dr \tag{2.111}$$
$$1 = \int\Psi^*\Psi dr=\int\left(\Psi_L^*\Psi_L+\Psi_S^*\Psi_S\right)dr \tag{2.112}$$

Eliminando la componente menor:

$$1=\int(\Psi_L^*\Psi_L+\Psi_L^*\hat{X}^\dagger\hat{X}\Psi_L dr=\int\Psi_L^*(1+\hat{X}^\dagger\hat{X})\Psi_L dr \tag{2.113}$$

una posible solución para el operador de normalización es

$$\hat{\Omega} = \sqrt{1 + \hat{X}^{\dagger}\hat{X}} \tag{2.114}$$

donde el operador $\hat{X}^{\dagger}$ se obtiene de la definición anterior de $\hat{X}$ haciendo uso de las relaciones de conmutación entre σ y $\hat{p}$ de su carácter hermítico, esto es $\sigma = \sigma^{\dagger}$ y $\hat{p} = \hat{p}^{\dagger}$:

$$\hat{X}^{\dagger} = \sigma \cdot \hat{p} \frac{1}{E - V + 2mc^2} \tag{2.115}$$

Si se expande el término $(E-V+2mc^2)^{-1}$ según un polinomio de MacLaurin en $(E-V)/2mc^2$ hasta términos de orden $O(c^{-2})$, resulta:

$$(E - V + 2mc^2)^{-1} \approx \frac{1}{2mc^2}\left(1 + \frac{V - E}{2mc^2}\right) \tag{2.116}$$

con lo que la ecuación (2.108) se convierte en:

$$V + \frac{1}{2m}\sigma \cdot \hat{p}\left(1 + \frac{V}{2mc^2} - \frac{E}{2mc^2}\right)\sigma \cdot \hat{p}\Psi_L = E\Psi_L \tag{2.117}$$

y por consiguiente

$$\hat{\Omega} = \sqrt{1 + \hat{X}^{\dagger}\hat{X}} = \sqrt{1 + \frac{p^2}{4m^2c^2}} \approx \left(1 + \frac{p^2}{8m^2c^2}\right) \tag{2.118}$$

siendo p^2 el cuadrado del operador $\hat{p}$.

Por tanto la ecuación en autovalores para el operador hamiltoniano de Dirac en función de los operadores de normalización es:

$$\hat{H}_D\hat{\Omega}^{-1}\varphi = E\hat{\Omega}^{-1}\varphi \tag{2.119}$$

con

$$\hat{\Omega} \approx \left(1 - \frac{p^2}{8m^2c^2}\right) \tag{2.120}$$

Si se multiplica a la izquierda la ecuación (2.119) por $\hat{\Omega}^{-1}$:

$$\hat{\Omega}^{-1}\hat{H}_D\hat{\Omega}^{-1}\varphi = E\hat{\Omega}^{-2}\varphi \tag{2.121}$$

y se descompone de acuerdo con el siguiente esquema:

$$\hat{\Omega}^{-1}(\hat{H}_{D_1} + \hat{H}_{D_2} + \hat{H}_{D_3})\hat{\Omega}^{-1}\varphi = E\hat{\Omega}^{-2}\varphi \tag{2.122}$$

donde

$$\hat{\Omega}^{-2} = \left(1 - \frac{p^2}{4m^2c^2}\right) \tag{2.123}$$

$$\hat{H}_{D_1} = V \tag{2.124}$$

$$\hat{H}_{D_2} = \frac{1}{2m}(\sigma \cdot \hat{p})\left(1 + \frac{V_r}{2mc^2}\right)(\sigma \cdot \hat{p}) \tag{2.125}$$

$$\hat{H}_{D_3} = -\frac{Ep^2}{4m^2c^2} \tag{2.126}$$

resulta, en orden $O(c^{-2})$,

$$\hat{\Omega}^{-1}\hat{H}_{D_1}\hat{\Omega}^{-1}\varphi = \left(V - \frac{p^2V}{8m^2c^2} - \frac{Vp^2}{8m^2c^2}\right)\varphi \tag{2.127}$$

$$\hat{\Omega}^{-1}\hat{H}_{D_2}\hat{\Omega}^{-1}\varphi = \left(\frac{p^2}{2m} - \frac{p^4}{8m^3c^2} + (\sigma\cdot\hat{p})\frac{V_r}{4m^2c^2}(\sigma\cdot\hat{p})\right)\varphi \tag{2.128}$$

$$\hat{\Omega}^{-1}\hat{H}_{D_3}\hat{\Omega}^{-1}\varphi = \frac{-Ep^2}{4m^2c^2}\varphi \tag{2.129}$$

$$E\hat{\Omega}^{-2}\varphi = \left(E - \frac{Ep^2}{4m^2c^2}\right)\varphi \tag{2.130}$$

Reuniendo los términos anteriores,

$$\left(V - \frac{p^2V}{8m^2c^2} - \frac{Vp^2}{8m^2c^2} + \frac{p^2}{2m} - \frac{p^4}{8m^3c^2} + \sigma\cdot\hat{p}\frac{V}{4m^2c^2}\sigma\cdot\hat{p} - \frac{Ep^2}{4m^2c^2}\right)\varphi = \left(E - \frac{Ep^2}{4m^2c^2}\right)\varphi \tag{2.131}$$

se elimina la dependencia en E del operador.

Si se desarrolla el término del potencial

$$\begin{aligned}\sigma\cdot\hat{p}\frac{V}{4m^2c^2}\sigma\cdot\hat{p} &= \frac{\hat{p}V\hat{p}}{4m^2c^2} - \frac{\hbar^2}{4m^2c^2}\{i\sigma\cdot[\nabla V_r\times\nabla]\}\\ &= \frac{\hat{p}V\hat{p}}{4m^2c^2} - \frac{\hbar}{4m^2c^2}\sigma\left[\frac{dV(r)}{dr}\frac{\hat{r}}{r}\times(i\hbar\nabla)\right]\\ &= \frac{\hat{p}V\hat{p}}{4m^2c^2} + \frac{1}{2m^2c^2}\left[\frac{1}{r}\frac{dV(r)}{dr}\hat{L}\cdot\hat{S}\right]\end{aligned} \tag{2.132}$$

En esta última expresión se ha hecho uso de las siguientes relaciones:

(i) Operador momento angular orbital, $\hat{L} = -\hat{r}\times i\hbar\nabla$, y

(ii) Operador de espín, $\hat{S} = \frac{\hbar}{2}\sigma$.

De este modo podemos reescribir la ecuación (2.131) como

$$\begin{aligned}E\varphi = \Big(V &- \frac{p^2V}{8m^2c^2} - \frac{Vp^2}{8m^2c^2} + \frac{p^2}{2m} - \frac{p^4}{8m^3c^2}\\ &+ \frac{\hat{p}V\hat{p}}{4m^2c^2} + \frac{1}{2m^2c^2}\left[\frac{1}{r}\frac{dV(r)}{dr}\hat{L}\cdot\hat{S}\right]\Big)\varphi\end{aligned} \tag{2.133}$$

y aplicando la relación $2\hat{p}V\hat{p} = p^2V + Vp^2 + \hbar^2\nabla^2V$

$$\begin{aligned}E\varphi = \Big(V &+ \frac{\hbar^2\nabla^2V}{8m^2c^2} + \frac{p^2}{2m} - \frac{p^4}{8m^3c^2}\\ &+ \frac{1}{2m^2c^2}\left[\frac{1}{r}\frac{dV(r)}{dr}\hat{L}\cdot\hat{S}\right]\Big)\varphi\end{aligned} \tag{2.134}$$

obteniéndose la siguiente expresión para el *hamiltoniano de Pauli*:

$$\hat{H}_{Pauli} = \frac{p^2}{2m} + V - \frac{p^4}{8m^3c^2} + \frac{\hbar^2\nabla^2 V}{8m^2c^2} + \frac{1}{2m^2c^2}\left[\frac{1}{r}\frac{dV(r)}{dr}\hat{L}\cdot\hat{S}\Psi_A\right] \quad (2.135)$$

siendo los dos primeros términos los correspondientes a los operadores de energía cinética y potencial del hamiltoniano no relativista, el tercer término es una corrección relativista a la energía cinética, el cuarto es el operador de Darwin y el último término corresponde al operador de acoplamiento de espín-órbita. Se observa que surge naturalmente el factor 1/2 que había sido incluido en la ec. (2.74) por L. H. Thomas de acuerdo con el movimiento de precesión, sobre la base de argumentos clásicos. El operador de Pauli en el que se incluyen sólamente los cuatro primeros términos se conoce como operador escalar relativista.

Efecto del acoplamiento de espín-órbita sobre un electrón

Determinar el efecto del operador de espín-órbita $\hat{H}_{SO}$ sobre un electrón requiere evaluar la acción de cada una de las componentes del producto escalar $\hat{L}\cdot\hat{s} = \hat{L}_x\hat{s}_x + \hat{L}_y\hat{s}_y + \hat{L}_z\hat{s}_z$ sobre la función de onda monoelectrónica que describe a dicho electrón. Dado que $\hat{L}$ opera sólo sobre la componente espacial de la función de onda y $\hat{s}$ sobre la componente de espín el problema puede ser dividido en dos partes.

(i) Efecto del operador de espín. Por convenio las funciones de espín α y β son autofunciones de $\hat{s}_z$, esto es

$$\begin{aligned}\hat{s}_z\alpha &= \frac{1}{2}\hbar\alpha \\ \hat{s}_z\beta &= \frac{1}{2}\hbar\beta\end{aligned} \quad (2.136)$$

mientras que el efecto de la aplicación de las componentes $\hat{s}_x$ y $\hat{s}_y$ se puede determinar por medio del método de los operadores escalera ascendentes y descendentes definidos como ($\hat{S}_+ = \hat{s}_x + i\hat{s}_y$, $\hat{S}_- = \hat{s}_x - i\hat{s}_y$) [48]. Las relaciones que se obtienen son:

$$\hat{S}_+\alpha = 0 \quad \hat{S}_-\alpha = \hbar\beta \quad \hat{S}_+\beta = \hbar\alpha \quad \hat{S}_-\beta = 0 \quad (2.137)$$

$$\left(\hat{S}_+ + \hat{S}_-\right)\alpha = \hbar\beta \quad \left(\hat{S}_+ - \hat{S}_-\right)\alpha = \hbar\beta \quad (2.138)$$

$$\hat{s}_x\alpha = \frac{1}{2}\hbar\beta \quad \hat{s}_y\alpha = \frac{1}{2}i\hbar\beta \quad \hat{s}_x\beta = \frac{1}{2}\hbar\alpha \quad \hat{s}_y\beta = \frac{1}{2}i\hbar\alpha \quad (2.139)$$

Para recordar las reglas de acción de las tres componentes del momento angular de espín sobre las funciones α y β resultan útiles las matrices de Pauli:

$$\begin{array}{c} \\ \alpha \\ \beta \end{array} \begin{array}{c} \hat{s}_x \\ \begin{array}{cc} \alpha & \beta \end{array} \\ \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \end{array} \quad \begin{array}{c} \hat{s}_y \\ \begin{array}{cc} \alpha & \beta \end{array} \\ \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \end{array} \quad \begin{array}{c} \hat{s}_z \\ \begin{array}{cc} \alpha & \beta \end{array} \\ \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \end{array}$$

MENÚ SALIR

(ii) Efecto del operador momento angular orbital. La determinación del efecto del operador $\hat{L}$ sobre una función de onda monoelectrónica se facilita al utilizar un ejemplo concreto, en particular se considerará un electrón α ocupando el orbital $2p_z$ en un átomo hidrogenoide. La representación real de los orbitales $2p$ de un átomo hidrogenoide viene dada por [48]

$$\Psi_{2px} = \left(\frac{1}{(4/3)\pi}\right)^{1/2} R_{2p}(r) sen\theta cos\phi \tag{2.140}$$

$$\Psi_{2py} = \left(\frac{1}{(4/3)\pi}\right)^{1/2} R_{2p}(r) sen\theta sen\phi \tag{2.141}$$

$$\Psi_{2pz} = \left(\frac{1}{(4/3)\pi}\right)^{1/2} R_{2p}(r) cos\theta \tag{2.142}$$

donde r, θ, ϕ representan la distancia al origen de coordenadas, el ángulo formado por $\mathbf{r}$ y el eje z y el ángulo formado por la proyección de $\mathbf{r}$ sobre el plano xy y el eje y, respectivamente. El factor radial de la órbita hidrogenoide es R_{2p}:

$$R_{2p}(r) = \frac{1}{2\sqrt{6}} \left(\frac{Z}{a}\right)^{5/2} r e^{-Zr/2a} \tag{2.143}$$

Por otra parte, las componentes de $\hat{L}$ expresadas en coordenadas polares esféricas son [48]

$$\hat{L}_x = i\hbar \left(sen\phi \frac{\partial}{\partial\theta} + cot\theta cos\phi \frac{\partial}{\partial\phi} \right) \tag{2.144}$$

$$\hat{L}_y = -i\hbar \left(cos\phi \frac{\partial}{\partial\theta} + cot\theta sen\phi \frac{\partial}{\partial\phi} \right) \tag{2.145}$$

$$\hat{L}_z = -i \frac{\partial}{\partial\theta} \tag{2.146}$$

Luego,

$$\hat{L}_x \Psi_{2pz} = -i\hbar \Psi_{2py} \tag{2.147}$$

$$\hat{L}_y \Psi_{2pz} = i\hbar \Psi_{2px} \tag{2.148}$$

$$\hat{L}_z \Psi_{2pz} = 0 \tag{2.149}$$

Por tanto, teniendo en cuenta las expresiones deducidas en los párrafos anteriores, es inmediato que

$$\begin{aligned} \left(\hat{L}_x \hat{s}_x + \hat{L}_y \hat{s}_y + \hat{L}_z \hat{s}_z\right) |p_z \alpha\rangle &= \left|\hat{L}_x p_z \hat{s}_x \alpha\right\rangle + \left|\hat{L}_y p_z \hat{s}_y \alpha\right\rangle + \left|\hat{L}_z p_z \hat{s}_z \alpha\right\rangle \\ &= -\frac{i\hbar^2}{2} |p_y \beta\rangle - \frac{\hbar^2}{2} |p_x \beta\rangle + 0 \end{aligned} \tag{2.150}$$

En consecuencia, la aplicación del operador $\hat{H}_{SO}$ a una función de onda monoelectrónica provoca un cambio en el estado de espín. Así, en el caso anterior, el operador desplaza un electrón desde un orbital p a otro orbital p rotado

90° con respecto al primero y, simultáneamente, invierte su espín de tal modo que el momento angular se preserva. Por ejemplo, el acoplamiento espín-órbita puede causar en metileno la transición de un electrón entre dos orbitales p acompañada de inversión de espín, lo que provoca el cambio de multiplicidad de la molécula. En resumen, el operador $\hat{H}_{SO}$ cuando actúa sobre una función de onda multielectrónica puede cambiar su multiplicidad al invertir el espín de uno de los electrones de la molécula permitiendo la mezcla de funciones singletes y tripletes y a la inversa. Es claro también que cada una de las tres componentes de un estado triplete, que difieren en sus funciones de espín interaccionarán de modo distinto con una función singlete determinada. Por otra parte, conviene resaltar que la violación de la regla que prohibe el cambio de multiplicidad de un sistema, será especialmente eficiente cuando la promoción del electrón se produzca entre orbitales p situados sobre el mismo átomo.

Las propiedades de simetría de $\hat{H}_{SO}$ son las mismas que las de $\hat{L}$ y, éste a su vez, conmuta con el operador de rotación. Por tanto, para determinar qué componentes de las constantes de acoplamiento son distintas de cero basta con comprobar la Tabla de carácteres correspondiente, en particular las especies de simetría a las que pertenecen cada una de las componentes del operador de rotación, conocidas de antemano, claro está las simetrías de los estados electrónicos interactuantes [49].

2.4.4. Cruces entre sistemas

Un cruce entre sistemas (ISC) supone la transición no radiativa entre dos superficies de energía potencial (estados) de diferente multiplicidad. La descripción cuantitativa de un proceso ISC requiere no sólo el conocimiento de las superficies de energía potencial implicadas y las constantes de acoplamiento en función de las coordenadas, sino además métodos de dinámica molecular capaces de describir superficies acopladas donde múltiples intersecciones son posibles, incluyendo regiones de degeneración asintóticas.

Fundamentalmente, existen dos aproximaciones rigurosas para afrontar este problema: (i) el método de propagación de paquetes de onda sobre superficies de energía potencial [51] y (ii) el método de trayectorias con salto entre superficies [52]. Ambos métodos implican la diabatización de las superficies de energía potencial.

Alexander y colaboradores [50] propusieron un método alternativo y sencillo para estimar la probabilidad de un cruce entre sistemas. Éste es una adaptación del modelo de Landau-Zener que da cuenta de la probabilidad con la que se puede producir un proceso de conversión interna y viene dada por:

$$P^{ISC} = 2 \cdot [1 - exp(-\pi\zeta/4)] \tag{2.151}$$

donde

$$\zeta = 8V_{12} / \left[\hbar v \frac{\partial \left| (V_{11} - V_{22}) \right|}{\partial x} \right] \tag{2.152}$$

siendo v la velocidad relativa, V_{12} el potencial de acoplamiento diabático entre los estados implicados en el cruce y V_{ii} los potenciales diabáticos de ambos

estados. Es decir, la ecuación (2.151) indica que la probabilidad del cruce depende de las constantes de acoplamiento espín-órbita, la velocidad nuclear y la topología local de la superficie de energía potencial, reflejada en el gradiente de la diferencia de energías de ambos estados. Este modelo es aplicable a sistemas cuya energía vibracional sea superior a la energía del mínimo de cruce.

2.5. Fuerza del Oscilador

Sean dos estados moleculares Ψ_1 y Ψ_2 ($E_1 < E_2$) cuyas poblaciones son respectivamente N_1 y N_2. Para el paso de un nivel a otro, se asumen tres posibles mecanismos: (i) absorción; (ii) emisión espontánea y (iii) emisión inducida, tal y como se detalla en la Figura 2.3.

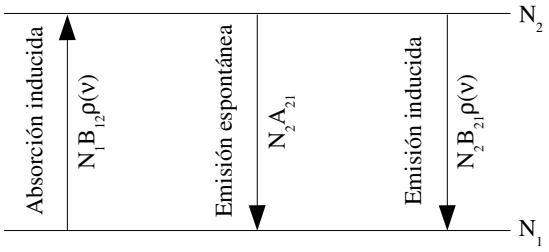


Figura 2.3: Procesos monofotónicos en un sistema de dos niveles.

Si se consideran procesos monofotónicos, las frecuencias de transición entre ambos niveles son:

$$W_{12} = N_1 B_{12} \rho(\nu) \tag{2.153}$$

$$W_{21} = N_2 B_{21} \rho(\nu) + N_2 A_{21} \tag{2.154}$$

donde $\rho(\nu)$ es la densidad de radiación correspondiente a la frecuencia de la transición. Los coeficientes B_{ij} se refieren a procesos de emisión-absorción inducidos, mientras que el coeficiente A_{12} hace referencia a un proceso espontáneo. Como se observa, no hay análogo espontáneo al proceso de absorción. La emisión inducida se caracteriza por estar colimada y por su gran coherencia, por el contrario la emisión espontánea, como por ejemplo la fluorescencia, se emite en todas direcciones del espacio con fase aleatoria [7]. La causa de esta diferencia reside en el hecho de que la emisión inducida se produce por colisión de un fotón de frecuencia ν, tal que $h\nu = \Delta E$, y una cierta polarización, con una molécula del estado superior. En ausencia de radiación incidente:

$$W_{21} = N_2 A_{21} \tag{2.155}$$

la variación de N_2 se debe sólamente a emisión espontánea:

$$-\frac{N_2}{dt} = N_2 A_{21} \tag{2.156}$$

$$\frac{N_2}{N_2} = -A_{21} dt \tag{2.157}$$

MENÚ SALIR

es decir, la población del estado superior disminuye según una ley exponencial:

$$N_2(t) = N_2(t=0)e^{-A_{21}t} \tag{2.158}$$

definiéndose la vida del estado excitado como:

$$\tau_{rad} = \frac{1}{A_{21}} \tag{2.159}$$

Si se admite una distribución de Boltzmann para este sistema de dos estados, la relación entre poblaciones es:

$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{g_2}{g_1}e^{-(E_2-E_1)/kT} = \frac{g_2}{g_1}e^{-h\nu/kT} \tag{2.160}$$

donde g_i representa la degeneración del estado i, su peso estadístico. En el equilibrio térmico se cumple que:

$$N_1B_{12}\rho(\nu) = N_2B_{21}\rho(\nu) + N_2A_{21} \tag{2.161}$$

$$\rho(\nu) = \frac{N_2A_{21}}{N_1B_{12} - N_2B_{21}} \tag{2.162}$$

y sustituyendo (2.160) resulta:

$$\rho(\nu) = \frac{A_{21}}{\frac{g_1}{g_2}e^{h\nu/kT}B_{12} - B_{21}} \tag{2.163}$$

Dado que $\rho(\nu)$ debe tender a infinito cuando T es infinito, debe satisfacerse la relación [53]:

$$\begin{aligned} g_1B_{12} &= g_2B_{21} \\ \frac{g_1}{g_2} &= \frac{B_{21}}{B_{12}} \end{aligned} \tag{2.164}$$

desarrollando

$$\rho(\nu) = \frac{A_{21}}{\frac{B_{21}}{B_{12}}e^{h\nu/kT}B_{12} - B_{21}} \tag{2.165}$$

$$\rho(\nu) = \frac{A_{21}}{B_{21}(e^{h\nu/kT} - 1)} \tag{2.166}$$

se llega a:

$$\frac{A_{21}}{B_{21}\rho(\nu)} = e^{h\nu/kT} - 1 \tag{2.167}$$

que expresa la relación entre la emisión espontánea y la emisión inducida, esta última dependiente de $\rho(\nu)$. Si se considera la expresión de la densidad de radiación para el cuerpo negro [35]

$$\rho(\nu) = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3}\frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1} \tag{2.168}$$

la relación (2.167) queda como:

$$\frac{A_{21}}{B_{21}} = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \tag{2.169}$$

es decir, en un sistema en equilibrio a temperatura ambiente, la emisión espontánea está mucho más favorecida a frecuencias altas que la emisión inducida. En consecuencia, los primeros láseres que se fabricaron operaban en la región de las microondas, como por ejemplo *el máser de amoníaco*.

Se puede demostrar que la probabilidad de absorción inducida para tránsitos permitidos es proporcional al cuadrado del elemento matricial $\langle\Psi_1|\mu|\Psi_2\rangle$ [54]:

$$B_{12} = \frac{8\pi^3}{3h^2}\left|\langle\Psi_1|\mu|\Psi_2\rangle\right|^2 \tag{2.170}$$

A partir de esta expresión la determinación de los otros dos coeficientes es inmediata:

$$B_{21} = \frac{g_1}{g_2}\frac{8\pi^3}{3h^2}\left|\langle\Psi_1|\mu|\Psi_2\rangle\right|^2 \tag{2.171}$$

$$A_{21} = \frac{g_1}{g_2}\frac{64\pi^4\nu^3}{3hc^3}\left|\langle\Psi_1|\mu|\Psi_2\rangle\right|^2 \tag{2.172}$$

En el contexto de la aproximación de Born-Oppenheimer es posible expresar la función de onda de un estado como producto de una parte electrónica y una parte vibracional, ec. (2.4), por tanto

$$B_{10\to 2n} = \frac{8\pi^3}{3h^2}\left|\langle\Psi_1|\mu|\Psi_2\rangle\right|^2\left|\langle 0|\mu|n\rangle\right|^2 \tag{2.173}$$

donde $|\langle 0|\mu|n\rangle|^2$ es el factor de Franck-Condon correspondiente al tránsito vibracional $0 \to n$.

Si se consideran todos los niveles vibracionales del estado superior [54]:

$$\sum_n B_{10\to 2n} = \frac{8\pi^3}{3h^2}\left|\langle\Psi_1|\mu|\Psi_2\rangle\right|^2\sum_n\left|\langle 0|\mu|n\rangle\right|^2 \tag{2.174}$$

es decir

$$\sum_n B_{10\to 2n} = \frac{8\pi^3}{3h^2}\left|\langle\Psi_1|\mu|\Psi_2\rangle\right|^2 \tag{2.175}$$

luego la intensidad del tránsito es independiente de la estructura vibracional del estado superior. A partir de la expresión anterior, se suele definir la *fuerza del oscilador*, magnitud que expresa lo permitido de una transición electrónica:

$$f_{12} = \frac{8\pi^2 m_e}{3he^2}\bar{\nu}_{12}\left|\langle\Psi_1|\mu|\Psi_2\rangle\right|^2 \tag{2.176}$$

donde m_e y e son la masa y carga del electrón y $\bar{\nu}_{12}$ es la frecuencia media del tránsito electrónico.

Capítulo 3

Métodos Ab Initio

3.1. El problema electrónico molecular

La naturaleza de los sistemas moleculares es intrínsecamente cuántica, por ello su estudio implica generalmente la resolución de la ecuación de Schrödinger en cualquiera de sus formas. En particular, para nuestros objetivos resulta suficiente la ecuación de Schrödinger no relativista independiente del tiempo, ec. (2.1). En este contexto, el concepto de orbital molecular, introducido por Mulliken [55], ha desempeñado un papel preponderante en la descripción de sistemas de no muy elevado tamaño. Los orbitales moleculares son los elementos fundamentales de la aproximación de Hartree-Fock y métodos derivados. Además, su relación con los experimentos se pone de manifiesto a través del teorema de Koopmans por el cual se establece la correspondencia entre las energías de los orbitales y los potenciales de ionización o las afinidades electrónicas [56].

En el marco de la aproximación de Born-Oppenheimer (cap. 2) para un sistema molecular formado por N electrones que se mueven en el campo creado por M núcleos en posiciones fijas se pueden obtener las energías de los estados electrónicos por medio de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \tag{3.1}$$

donde $\hat{H}$ representa el operador hamiltoniano electrónico de la forma ec. (2.2). En éste, el término culombiano de repulsión interelectrónica implica que los movimientos de los electrones no sean completamente independientes, dos electrones no pueden acercarse indefinidamente pues dicho término tendería a infinito. Este fenómeno se conoce como *correlación electrónica*. Como resultado, cada electrón se encuentra rodeado de una región en la que la probabilidad de encontrar otro electrón tiende a cero, se dice por tanto que cada electrón se encuentra rodeado por un *hueco de Coulomb*.

En la aproximación de orbitales moleculares un electrón i se representa por medio de un espín-orbital ($\chi_i(\mathbf{x_i})$), una función de sus coordenadas espaciales

($\mathbf{r_i}$) y de espín ($\omega_\mathbf{i}$),[1] que, por conveniencia, consideraremos ortonormalizado,

$$\langle \chi_i | \chi_j \rangle = \delta_{ij} \tag{3.2}$$

sin pérdida de generalidad [57].

En ausencia de efectos magnéticos, los espín-orbitales pueden expresarse como producto de una función de las coordenadas espaciales y una función de las coordenadas de espín:

$$\chi_i(\mathbf{x_i}) = \psi_i(\mathbf{r_i})\eta(\omega_i) \tag{3.3}$$

donde $\eta(\omega_i)$ puede ser $\alpha(\omega_i)$ o $\beta(\omega_i)$.

La función de onda más simple que se puede construir a partir de un conjunto ortonormal de N espín-orbitales es el producto de los mismos o producto Hartree, de la forma:

$$\Psi^H = \prod_i^N \chi_i \tag{3.4}$$

sin embargo, esta función no cumple el principio de antisimetría, según el cual, la permuta de las coordenadas de dos electrones debe conducir al cambio de signo de la función de onda. Para solucionar esta deficiencia se introduce un producto antisimetrizado de espín-orbitales o determinante de Slater, que en su forma reducida o diagonal se representa como:

$$\Psi = |\chi_1 \chi_2 \cdots \chi_N\rangle \tag{3.5}$$

como se observa, el intercambio de las coordenadas de un electrón por las de otro equivale al cambio de una columna por otra, con el consiguiente cambio de signo del determinante.

De acuerdo con el principio variacional, la energía de la función de onda ortonormalizada se obtiene mediante la expresión:

$$E = \left\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \right\rangle \tag{3.6}$$

y aplicando las reglas de Slater-Condon para la evaluación de integrales entre determinantes [58], se obtiene la siguiente expresión de la energía electrónica:

$$E = \sum_a^N \langle a|h|a\rangle + \frac{1}{2}\sum_a^N \sum_b^N (\langle ab|ab\rangle - \langle ab|ba\rangle) \tag{3.7}$$

El primer sumando corresponde a los términos monoelectrónicos que representan la contribución a la energía debida a un electrón, esto es, su energía cinética y la energía de interacción con los núcleos. Los siguientes sumandos son las integrales bielectrónicas que describen la interacción entre pares de electrones. En primer lugar, aparecen las integrales de Coulomb:

$$\langle ab|ab\rangle = \int d\mathbf{x_1} d\mathbf{x_2} \chi_a^*(\mathbf{x_1}) \chi_b^*(\mathbf{x_2}) r_{12}^{-1} \chi_a(\mathbf{x_1}) \chi_b(\mathbf{x_2}) \tag{3.8}$$

[1] Las coordenadas espaciales y de espín se representan conjuntamente por $\mathbf{x_i}$.

MENÚ SALIR

que representan la interacción electrostática entre las densidades electrónicas $|\chi_a(\mathbf{x_1})|^2$ y $|\chi_b(\mathbf{x_1})|^2$. En segundo lugar, se encuentran las integrales de intercambio que no poseen análogo clásico y surgen por la naturaleza antisimétrica de la función de onda:

$$\langle ab|ba\rangle = \int d\mathbf{x_1} d\mathbf{x_2} \chi_a^*(\mathbf{x_1})\chi_b^*(\mathbf{x_2}) r_{12}^{-1} \chi_b(\mathbf{x_1})\chi_a(\mathbf{x_2}) \tag{3.9}$$

A partir de las integrales bielectrónicas anteriores resulta conveniente definir dos operadores:

- el operador de Coulomb:

$$J_b(1)\chi_a(1) = \left(\int d\mathbf{x_2} \chi_b^*(2) r_{12}^{-1} \chi_b(2) \right) \chi_a(1) \tag{3.10}$$

- el operador de intercambio:

$$K_b(1)\chi_a(1) = \left(\int d\mathbf{x_2} \chi_b^*(2) r_{12}^{-1} \chi_a(2) \right) \chi_b(1) \tag{3.11}$$

donde 1 y 2 representan las coordenadas $\mathbf{x_1}$ y $\mathbf{x_2}$, respectivamente.

Es reseñable que el operador de intercambio ($K_b(1)$) se define a partir de su efecto sobre un orbital determinado. Al operar $K_b(1)$ sobre $\chi_a(1)$ se intercambian las coordenadas del electrón 1 con las del electrón 2 de modo que la integral $K_b(1)\chi_a(1)$ depende del valor del espín-orbital χ_a en todo el espacio. Se dice por ello que el operador de intercambio es *no local*.

Por tanto, las integrales bielectrónicas pueden ser escritas como:

$$\langle ab|ab\rangle = \langle \chi_a(1)|J_b(1)|\chi_a(1)\rangle$$
$$\langle ab|ba\rangle = \langle \chi_a(1)|K_b(1)|\chi_a(1)\rangle$$

3.2. El método de Hartree-Fock

Una vez desarrollada la expresión de la energía de una función de onda monodeterminantal, ec. (3.7), se plantea el problema de encontrar el conjunto de espín-orbitales que minimizan su valor. Por simplicidad, se considerará la función de onda correspondiente a un determinante formado por N espín-orbitales ortonormales. Es deseable que durante el proceso de optimización se conserve este carácter para ello se hace uso del método de los multiplicadores indeterminados de Lagrange. De este modo, se obtiene un conjunto de ecuaciones integrodiferenciales acopladas, las ecuaciones de Hartree-Fock [24]:

$$[h(1) + \sum_b J_b(1) - K_b(1)]\chi_a(1) = \sum_b \epsilon_{ba}\chi_b(1) \tag{3.12}$$

A partir de la expresión anterior se define el operador de Fock como

$$f(1) = h(1) + \sum_b J_b(1) - K_b(1) \tag{3.13}$$

y aplicando la condición adicional de que los espín-orbitales sean tales que diagonalicen la matriz de Fock, se llega a las ecuaciones de Hartree-Fock *canónicas*:

$$f(1)\chi_a(1) = \epsilon_a \chi_a(1) \tag{3.14}$$

Debe reseñarse que a pesar de su similitud formal con un problema en autovalores, en la formación del operador de Fock intervienen los espín-orbitales a través de los operadores de Coulomb e intercambio. Por consiguiente, para resolver este sistema de ecuaciones hay que hacer uso de un procedimiento iterativo.

La ecuaciones anteriores sólo pueden ser resueltas numéricamente en el caso de problemas de alta simetría, átomos y moléculas lineales [59]. Para los casos restantes, Roothaan demostró que es posible su resolución expresando los orbitales espaciales moleculares mediante una expansión en un conjunto de funciones de base conocidas $\{\phi_\mu\}$ [60]:

$$\psi_i = \sum_{\mu}^{K} C_{\mu i}\phi_\mu \tag{3.15}$$

si la expansión es completa, el resultado es exacto. Sin embargo, en la mayoría de las aplicaciones prácticas no lo es.

Introduciendo la expansión anterior en las ecuaciones de Hartree-Fock expresadas en orbitales espaciales [24], resulta:

$$f(1)\sum_{\mu}^{K} C_{\mu i}\phi_\mu(1) = \epsilon_i \sum_{\mu}^{K} C_{\mu i}\phi_\mu(1) \tag{3.16}$$

es decir, el problema se reduce a encontrar el conjunto de coeficientes $C_{\mu i}$ de la expansión que minimizan la energía del sistema. Multiplicando la ecuación anterior por la izquierda por $\phi_\nu(1)$ e integrando a $\mathbf{r_1}$ se obtiene:

$$\sum_{\mu} \int d\mathbf{r_1}\phi_\nu^*(1)f(1)C_{\mu i}\phi_\mu(1) = \sum_{\mu} \int d\mathbf{r_1}\phi_\nu(1)\epsilon_i C_{\mu i}\phi_\mu \tag{3.17}$$

Si se define la matriz de Fock como

$$F_{\nu\mu} = \int d\mathbf{r_1}\phi_\nu^*(1)f(1)\phi_\mu(1) \tag{3.18}$$

y la matriz de solapamiento como:

$$S_{\nu\mu} = \int d\mathbf{r_1}\phi_\nu^*(1)\phi_\mu(1) \tag{3.19}$$

se llega a las ecuaciones de Roothaan:

$$\sum_{\mu} F_{\nu\mu}C_{\mu i} = \epsilon_i \sum_{\mu} S_{\nu\mu}C_{\mu i} \tag{3.20}$$

y en forma compacta

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SCE} \tag{3.21}$$

donde **F** es la matriz de Fock, es decir, la representación del operador de Fock en la base $\{\phi_\mu\}$, **S** es la matriz de solapamiento de las funciones de base, que en principio no son ortogonales, y **C** la matriz de los coeficientes. En el caso de funciones de base ortonormales, la ecuación matricial se reduce a:

$$\mathbf{FC} = \mathbf{CE} \tag{3.22}$$

La expresión de la densidad de carga total del sistema de capa cerrada es

$$\rho(\mathbf{r}) = 2\sum_{a}^{N/2} |\psi_a(\mathbf{r})|^2 \tag{3.23}$$

y al introducir las expansiones de los orbitales espaciales correspondientes, se puede definir la matriz de densidad (**P**) que expresa completamente la densidad de carga en función de los coeficientes de las funciones de base conocidas:

$$P_{\mu\nu} = 2\sum_{\mu\nu}^{1/2} C_{\mu a} C^*_{\nu a} \tag{3.24}$$

A partir de esta magnitud, es posible escribir la matriz de Fock de forma más compacta

$$\begin{aligned} F_{\mu\nu} &= H^{core}_{\mu\nu} + \sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma}[(\mu\nu|\sigma\lambda) - \frac{1}{2}(\mu\lambda|\sigma\nu)] \\ F_{\mu\nu} &= H^{core}_{\mu\nu} + G_{\mu\nu} \end{aligned} \tag{3.25}$$

donde los elementos matriciales $H_{\mu\nu}$ corresponden a integrales monoelectrónicas, que describen la energía cinética de un electrón así como la atracción por parte de los núcleos. $G_{\mu\nu}$ son los términos bielectrónicos dependientes de la matriz de densidad y de las integrales bielectrónicas.

Por tanto, el proceso iterativo de Hartree-Fock puede ser resumido en los siguientes pasos:

(1) Especificación de la molécula: coordenadas nucleares, números atómicos, número de electrones y funciones de base.

(2) Evaluación de las integrales mono- y bielectrónicas.

(3) Construcción de la matriz de Fock.

(4) Resolución de la matriz de densidad electrónica, P.

(5) Test de convergencia de la matriz P. Si no se produce una variación superior a un cierto valor umbral, se considera que el proceso ha convergido.

El desarrollo anterior corresponde al método de Hartree-Fock de capa cerrada (RHF)[2] que proporciona una función de onda de aplicación limitada. Debido

[2] Restricted Hartree-Fock.

MENÚ SALIR

a su naturaleza monodeterminantal es bien conocida su incapacidad para describir procesos disociativos en los que se generan fragmentos de capa abierta. Una posible solución es el uso de una función de Hartree-Fock no restringida (UHF)[3] en la que la parte espacial de los espín-orbitales difiere según el espín sea α o β originándose dos conjuntos de ecuaciones de Fock [61]. Sin embargo, este procedimiento es poco preciso a pesar de que proporciona curvas de energía potencial cualitativamente correctas.

Otra limitación inherente al método de Hartree-Fock procede de la propia definición del operador de Fock. En él se describe la repulsión interelectrónica como resultado de la interacción de un electrón con el campo medio generado por el resto de electrones. A causa de esto, no se describe la interacción instantánea entre los movimientos de los electrones y, como consecuencia, la energía Hartree-Fock constituye un límite superior a la energía verdadera. La diferencia entre la energía exacta no relativista y la energía Hartree-Fock se denomina *energía de correlación*. Es decir, una función de onda monodeterminantal es *no correlacionada*. En una función de este tipo los electrones con espín diferente son totalmente independientes, por el contrario el movimiento de electrones con espines paralelos se encuentra correlacionado. Se dice por ello que cada electrón está rodeado por un *hueco de Fermi* que impide el acercamiento de otro electrón de mismo espín y que sustituye, en cierta medida, al hueco de Coulomb [24].

3.3. El método CASSCF

Para corregir el problema de la correlación electrónica hay que acudir a los denominados métodos *post* Hartree-Fock. En particular, los métodos multiconfiguracionales, como extensión natural de los métodos monoconfiguracionales, atenúan esta deficiencia mediante la inclusión de varias configuraciones en la función de onda [63]. Según el modelo del Campo Autoconsistente Multiconfiguracional (MCSCF), la función de onda total se determina por una doble optimización variacional: (i) la de los coeficientes de la interacción de configuraciones y (ii) la de los coeficientes de la expansión de las funciones monopartícula [57, 64]. En estos métodos se conserva el concepto de orbital molecular pero, a diferencia del método Hartree-Fock, los números de ocupación no son necesariamente enteros.

De entre los métodos multiconfiguracionales destaca el método del Campo Autoconsistente del Espacio Activo Completo (CASSCF)[4]. Este método se caracteriza por la división del conjunto total de orbitales en dos subconjuntos, el espacio primario (orbitales ocupados), que comprende aquellos que poseen un número de ocupación distinto de cero, y el espacio secundario, (orbitales virtuales), aquellos cuyo número de ocupación es igual a cero. Estos últimos orbitales, generados en el proceso de Combinación Lineal de Orbitales Atómicos (LCAO),[5] no contribuyen a la función de onda final aunque participan en el proceso de optimización [65]. A su vez, el espacio activo primario se subdivide en: (i) orbitales inactivos, aquellos que se encuentran doblemente ocupados en

[3] Unrestricted Hartree-Fock.
[4] Complete Active Space Self Consistent Field.
[5] Linear Combination of Atomic Orbitals.

todas las configuraciones y (ii) orbitales activos, de número de ocupación variable, entre 0 y 2. De lo anterior se desprende que los orbitales inactivos serán aquellos cuya contribución al proceso en estudio sea despreciable. Por otra parte, el espacio activo constituye el conjunto de orbitales para el que la interacción de configuraciones es completa, es decir, una función de onda CAS comprende todas las configuraciones posibles obtenidas al distribuir los N electrones activos de todas las formas posibles entre los n orbitales activos. En ese caso se trata de una función de onda CAS(N, n). El número de configuraciones (N_{CAS}) que se obtienen viene dado por la fórmula de Weyl-Robinson [66]:

$$N_{CAS} = \frac{2S+1}{n+1} \begin{pmatrix} n+1 \\ N/2-S \end{pmatrix} \begin{pmatrix} n+1 \\ N/2+S+1 \end{pmatrix} \tag{3.26}$$

La elección del espacio activo es el paso fundamental en la realización de un cálculo tipo CASSCF, una vez elegido el espacio activo la función de onda queda totalmente especificada.

Una función de onda CAS se forma por combinación lineal de diferentes funciones adaptadas en espín, generadas a partir de los orbitales del espacio activo y ponderadas por medio de los coeficientes de expansión de la interacción de configuraciones $\{C_\mu\}$:

$$|0\rangle = \sum_\mu C_\mu \, |\mu\rangle \tag{3.27}$$

Para conseguir una forma compacta de las ecuaciones CASSCF, resulta conveniente hacer uso del formalismo de segunda cuantización [57, 65]. En este lenguaje, el operador hamiltoniano se expresa mediante los operadores de excitación E_{ij} [65]:[6]

$$\hat{H} = \sum_{ij} h_{ij} E_{ij} + \frac{1}{2} \sum_{ijkl} g_{ijkl} (E_{ij} E_{kl} - \delta_{jk} E_{il}) \tag{3.28}$$

donde h_{ij} y g_{ijkl} representan las integrales mono- y bielectrónicas.

Según el principio variacional, para una función de referencia ortonormalizada, la energía resulta:

$$E = \left\langle 0|\hat{H}|0 \right\rangle \tag{3.29}$$

y, por tanto, al introducir la expresión (3.28) queda:

$$E = \sum_{ij} h_{ij} D^{00}_{ij} + \frac{1}{2} \sum_{ijkl} g_{ijkl} P^{00}_{ijkl} \tag{3.30}$$

[6] De acuerdo con su definición, al aplicar el operador de excitación

$$E_{ij} = \sum_\omega a_i^\dagger a_j$$

sobre un determinante de Slater $a_1^\dagger a_2^\dagger \ldots a_j^\dagger a_k^\dagger \ldots a_N^\dagger |vac>$ se produce la sustitución del espín-orbital χ_j por el espín-orbital χ_i.

donde se han definido las matrices de densidad reducidas de primer y segundo orden como:

$$D_{ij}^{00} = \langle 0 | E_{ij} | 0 \rangle \tag{3.31}$$

$$P_{ijkl}^{00} = \frac{1}{2} \langle 0 | (E_{ij}E_{kl} - \delta_{jk}E_{il}) | 0 \rangle \tag{3.32}$$

Estas matrices muestran explícitamente la dependencia de la función de onda de los coeficientes de interacción de configuraciones:

$$D_{ij}^{00} = \sum_{\mu\nu} C_{\mu}^{(0)} C_{\nu}^{(0)} A_{ij}^{\mu\nu} \tag{3.33}$$

$$P_{ijkl}^{00} = \sum_{\mu\nu} C_{\mu}^{(0)} C_{\nu}^{(0)} A_{ijkl}^{\mu\nu} \tag{3.34}$$

donde, de acuerdo con (3.27), se han introducido los coeficientes de acoplamiento

$$A_{ij}^{\mu\nu} = \langle \mu | E_{ij} | \nu \rangle \tag{3.35}$$

$$A_{ijkl}^{\mu\nu} = \langle \mu | (E_{ij}E_{kl} - \delta_{jk}E_{il}) | \nu \rangle \tag{3.36}$$

Por otra parte, la dependencia de la función de onda de los coeficientes de los orbitales queda incluida en las integrales mono- y bielectrónicas, h_{ij} y g_{ijkl}, respectivamente.

De la expresión (3.30) se extrae que en el proceso de optimización CASSCF se produce la variación de los coeficientes de interacción de configuraciones y la de los coeficientes que determinan los orbitales moleculares hasta alcanzar un valor estacionario de la energía. Dichas transformaciones, denominadas rotaciones, se llevan a cabo por medio de operadores definidos como exponenciales de matrices anti-hermíticas. De este modo la función de onda transformada (rotada) resulta:[7]

$$|0'\rangle = exp(\hat{T})exp(\hat{S}) |0\rangle \tag{3.37}$$

y la energía transformada:

$$E' = \langle 0' | \hat{H} | 0' \rangle = \langle 0' | exp(-\hat{S})exp(-\hat{T})\hat{H}exp(\hat{T})exp(\hat{S}) | 0 \rangle \tag{3.38}$$

donde $\hat{S}$ y $\hat{T}$ son operadores anti-hermíticos para la variación de los coeficientes de la interacción de configuraciones y la rotación de los orbitales, respectivamente. Dado que estos operadores no conmutan entre sí su orden de aplicación es

[7] La exponencial de una matriz $\mathbf{A}$ se define como:

$$exp(\mathbf{A}) = \sum_{n}^{\infty} \frac{\mathbf{A}^n}{n!} = 1 + \mathbf{A} + \frac{1}{2}\mathbf{A}^2 + \dots$$

y se comprueba fácilmente que la condición de anti-hermítica $\mathbf{A}^{\dagger} = -\mathbf{A}$ implica que su exponencial sea unitaria

$$exp(\mathbf{A})^{\dagger} exp(\mathbf{A}) = exp(-\mathbf{A})exp(\mathbf{A}) = \mathbf{1}$$

MENÚ SALIR

relevante. Debe indicarse que el uso de un operador unitario de tipo exponencial garantiza la ortonormalidad [67] y, como consecuencia, para la optimización no es necesario el uso del método de los multiplicadores de Lagrange [57].

Las técnicas de optimización de la función de onda se suelen clasificar como de primer o de segundo orden según utilicen: (i) la energía y el gradiente o (ii) la energía, el gradiente y la hessiana, respectivamente. A esta última categoría pertenece el método más empleado en la actualidad, el método de Newton-Raphson. Según éste, para obtener las condiciones de punto estacionario, la energía se expande en una serie de Taylor en los parámetros variacionales S y T [58]. La expresión que define el paso del método es (cap. 2):

$$\mathbf{x} = -\mathbf{H}^{-1}\mathbf{g} \tag{3.39}$$

$$\mathbf{g} + \mathbf{H}\mathbf{x} = 0 \tag{3.40}$$

donde $\mathbf{x}$ representa cualquiera de los parámetros variacionales anteriores.

De la condición de punto estacionario se obtiene que los términos de primer orden deben ser nulos:

$$\left\langle 0\right| \left[\hat{H}, \hat{S}\right] \left|0\right\rangle = 0 \tag{3.41}$$

$$\left\langle 0\right| \left[\hat{H}, \hat{T}\right] \left|0\right\rangle = 0 \tag{3.42}$$

obteniéndose la expresión matricial del paso de Newton-Raphson:

$$\begin{bmatrix} \mathbf{g}^c \\ \mathbf{g}^o \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \mathbf{H}^{cc} & \mathbf{H}^{co} \\ \mathbf{H}^{co\dagger} & \mathbf{H}^{oo} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{S} \\ \mathbf{T} \end{bmatrix} = 0 \tag{3.43}$$

donde $\mathbf{g}^c$ y $\mathbf{g}^o$ son los gradientes correspondientes a la interacción de configuraciones y a la rotación orbital, respectivamente. Por su parte, la matriz hessiana consta de tres partes: (i) la de interacción de configuraciones, $\mathbf{H}^{cc}$, (ii) la orbital-orbital, $\mathbf{H}^{oo}$ y (iii) la orbital-interacción de configuraciones, $\mathbf{H}^{co}$ [65].

Es conveniente señalar que debido a su naturaleza cuadrática, el método requiere un conjunto de parámetros de partida cercanos a los óptimos, esto es, en la región en la que es válida la aproximación cuadrática. Por este motivo, se suele tomar como conjunto de partida los orbitales Hartree-Fock obtenidos en un cálculo previo [65].

Por tanto, el proceso de optimización de una función de onda CASSCF puede resumirse en los siguientes pasos [61]:

(1) Especificación de un conjunto de orbitales de partida adecuados.

(2) Optimización del vector de rotación de la interacción de configuraciones.

(3) Optimización del vector de rotación de orbitales.

(4) Obtención de la energía.

(5) Test de convergencia de la energía. Si no se produce una variación superior a un cierto valor umbral, se considera que el proceso CASSCF ha convergido.

El método CASSCF, al igual que ocurre con el método Hartree-Fock, presenta como principal limitación la descripción del movimiento instantáneo de los electrones. De nuevo, las repulsiones interelectrónicas se obtienen al considerar la interacción de un electrón con la distribución promedio del resto de electrones, por lo que la energía de correlación *dinámica* se encuentra pobremente descrita. Para corregir esta deficiencia se puede hacer uso del método de Interacción de Configuraciones Completa (FCI)[8] en el que la función de onda es de la forma:

$$\Psi_{FCI} = c_0\Psi_0 + \sum_{i>0} c_i\Psi_i \tag{3.44}$$

Intuitivamente, se puede considerar que la inclusión de estados excitados proporciona un cierto carácter antielenzante a la función de onda lo que se traduce en una mayor separación entre electrones, una reducción de las repulsiones interelectrónicas y la consiguiente disminución de la energía. Sin embargo, el coste computacional del método FCI es muy elevado, por ello se hace uso de métodos alternativos [61].

3.4. El método CASPT2

La teoría de perturbaciones de segundo orden constituye una de las alternativas al método FCI para describir la correlación electrónica dinámica. Como se ha introducido en la sección anterior, una función de onda CAS es completa en el subespacio de los orbitales activos. Mediante la teoría de perturbaciones, se pretende obtener una estimación precisa de las contribuciones FCI restantes usando una función de referencia CAS. Conviene destacar que tal y como se formula la teoría de perturbaciones, cualquier función de referencia FCI en un determinado subespacio orbital es una función de referencia válida [68].

En el contexto de la estructura electrónica molecular, se hace uso de la teoría de perturbaciones de Rayleigh-Schrödinger (RSPT).[9] De acuerdo con ésta, una corrección de segundo orden a la energía requiere una corrección de primer orden en la función de onda [24]. De este modo, el método CASPT2 [68], proporciona una corrección de segundo orden a la energía a partir de una función CAS corregida hasta primer orden [58]. Desde el punto de vista funcional, el método CASPT2 es análogo al método Møller-Plesset de segundo orden, sin embargo, el uso de una función multiconfiguracional en lugar de monoconfiguracional supone: (i) una mayor aplicabilidad del método; (ii) una mayor precisión numérica debido a que la función de referencia incluye cierta cantidad de energía de correlación y (iii) el consiguiente aumento del coste computacional.

De acuerdo con RSPT, para perturbaciones pequeñas, es posible expresar como desarrollo de Taylor el hamiltoniano perturbado, la energía y la función de onda en términos de un parámetro perturbativo (λ) [24]:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda\hat{H}_1 \tag{3.45}$$

$$E = E_0 + \lambda E_1 + \lambda^2 E_2 + \dots \tag{3.46}$$

$$\Psi = \Psi_0 + \lambda\Psi_1 + \lambda^2\Psi_2 + \dots \tag{3.47}$$

[8] Full Configuration Interaction.
[9] Rayleigh-Schrödinger Perturbation Theory.

Al sustituir dichas expresiones en la ecuación de Schrödinger, ec. (2.1), queda

$$\left(\hat{H}_0 + \lambda\hat{H}_1\right) \cdot \left(\Psi_0 + \lambda\Psi_1 + \lambda^2\Psi_2\right) \tag{3.48}$$

$$= \left(E_0 + \lambda E_1 + \lambda^2 E_2\right) \cdot \left(\Psi_0 + \lambda\Psi_1 + \lambda^2\Psi_2\right) \tag{3.49}$$

Igualando los términos de mismo orden en λ se llega a las siguientes relaciones:

$$\hat{H}_0\Psi_0 = E_0\Psi_0 \tag{3.50}$$

$$\left(\hat{H}_0 - E_0\right)\Psi_1 = -\hat{H}_1\Psi_0 + E_1\Psi_0 \tag{3.51}$$

$$\left(\hat{H}_0 - E_0\right)\Psi_2 = -\hat{H}_1\Psi_1 + E_2\Psi_0 + E_1\Psi_1 \tag{3.52}$$

de donde se extrae que el término general para las correcciones de orden k a la función de onda resulta

$$\left(\hat{H}_0 - E_0\right)\Psi_k = -\hat{H}_1\Psi_{k-1} + \sum_{j=0}^{k-1} E_{k-j}\Psi_j \quad k \neq 0 \tag{3.53}$$

y la corrección general a la energía de orden k

$$E_k = \left\langle \Psi_0 | \hat{H}_1 | \Psi_{k-1} \right\rangle \tag{3.54}$$

Por consiguiente, hasta segundo orden las ecuaciones a resolver son:

$$\hat{H}_0\Psi_0 = E_0\Psi_0 \tag{3.55}$$

$$E_1 = \left\langle \Psi_0 | \hat{H}_1 | \Psi_0 \right\rangle \tag{3.56}$$

$$\left(\hat{H}_0 - E_0\right)\Psi_1 = -\left(\hat{H}_1 - E_1\right)\Psi_0 \tag{3.57}$$

$$E_2 = \left\langle \Psi_1 | \hat{H}_1 | \Psi_0 \right\rangle \tag{3.58}$$

donde Ψ_k es la función de onda de orden k, siendo $k = 0$ la función de referencia, E_k representa la energía de orden k y $\hat{H}_1$ representa la perturbación.

En el método CASPT2, para expresar la función perturbada se hace uso de operadores de excitación aplicados sobre la función de referencia CAS (Ψ_0) de modo que se generan funciones de excitaciones simples, dobles, triples, etc... El espacio que comprende todas las configuraciones implicadas en la corrección de primer orden se denomina *Espacio de Interacción de Primer Orden* (FOI).[10] De acuerdo con la clasificación de orbitales en inactivos, activos y secundarios, las funciones perturbadas que se generan pueden agruparse en cuatro subespacios:

- V_0, el espacio unidimensional formado por la función de referencia $|\Psi_0\rangle$.
- V_K, el espacio ortogonal a $|\Psi_0\rangle$, dentro del subespacio CAS.
- V_{SD}, el espacio que comprende las configuraciones formadas por excitaciones simples y dobles a partir de $|\Psi_0\rangle$.

[10] First Order Interaction space.

- $V_{TQ...}$, el espacio que comprende las configuraciones formadas por excitaciones de orden mayor a dos a partir de $|\Psi_0\rangle$.

La función de primer orden ($|\Psi_1\rangle$) se construye por combinación lineal de funciones del subespacio V_{SD} ($|j\rangle$)

$$|\Psi_1\rangle = \sum_{j=1}^{M} C_j |j\rangle \quad |j\rangle \in V_{SD} \tag{3.59}$$

donde las funciones de base $|j\rangle$ son de la forma:

$$|j\rangle = \hat{E}_{pq}\hat{E}_{rs}|\Psi_0\rangle \tag{3.60}$$

Sustituyendo la expansión (3.59) en la ecuación (3.57) se obtiene un sistema de ecuaciones lineales cuya solución es el conjunto de coeficientes $\{C_j\}$:

$$\sum_{j=1}^{M} C_j \left\langle i \left| \hat{H}_0 - E_0 \right| j \right\rangle = -\left\langle i \left| \hat{H} \right| \Psi_0 \right\rangle \quad i = 1, \ldots, M \tag{3.61}$$

El hamiltoniano de orden cero se construye de modo que la función CAS (Ψ_0) sea función propia de éste y que además en el caso límite de configuración de capa cerrada coincida con el hamiltoniano Møller-Plesset [68]. Para ello es conveniente expresarlo como suma de operadores de proyección para cada uno de los subespacios del FOI:

$$\hat{H}_0 = \hat{P}_0\hat{F}\hat{P}_0 + \hat{P}_K\hat{F}\hat{P}_K + \hat{P}_{SD}\hat{F}\hat{P}_{SD} + \hat{P}_{TQ...}\hat{F}\hat{P}_{TQ...} \tag{3.62}$$

donde $\hat{P}_0$ proyecta sobre V_0, $\hat{P}_K$ sobre V_K, $\hat{P}_{SD}$ sobre V_{SD}, $\hat{P}_{TQ...}$ sobre $V_{TQ...}$ y $\hat{F}$ es un operador monopartícula. Con un hamiltoniano de esta forma, sólo las funciones del subespacio V_{SD} contribuirán a la función de onda de primer orden y a la energía de segundo orden.

El operador monopartícula $\hat{F}$ se elige de modo que proporcione los mismos resultados que un cálculo MP2 de capa cerrada. Sus elementos matriciales promediados a espín (f_{pq}) se estructuran en tres bloques correspondientes a los tres subespacios orbitales. Cuando la función de referencia es tipo CAS, es posible simplificar el operador $\hat{F}$ definiendo un nuevo conjunto de orbitales determinados por diagonalización de cada uno de los tres bloques de la matriz (f_{pq}). En ese caso el operador $\hat{F}$ es idéntico al operador de Fock canónico en la teoría Hartree-Fock [68] y puede descomponerse en una parte diagonal ($\hat{F}_D$) y otra no diagonal ($\hat{F}_N$):

$$\hat{F} = \hat{F}_D + \hat{F}_N \tag{3.63}$$

La ec. (3.61) se puede reescribir como [58]

$$\sum_{j=1}^{M} C_j \left\langle i \left| \hat{F} - E_0 \right| j \right\rangle = -\left\langle i \left| \hat{H} \right| \Psi_0 \right\rangle \tag{3.64}$$

Definiendo los elementos matriciales

$$(F_x)_{ij} = \langle i | F_x | j \rangle \quad X = D, N \tag{3.65}$$

$$S_{ij} = \langle i | j \rangle \tag{3.66}$$

$$V_i = \left\langle i \left| \hat{H} \right| j \right\rangle \tag{3.67}$$

MENÚ SALIR

se obtiene el sistema de ecuaciones lineales:

$$[\mathbf{F}_D + \mathbf{F}_N - E_0\mathbf{S}]\,\mathbf{C} = -\mathbf{V} \tag{3.68}$$

que por ortonormalización

$$\left[\tilde{\mathbf{F}}_D + \tilde{\mathbf{F}}_N - E_0\mathbf{1}\right]\tilde{\mathbf{C}} = -\tilde{\mathbf{V}} \tag{3.69}$$

y posterior diagonalización rinde:

$$\left[\mathbf{\Lambda}_D + \tilde{\tilde{\mathbf{F}}}_N - E_0\mathbf{1}\right]\tilde{\tilde{\mathbf{C}}} = -\tilde{\tilde{\mathbf{V}}} \tag{3.70}$$

donde $\mathbf{\Lambda}_D$ es la matriz $\tilde{\mathbf{F}}_D$ en forma diagonal.

Es decir, los coeficientes de la expansión de la función perturbada se obtienen a partir de:

$$\tilde{\tilde{\mathbf{C}}} = -\left[\mathbf{\Lambda}_D + \tilde{\tilde{\mathbf{F}}}_N - E_0\mathbf{1}\right]^{-1}\tilde{\tilde{\mathbf{V}}} \tag{3.71}$$

Teniendo en cuenta la expresión de la energía de segundo orden, (3.58), la expansión de la función de primer orden, Ψ_1, (3.59), y la definición de V_1, (3.67), se obtiene el valor de la corrección de segundo orden a la energía

$$E^{(2)} = \left\langle \Psi_0|\hat{H}|\Psi_1 \right\rangle = \mathbf{V}^\dagger\mathbf{C} = \tilde{\mathbf{V}}^\dagger\tilde{\mathbf{C}} = \tilde{\tilde{\mathbf{V}}}^\dagger\tilde{\tilde{\mathbf{C}}} \tag{3.72}$$

Por tanto, la función corregida hasta primer orden viene dada por:

$$|\Psi'\rangle = |\Psi_0\rangle + |\Psi_1\rangle \tag{3.73}$$

y al normalizar queda:

$$|\Psi\rangle = c_0\,|\Psi_0\rangle + c_1\,|\Psi_1\rangle \tag{3.74}$$

con $c_0^2 + c_1^2 = 1$.

El cuadrado del coeficiente c_0 constituye el peso de la función de onda de referencia en el tratamiento perturbativo. Este coeficiente da cuenta de la bonanza de dicho tratamiento, por ello es deseable un valor cercano a la unidad. En el caso de incluir estados excitados debe verificarse que los pesos de referencia de dichos estados sean similares al de la función de orden cero. En aquellos casos en los que el estado de referencia no sea válido, como en situaciones de degeneración, el tratamiento perturbativo tampoco lo será y, como consecuencia, el coeficiente c_1 presentará un valor anormalmente alto indicando la presencia de estados intrusos. Esta situación es común en el caso de espacios activos deficientes. La técnica del *level shift* permite corregir la presencia de estados intrusos mediante la adición de un parámetro de desplazamiento al hamiltoniano de orden cero y la posterior corrección de su efecto en la energía de segundo orden, sin embargo, en ausencia de estados intrusos el efecto del *level shift* es despreciable.

Por último, debe indicarse que el método CASPT2 presenta una extensión multiconfiguracional, el método MS-CASPT2 que permite el tratamiento perturbativo con varios estados de referencia [69]. Esta modificación es necesaria

en situaciones tales como estados electrónicos muy próximos, por ejemplo los cruces evitados. El método MS-CASPT2 tiene en cuenta el acoplamiento de las funciones CASSCF a través de la correlación dinámica. Los elementos diagonales del hamiltoniano efectivo MS-CASPT2 son las energías CASPT2 y los elementos no diagonales consituyen los acoplamientos entre los estados de interés debidos a la energía de correlación dinámica de segundo orden.

3.5. Teoría del Funcional de la Densidad

La Teoría del Funcional de la Densidad (DFT)[11]constituye una forma alternativa a los métodos anteriores de introducir los efectos de correlación electrónica. De acuerdo con ésta, los observables asociados a un sistema pueden ser deducidos a partir de la densidad electrónica.

En las secciones anteriores se han presentado métodos basados exclusivamente en el concepto de función de onda, es decir en la resolución de la ecuación de Schröndinger en un espacio de Hilbert truncado para funciones monopartícula, los orbitales atómicos. A pesar de su indiscutible éxito en la predicción de propiedades moleculares, propiedades espectroscópicas, cálculo de superficies de energía potencial muy precisas, etc., la consecución de un nivel de precisión elevado conlleva un nivel de cálculo muy alto, lo que implica que estos métodos sólo sean aplicables a sistemas de un tamaño relativamente pequeño [70].

La función de onda de un sistema N-electrónico depende de $3N$ coordenadas espaciales y N coordenadas de espín, sin embargo de acuerdo con la teoría DFT, las propiedades de un sistema, con y sin interacciones, pueden ser conocidas a partir de la densidad electrónica multipartícula que sólamente depende de las 3 coordenadas espaciales:

$$\rho(\mathbf{r}) = \int |\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \ldots, \mathbf{x}_N)|^2 d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \ldots d\mathbf{x}_N \tag{3.75}$$

siendo

$$N = \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \tag{3.76}$$

el número total de electrones.

La teoría moderna DFT se basa en los teoremas de Hohenberg y Kohn [71] que se pueden enunciar como sigue:

- La densidad electrónica del estado fundamental, no degenerado, de un sistema determina unívocamente sus propiedades. Esto es, cualquier observable puede ser representado como funcional de la densidad electrónica.

  Tal y como se enuncia, este teorema es válido para una densidad electrónica *v-representable*, aquella que se obtiene de un potencial externo no necesariamente de tipo Coulomb. Por tanto, una densidad *v-representable* determina unívocamente el potencial que la crea y, con éste, el hamiltoniano del que se obtiene la función de onda correspondiente y, a partir de

[11] Density Functional Theory.

ésta, la energía asociada. Esquemáticamente:

$$\rho(\mathbf{r}) \rightarrow v(\mathbf{r}) \rightarrow \hat{H} \rightarrow \Psi(\mathbf{r}) \rightarrow E \tag{3.77}$$

luego la energía es un funcional de la densidad electrónica $E = E[\rho]$.

- La densidad electrónica pueder ser obtenida mediante la determinación de la densidad que minimiza la energía de estado fundamental. Este teorema establece el principio variacional de la teoría DFT, según el cual cualquier densidad de prueba determina una energía que constituye un límite superior a la energía exacta del estado fundamental. De acuerdo con la relación (3.77) se tiene que una densidad de prueba $\tilde{\rho}(\mathbf{r})$ lleva asociadas un hamiltoniano $\tilde{\hat{H}}$, una función de onda $\tilde{\Psi}(\mathbf{r})$ y una energía $\tilde{E}[\tilde{\rho}]$.

  De este modo

$$E[\tilde{\rho}] = \left\langle \tilde{\Psi}|\hat{H}|\tilde{\Psi} \right\rangle \geq \left\langle \Psi|\hat{H}|\Psi \right\rangle = E_0 \tag{3.78}$$

  se establece el principio variacional para el cálculo de la densidad electrónica. Este punto es de suma importancia pues implica que debe existir un método sistemático de minimización de la energía $E[\tilde{\rho}]$ de modo que ésta se aproxime a E_0.

La demostración del primer teorema se realiza por *reducción al absurdo*. Para ello, se supone que existe una densidad electrónica que puede ser obtenida a partir de dos potenciales distintos $v_1(\mathbf{r})$ y $v_2(\mathbf{r})$. Dichos potenciales dan lugar a dos hamiltonianos diferentes $\hat{H}_1$ y $\hat{H}_2$ con sus funciones de onda asociadas Ψ_1 y Ψ_2 y las energías E_1 y E_2 respectivas. De acuerdo con el principio variacional:

$$E_1 < \left\langle \Psi_2|\hat{H}_1|\Psi_2 \right\rangle = \left\langle \Psi_2|\hat{H}_2|\Psi_2 \right\rangle + \left\langle \Psi_2|\hat{H}_1 - \hat{H}_2|\Psi_2 \right\rangle$$

$$E_1 = E_2 + \int \rho(\mathbf{r})(v_1(\mathbf{r}) - v_2(\mathbf{r}))d\mathbf{r} \tag{3.79}$$

$$E_2 < \left\langle \Psi_1|\hat{H}_2|\Psi_1 \right\rangle = \left\langle \Psi_1|\hat{H}_1|\Psi_1 \right\rangle + \left\langle \Psi_1|\hat{H}_2 - \hat{H}_1|\Psi_1 \right\rangle$$

$$E_2 = E_1 + \int \rho(\mathbf{r})(v_2(\mathbf{r}) - v_1(\mathbf{r}))d\mathbf{r} \tag{3.80}$$

sumando ambas expresiones resulta:

$$E_1 + E_2 < E_2 + E_1 \tag{3.81}$$

un resultado incorrecto. Se demuestra pues que un potencial externo queda totalmente determinado por la densidad electrónica.

Como consecuencia, ρ determina todas las propiedades del sistema:

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] + v[\rho] \tag{3.82}$$

donde T es la energía cinética, V_{ee} las repulsiones interelectrónicas y v los potenciales externos. Se introduce el funcional de Hohenberg y Kohn ($F_{HK}[\rho]$) definido como

$$F_{HK}[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] \tag{3.83}$$

MENÚ SALIR

con lo que resulta

$$E[\rho] = F_{HK}[\rho] + \int \rho(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \tag{3.84}$$

El funcional F_{HK} es universal e independiente del potencial, sin embargo su forma exacta es desconocida y deben usarse aproximaciones.

Según se ha indicado, todos los anteriores planteamientos se basan en la *v-representabilidad* de la densidad electrónica. Sin embargo, esta condición presenta graves inconvenientes pues: (i) no todas las densidades son *v-representables* y (ii) no se conocen las condiciones de *v-representabilidad*. Estas restricciones llevaron a Levy [73] a sugerir una formulación restringida del problema según la cual se sustituye la condición de *v-representabilidad* por la de *N-representabilidad*. Se dice que una densidad es *N-representable* si puede ser obtenida a partir de una función de onda N-electrónica antisimetrizada. Asimismo, se tiene que toda densidad *v-representable* es además *N-representable*. Con esta formulación se consigue generalizar el primer teorema de Hohenberg-Kohn a estados fundamentales degenerados.

La minimización de la energía asociada al estado fundamental $\delta E_v[\rho]$ se realiza con la condición de que se mantenga constante el número de electrones, es decir

$$\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - N = 0 \tag{3.85}$$

para ello se hace uso del método de los multiplicadores indeterminados de Lagrange (μ):

$$\delta \left[E_v[\rho] - \mu \left(\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - N \right) \right] = 0 \tag{3.86}$$

por lo que teniendo en cuenta la diferencial de un funcional, queda

$$\begin{aligned} \int \left\{ \frac{\delta E_v[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \delta\rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - \mu \int \delta\rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right\} = 0 \\ \int \left\{ \frac{\delta E_v[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} - \mu \right\} \delta\rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = 0 \end{aligned} \tag{3.87}$$

Para que se cumpla la ecuación anterior debe ocurrir que el término entre llaves sea nulo

$$\frac{\delta E_v[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \mu \tag{3.88}$$

donde μ es el multiplicador indeterminado de Lagrange. Su significado es el de un potencial químico que expresa la variación de la energía del sistema con el número total de electrones [58].

Si se considera la energía del mínimo, $E_v[\rho] = E[\rho]$, y se utiliza la ecuación (3.84) se llega a la *ecuación fundamental DFT*

$$\mu = v_n(\mathbf{r}) + \frac{\delta F_{HK}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \tag{3.89}$$

que proporciona la fórmula para minimizar la energía y obtener el valor de la densidad. Sin embargo, no es bien conocida la forma de F_{HK}, ec. (3.83), en

particular la forma exacta de $T[\rho]$.

Kohn y Sham desarrollaron un método para determinar $T[\rho]$ [74]. Dichos autores se valieron de un modelo de electrones no interactuantes sometidos a un potencial externo $v_s(\mathbf{r})$ tal que la función de onda que se obtiene $\Psi_s(\mathbf{r})$ da lugar a una densidad igual a la del problema original. Para este sistema, la función de onda $\Psi_s(\mathbf{r})$ es exacta y corresponde a un determinante de Slater. La obtención de los orbitales moleculares se lleva a cabo mediante la resolución de las ecuaciones de Hartree-Fock correspondientes. Una vez conocido el conjunto de orbitales moleculares $\{\chi_i\}$ es posible determinar la energía cinética correspondiente:

$$T_s[\rho] = \sum_i \left\langle \chi_i | -\frac{1}{2}\nabla^2 | \chi_i \right\rangle \tag{3.90}$$

que será distinta de la energía cinética del sistema real $T_s[\rho] \neq T[\rho]$.

La energía del sistema no sólo debe incluir el valor real de la energía cinética sino también las interacciones entre electrones, por tanto es posible escribir:

$$E[\rho] = T_s[\rho] + \int \rho(\mathbf{r}) v_n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + J[\rho] + (T[\rho] - T_s[\rho]) + (V_{ee}[\rho] - J[\rho]) \tag{3.91}$$

donde

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r_1})\rho(\mathbf{r_2})}{|\mathbf{r_1} - \mathbf{r_2}|} d\mathbf{r_1} d\mathbf{r_2} \tag{3.92}$$

es el término de repulsión culómbica.

Para obtener una expresión más compacta, se definen las siguientes magnitudes:

$$T_c[\rho] = T[\rho] - T_s[\rho] \tag{3.93}$$
$$W_{XC}[\rho] = V_{ee}[\rho] - J[\rho] \tag{3.94}$$
$$E_{XC}[\rho] = T_c[\rho] + W_{XC}[\rho] \tag{3.95}$$

respectivamente, la energía cinética de correlación ($T_c[\rho]$), el potencial de correlación-intercambio electrónico ($W_{XC}[\rho]$) y la energía total de correlación-intercambio ($E_{XC}[\rho]$) que puede expresarse en función de un potencial de correlación-intercambio $v_{XC}(\mathbf{r})$

$$v_{XC}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{XC}}{\delta \rho(\mathbf{r})} \tag{3.96}$$

Si se considera como potencial efectivo el resultante de la suma de todas las contribuciones anteriores

$$v_{eff}(\mathbf{r}) = v_n(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r_2})}{|\mathbf{r_1} - \mathbf{r_2}|} d\mathbf{r_2} + v_{XC}(\mathbf{r}) \tag{3.97}$$

respectivamente, potencial externo, interacción electrostática y potencial de correlación-intercambio, se concluye que el problema de Kohn-Sham es análogo al problema de Hartree-Fock.

Por este motivo, se define un operador hamiltoniano monoelectrónico de Kohn-Sham ($\hat{h}^{KS}$) a partir del potencial efectivo ($v_{eff}(\mathbf{r})$) procedente de la densidad electrónica proporcionada por los orbitales de prueba y del correspondiente término del operador de energía cinética. Así queda establecido el pseudo-problema en autovalores:

$$\hat{h}^{KS}\chi_i = \epsilon_i\chi_i \tag{3.98}$$

según el cual, se itera hasta alcanzar la convergencia.

Sin embargo, es necesario recurrir a métodos aproximados pues la expresión del potencial efectivo no es conocida a causa de la expresión del potencial de correlación-intercambio ($v_{XC}(\mathbf{r})$). Como consecuencia, cuanto más cercano sea el potencial de correlación-intercambio a su verdadero valor, tanto más se aproximará la densidad electrónica a la verdadera. En este sentido, DFT es potencialmente capaz de dar cuenta de toda la energía de correlación electrónica.

Los métodos aproximados pueden dividirse en tres grandes grupos:

- Métodos de aproximación de la densidad local (LDA).[12] Consisten en considerar que el potencial de correlación-intercambio *por partícula*, ϵ_{XC}, es un funcional de la densidad electrónica para el que es posible separar las contribuciones de intercambio y de correlación:

  $$\epsilon^{LDA}[\rho] = \epsilon_X^{LDA}[\rho] + \epsilon_C^{LDA}[\rho] \tag{3.99}$$

  siendo $\epsilon_X^{LDA}[\rho]$ la contribución de mayor magnitud.

  El sumando de intercambio, $\epsilon_X^{LDA}[\rho]$, se aproxima mediante el modelo del gas de electrones uniforme, mientras que para el sumando de correlación se hace uso de expresiones analíticas.

- Métodos de gradiente generalizado (GGA).[13] Estos métodos constituyen una mejora con respecto a los anteriores por el hecho de incluir el gradiente de la densidad electrónica. De este modo describen mucho mejor la heterogeneidad de una distribución electrónica, es decir

  $$E_{XC}^{GGA}[\rho] = \int f(\rho, \nabla\rho)d\mathbf{r} \tag{3.100}$$

- Métodos híbridos. Aquellos en los que se incluye parte de la energía de intercambio a partir de un cálculo Hartree-Fock.

Por lo general, los métodos DFT proporcionan geometrías y frecuencias muy precisas a muy bajo coste computacional. Asimismo, permiten el estudio de sistemas de muy elevado tamaño como son los sistemas bioinorgánicos. Sin embargo, presentan como principal inconveniente la imposibilidad de mejora sistemática de los resultados y la incorrecta descripción de procesos disociativos (cap. 4).

[12] Local Density Approximation.
[13] Generalized Gradient Approximation.

3.6. Funciones de base

En general, las funciones de onda se construyen a partir de un producto antisimetrizado de orbitales moleculares. La construcción de éstos puede ser llevada a cabo de dos modos: (i) numéricamente o (ii) a partir de una expansión algebraica de funciones analíticas. El primer método, por su coste computacional, sólo es viable en el caso de sistemas de alta simetría tales como átomos o moléculas lineales [59]. En el segundo método se aproximan los orbitales moleculares por medio de una expansión del tipo:

$$\phi_p(\mathbf{r}) = \sum_{\mu} C_{\mu p}\chi_{\mu}(\mathbf{r}) \tag{3.101}$$

donde $\{\chi_\mu\}$ es un conjunto de funciones de base monoelectrónicas conocidas. Es deseable que dichas funciones presenten una expresión analítica sencilla. Las funciones de base deben permitir una fácil evaluación de sus integrales así como una extensión sistemática de la expansión anterior tal que para un número no excesivamente elevado de términos se obtengan resultados precisos. La elección de un buen conjunto de funciones de base es esencial pues de ella depende la calidad de la función de onda.

Las distribuciones electrónicas de los átomos se ven poco afectadas por la formación de enlaces químicos. Por ello, es posible aproximar los orbitales moleculares como combinación de los orbitales de cada uno de los átomos constituyentes, complementados con funciones adicionales que describan el enlace químico [59]. Como consecuencia de esta aproximación, se considera un potencial de simetría esférica y, por consiguiente, el hamiltoniano se expresa en coordenadas polares. Es decir, se consigue una separación total de los términos angulares y radiales. Los orbitales atómicos resultan del producto de una parte radial y una parte angular universal, los armónicos esféricos ($Y(\theta,\phi)$):

$$\psi(\mathbf{r},\theta,\phi) = R(\mathbf{r})Y(\theta,\phi) \tag{3.102}$$

luego el problema de la base monoelectrónica se reduce a encontrar una expresión para las funciones radiales ($R(\mathbf{r})$).

En general, las funciones radiales se eligen como funciones de tipo exponencial de acuerdo con las soluciones para el átomo de hidrógeno. En particular, se consideran funciones de tipo gaussianas, también denominadas *primitivas*, centradas en los núcleos atómicos:

$$\chi_{nlm} = Nx^l y^m z^n e^{-\zeta r^2} \tag{3.103}$$

donde N es la constante de normalización, r la distancia al núcleo, ζ el exponente orbital y $(l+m+n)$ denota el momento angular orbital. A pesar de la existencia de funciones físicamente más correctas, como los orbitales de tipo Slater, las gaussianas son mucho más convenientes desde el punto de vista computacional.

En los cálculos moleculares se suelen contraer las gaussianas de modo que se toman combinaciones lineales de varias como funciones de base. Se distinguen dos tipos de contracciones: (i) contracción segmentada, aquella en la que una

MENÚ SALIR

primitiva aparece en una única función de base y (ii) contracción general, aquella en la que una primitiva puede aparecer en varias contracciones. Obviamente, se obtendrán mejores resultados mediante un esquema de contracción general, pero el coste computacional será mayor.

En este trabajo se hace principalmente uso de las bases de Orbitales Atómicos Naturales (ANO)[14] de Roos y colaboradores [75] que están especialmente diseñadas para tratar efectos de correlación [76]. Las bases ANO responden a un esquema de contracción general y se generan por medio de cálculos atómicos correlacionados. Para ello, se promedia sobre el estado fundamental del catión y el del anión, los estados electrónicos más relevantes de un elemento determinado. De este modo son capaces de proporcionar valores precisos de potenciales de ionización, afinidades electrónicas, distancias internucleares, frecuencias de vibración, etc [75]. Asimismo, permiten la descripción de estados Rydberg si se suplementan adecuadamente [58].

[14] Atomic Natural Orbitals.

Capítulo 4

Metodología

4.1. El nivel de cálculo: CASPT2//CASSCF

El gran desarrollo experimentado por los métodos *ab initio*, así como por los algoritmos necesarios para su implementación en aplicaciones químico-cuánticas ha incrementado notablemente las posibilidades del estudio de las propiedades espectroscópicas y de la reactividad de sistemas químicos de tamaño medio.

En la actualidad, es posible obtener estructuras y energías relativas con gran precisión para el estado electrónico fundamental, sin embargo con los estados excitados no ocurre así. En general, la función de onda en la región del mínimo del estado electrónico fundamental se encuentra descrita correctamente por medio de una única configuración electrónica, configuración de Hartree-Fock. Por el contrario, la naturaleza de los estados electrónicos excitados es mucho más compleja que la del estado electrónico fundamental y la función de onda correspondiente suele presentar contribuciones importantes de varias configuraciones simultáneamente.

Por otra parte, esta característica no es exclusiva de estados excitados; así, la función de onda del estado fundamental puede variar drásticamente su carácter al pasar de una región de la hipersuperficie a otra, en particular, en los estados de transición. Una situación de especial interés desde el punto de vista mecanístico es la disociación de un sistema en uno o más fragmentos. En caso de que alguno de los productos se forme en un estado electrónico degenerado necesariamente habrá participación de varias configuraciones. Como consecuencia, la elección natural para el estudio de una o varias superficies de energía potencial es una función de onda multiconfiguracional.

Entre los métodos multiconfiguracionales destaca por su versatilidad el método CASSCF (cap. 3). Una función de onda CAS es completa en la interacción de configuraciones dentro del subespacio de los orbitales activos y se genera mediante la optimización de los coeficientes de los orbitales, así como los de la expansión de configuraciones. A diferencia de otros métodos, la preparación de una función de onda CAS requiere la intervención directa del usuario; de acuerdo con el problema en estudio debe elegirse un conjunto de orbitales activos y

MENÚ SALIR

un número determinado de electrones a distribuir entre ellos. Atendiendo a la expresión de Weyl-Robinson, (3.26), existe una limitación evidente en el número de orbitales y electrones que se pueden incluir en el espacio activo, lo que condiciona el tamaño del sistema a analizar.

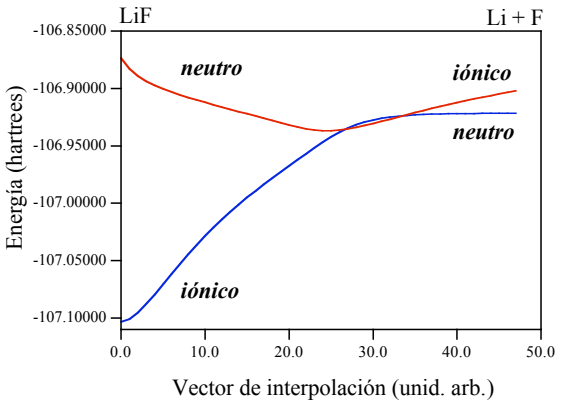
El principal inconveniente de este método reside en su incapacidad de dar cuenta de la energía de correlación dinámica. Tanto en el método CASSCF como en el método Hartree-Fock, la repulsión interelectrónica viene descrita por la interacción entre un electrón y la distribución promedio del resto. Por consiguiente, no se describe correctamente la interacción instantánea entre electrones [61]. Para solucionar esta carencia, la energía de correlación dinámica suele ser incorporada por medio de métodos perturbativos tales como el método CASPT2, para el que una función CASSCF se toma como aproximación de orden cero [68]. El uso de una función de referencia multiconfiguracional permite la descripción de estados caracterizados por más de una configuración. Por este motivo, la aproximación CASPT2 permite obtener resultados de gran precisión en un amplio intervalo de problemas químicos [77]. Sin embargo, el método CASPT2 no será una buena aproximación en aquellas situaciones en las que la función de onda CASSCF no sea una función de orden cero válida. Ejemplo de ello son los cruces evitados [78] y los estados en los que hay participación significativa de orbitales Rydberg [79].

Para ilustrar este fenómeno se han reproducido las curvas de disociación de LiF en los dos estados de menor energía $^1\Sigma^+$, [Figura 4.1]. Para su obtención se ha hecho uso de la base electrónica utilizada por Bauschlicher y Langhoff [80]. La molécula de LiF ha sido optimizada usando una función de onda CASSCF(6,4), es decir un espacio activo que incluye los orbitales $2p$ del F y el orbital $2s$ del Li, obteniéndose una distancia internuclear de 1.615 Å.

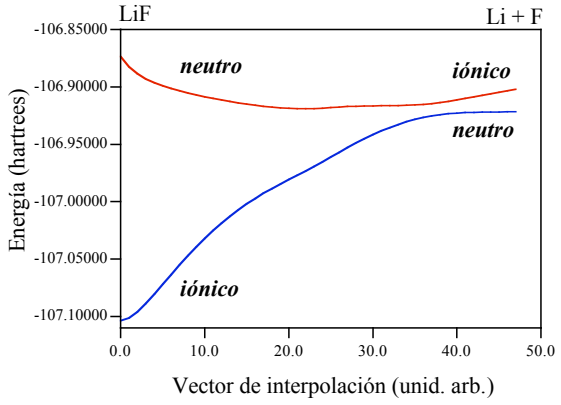
En la región del mínimo, el primer estado singlete corresponde a la molécula neutra, sin embargo, en el límite de disociación el estado de menor energía es el correspondiente a la especie iónica, en consecuencia, ambos estados se intercambian. De acuerdo con la regla del *no cruce* para moléculas diatómicas [15], debe aparecer entre ambos estados un cruce evitado. Por el contrario, tal y como observaron Malrieu y colaboradores [78], el método CASPT2 predice erróneamente un doble cruce en esta región. La solución a este problema se consigue mediante el uso de una función de referencia CASSCF promediada a varios estados (SA-CASSCF)[1] con la consiguiente extensión multirreferencial del método perturbativo, el denominado método MS-CASPT2[2] [69]. En la Figura 4.1 se representan las curvas de disociación del LiF utilizando ambas metodologías: (a) SS-CASPT2 y (b) MS-CASPT2. Como se observa, la aproximación SS-CASPT2 presenta un doble cruce mientras que la aproximación MS-CASPT2 proporciona el cruce evitado.

Por tanto, la metodología CASPT2//CASSCF (y sus extensiones multirreferenciales) proporciona valores precisos para energías relativas entre los diferentes estados electrónicos, tanto de valencia como Rydberg. Asimismo, permite una

[1] State Averaged CASSCF.
[2] Multi State CASPT2.



(a)



(b)

Figura 4.1: Curvas de disociación de LiF: (a) SS-CASPT2 y (b) MS-CASPT2 para los dos primeros estados singletes.

MENÚ SALIR

descripción correcta de situaciones de degeneración o *cuasi*-degeneración. Como conclusión, esta metodología constituye actualmente la aproximación más adecuada al problema de la reactividad fotoquímica.

4.2. Elección del espacio activo

En un cálculo de tipo CASSCF, el espacio activo debe incluir aquellos orbitales que participen en las configuraciones de mayor relevancia en la región de la superficie de energía potencial considerada. Por tanto, esta elección constituye la etapa clave del método y determina su aplicabilidad. Atendiendo a los procesos analizados en los capítulos 7 y 9, esto es, las disociaciones homolíticas

$$X - NO_2 \rightarrow X + NO_2 \tag{4.1}$$

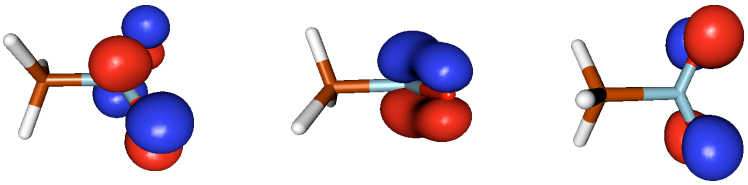
siendo $X = CH_3$ en nitrometano y $X = NH_2$ en nitramida, así como al estudio de la molécula de NO_2, cap. 6, la elección de los orbitales viene determinada por el espacio activo necesario para describir el NO_2 mediante una función de onda exenta de rotura de simetría [85]. Se dice que una solución presenta rotura de simetría cuando la función de onda es de menor simetría que la conformación nuclear. Esta deficiencia conduce a la predicción de geometrías de equilibrio incorrectas a causa de una distribución electrónica anómala [82].

A este respecto, McLean y colaboradores pusieron de manifiesto la necesidad de usar algoritmos multiconfiguracionales de segundo orden para obtener geometrías de equilibrio correctas para el radical HCO_2 [81]. Este resultado condujo a Blahous y colaboradores al estudio de las geometrías de equilibrio y la posibilidad de efecto de rotura de simetría en NO_2, molécula isoelectrónica a HCO_2 [85]. Estos autores observaron que, en la región de ángulos O-N-O inferiores a 120°, las optimizaciones SCF restringidas a simetría C_{2v} proporcionaban geometrías de acuerdo con la experimental. Sin embargo, al relajar la restricción de simetría se obtenía un mínimo C_s de menor energía, una solución debida a la rotura de simetría de la función de onda [85]. Para corregir este espurio resultado demostraron que era necesario utilizar una función de onda multiconfiguracional, en particular tipo CAS, capaz de describir correctamente los dos estados de menor energía 1^2A_1 y 1^2B_2. Dicha función debía incluir todos los orbitales de valencia (excepto los $2s$ de los oxígenos), es decir una función CAS(13,10).

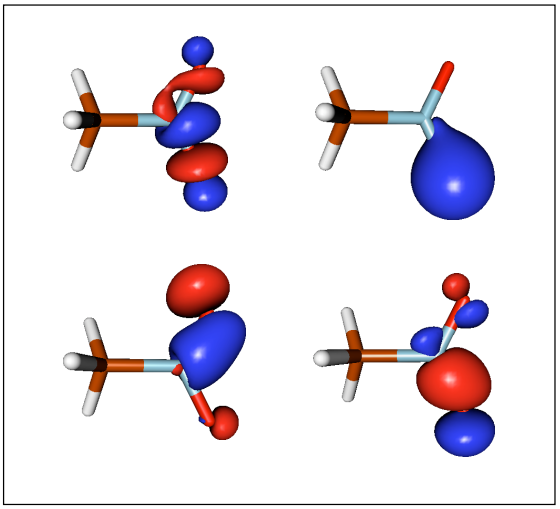
De acuerdo con lo anterior, el estudio de procesos disociativos de nitrocompuestos (4.1) precisa una función de onda que incluya el espacio activo mínimo para describir al NO_2, así como los orbitales correspondientes al enlace $X-NO_2$. Por ello, a nitrometano le corresponde una función de onda CAS(14,11), esto es el espacio activo CAS(13,10) junto con el orbital σp_C del radical metilo, [Figura 7.1]. Análogamente, nitramida requiere una función de onda CAS(16,12), esto es CAS(13,10) junto con los orbitales $n\sigma_N$ y el no enlazante np_N, [Figura 9.1].

No obstante, para tratar de reducir el coste computacional, se ha ensayado en nitrometano un espacio activo menor [CASSCF(10,7)] que procede de la eliminación de los dos orbitales σ_{NO} y sus correspondientes virtuales. El resultado ha sido negativo por dos razones: (i) dicho espacio activo no pudo ser convergido

y (ii) la función de onda convergida presenta el fenómeno de rotura de simetría a pesar de haber restringido a simetría C_s. Los correspondientes orbitales se muestran en la Figura 4.2. Debe indicarse que la optimización geométrica con este espacio activo anómalo conduce a una geometría eclipsada, como cabe esperar debido a la desigual distribución electrónica en los dos átomos de oxígeno, [Figura 4.2 (b)].



(a)



(b)

Figura 4.2: Rotura de simetría de la función de onda CASSCF(10,7) restringida a simetría C_s para la molécula de nitrometano: (a) orbitales de simetría correcta; (b) orbitales con rotura de simetría.

4.3. Representación de Superficies de Energía Potencial

El concepto de Superficie de Energía Potencial, introducido en el capítulo 2, constituye una herramienta fundamental en el análisis de sistemas químicos, en concreto en el estudio de la espectroscopía molecular y la reactividad. En este sentido, la comprensión de los mecanismos de reacción térmicos y fotoquímicos

requiere un conocimiento detallado de la topología de las superficies de energía potencial asociadas a los distintos estados electrónicos implicados en dichos procesos. Así, en el presente trabajo se hace uso de dos formas de visualización de superficies de energía potencial: (i) la representación de Curvas de Energía Potencial y (ii) la representación de Superficies de Energía Potencial de Dimensión Reducida.

4.3.1. Curvas de Energía Potencial

Las curvas de energía potencial son proyecciones de hipersuperficies de energía potencial en una dimensión. En este trabajo se han construido de una forma particular, a partir de un vector de interpolación asociado a una determinada dirección sobre la superficie. Para generar dicho vector se realiza la diferencia entre las coordenadas internas de dos puntos (puntos estacionarios, productos de disociación, etc...), en consecuencia, el vector de interpolación define una línea recta entre ambos. En la Figura 4.3 se representa esquemáticamente el proceso de construcción de dicho vector. A este respecto, debe indicarse que no es recomendable el uso de coordenadas cartesianas. Una interpolación lineal en dichas coordenadas podría dar lugar a conformaciones en las que los núcleos se encontraran excesivamente cerca o incluso colapsados.

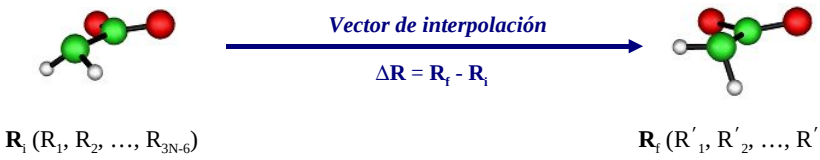


Figura 4.3: Construcción del vector de interpolación.

Una vez construido el vector de interpolación se divide en tantos puntos como sea necesario. De este modo se generan una serie de geometrías intermedias *suficientemente cercanas* sobre las cuales se realizan cálculos de punto simple. El requerimiento de *cercanía* entre las estructuras intermedias asegura una convergencia suave de la función de onda en cada paso. Una interpolación lineal no constituye, por lo general, un camino de mínima energía.

La Figura 4.4 representa la curva de energía potencial obtenida a partir de una interpolación lineal en una hipersuperficie genérica. Resulta evidente que si se consideran varios estados electrónicos simultáneamente se obtienen las curvas correspondientes en la dirección del vector de interpolación. Por tanto, cuando se eligen cuidadosamente los puntos y las coordenadas internas, es posible extraer valiosa información de estas curvas:

- Las interpolaciones lineales constituyen una buena aproximación del camino de reacción. No sólo dan idea de la posición del estado de transición, sino que además proporcionan un límite superior a la energía del mismo, es decir, un buen punto de partida para la búsqueda de estados de transición.

- Si una interpolación no presenta barrera extra de energía es posible afirmar que el camino de mínima energía carece de ella.
- Al representar varios estados electrónicos a lo largo de una interpolación lineal se ponen de manifiesto los cruces entre superficies en la región considerada.
- Por último, el análisis de la función de onda a lo largo de una interpolación permite observar la variación de las propiedades moleculares al pasar de una geometría a otra. Por ejemplo, es posible estudiar la variación del carácter de un estado o la carga residual en un determinado fragmento.

4.3.2. Superficies de Energía Potencial

A pesar de la indiscutible utilidad de las interpolaciones lineales, en determinadas aplicaciones se requiere una representación tridimensional de las superficies de energía potencial. De esta manera, se obtiene una información más detallada de la topografía en una región determinada. Para la construcción de las superficies de energía potencial se ha hecho uso de una metodología desarrollada por nosotros [83]. Así, partiendo de tres geometrías de referencia se obtienen dos vectores de interpolación, que, en general, no serán perpendiculares. Mediante ortonormalización de dichos vectores se consigue una base a partir de la cual es posible generar una malla cuadrada de geometrías intermedias entre los puntos iniciales. Más detalladamente, los pasos a seguir son:

- Elección de las geometrías a estudiar (a, b, c) y construcción de los correspondientes vectores de interpolación, $\mathbf{R_1}$ y $\mathbf{R_2}$, según:

$$\mathbf{R_1} = \mathbf{R_a} - \mathbf{R_b} \tag{4.2}$$
$$\mathbf{R_2} = \mathbf{R_a} - \mathbf{R_c} \tag{4.3}$$

  en general $\mathbf{R_1} \cdot \mathbf{R_2} \neq 0$.

- Normalización de los vectores:

$$\mathbf{r_1} = \frac{\mathbf{R_1}}{R_1} \tag{4.4}$$
$$\mathbf{r_2} = \frac{\mathbf{R_2}}{R_2} \tag{4.5}$$

- Ortogonalización de los vectores, para lo que se realiza la suma ($\mathbf{r_s}$) y la diferencia ($\mathbf{r_d}$) de los vectores unitarios $\mathbf{r_1}$ y $\mathbf{r_2}$:

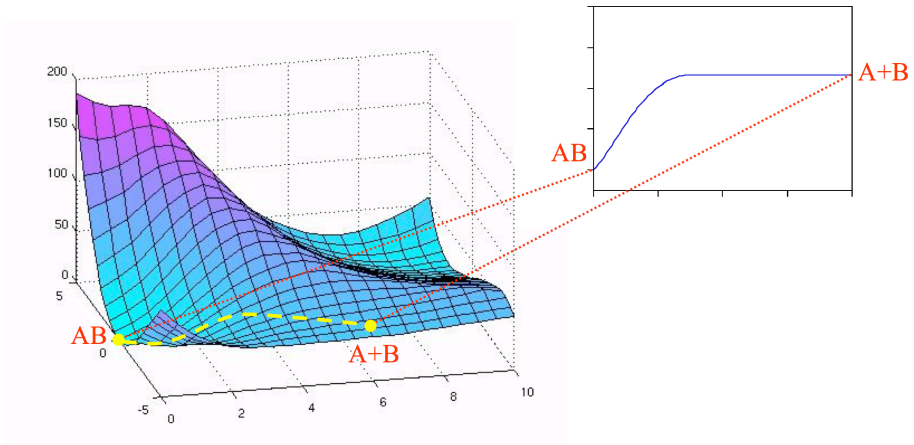
$$\mathbf{r_s} = \mathbf{r_1} + \mathbf{r_2} \tag{4.6}$$
$$\mathbf{r_d} = \mathbf{r_1} - \mathbf{r_2} \tag{4.7}$$

- Multiplicación de los vectores $\mathbf{r_s}$ y $\mathbf{r_d}$ por el módulo del vector de interpolación de mayor longitud (por ejemplo R_2) de modo que la malla de puntos abarque todo el intervalo de geometrías deseado:

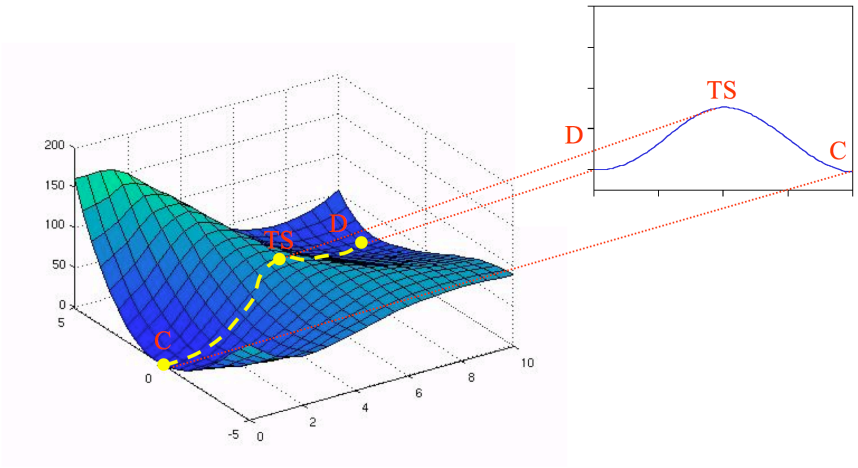
$$\mathbf{R_s} = R_2 \cdot \mathbf{r_s} \tag{4.8}$$
$$\mathbf{R_d} = R_2 \cdot \mathbf{r_d} \tag{4.9}$$

- Realización de cálculos de punto simple para las geometrías obtenidas y representación de la superficie.

MENÚ SALIR



(a)



(b)

Figura 4.4: Representación de una curva de energía potencial a partir de una interpolación lineal sobre la correspondiente superficie de energía potencial: (a) disociación homolítica sin barrera extra de salida; (b) proceso con estado de transición.

4.4. Análisis vibracional

Para un sistema molecular no lineal de N átomos, se definen la coordenadas cartesianas ponderadas de masa para el átomo i como desplazamientos respecto a la posición de equilibrio (x_i^0, y_i^0, z_i^0):

$$q_i = \sqrt{m_i}\Delta x_i \quad i = 1, 2, \ldots, 3N \tag{4.10}$$

donde

$$\Delta x_i = x_i - x_i^0, \quad \Delta y_i = y_i - y_i^0, \quad \Delta z_i = z_i - z_i^0 \tag{4.11}$$

En función de dichas coordenadas, la expresión de la energía cinética clásica es:

$$T = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{3N}\left(\frac{dq_i}{dt}\right)^2 = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{3N}\dot{q}_i^2 \tag{4.12}$$

De igual modo, para desplazamientos pequeños, la energía potencial se expresa como desarrollo en serie de Taylor hasta segundo orden:

$$2V = 2\sum_{i=1}^{3N}\left(\frac{\partial V}{\partial q_i}\right)_0 q_i + \sum_{i=1}^{3N}\sum_{j=1}^{3N}\left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j}\right)_0 q_i q_j \tag{4.13}$$

donde se ha tomado como origen de la escala de potenciales $V_0 = 0$.

La expresión (4.13) queda más compacta si se introduce la notación g_i, para el gradiente, y f_{ij}, para las constantes de fuerza:

$$2V = 2\sum_{i=1}^{3N} g_i q_i + \sum_{i=1}^{3N}\sum_{j=1}^{3N} f_{ij} q_i q_j \tag{4.14}$$

Para hallar las ecuaciones del movimiento, se define la lagrangiana del sistema como

$$L = T - V \tag{4.15}$$

y se establecen las ecuaciones de Lagrange

$$\frac{d}{dt}\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_j} - \frac{\partial L}{\partial q_j} = 0 \tag{4.16}$$

Además, teniendo en cuenta que $T = T(\dot{q})$ y $V = V(q)$, la ecuación anterior rinde

$$\frac{d}{dt}\frac{\partial T}{\partial \dot{q}_j} + \frac{\partial V}{\partial q_j} = 0 \tag{4.17}$$

con lo que

$$\ddot{q}_j + g_j + \sum_{i}^{3N} f_{ij} q_i = 0 \quad j = 1, 2, \ldots, 3N \tag{4.18}$$

se obtiene un sistema de $3N$ ecuaciones diferenciales de segundo orden.

4.4.1. Puntos estacionarios

Para un punto estacionario ($g_j = 0$), la ecuación (4.18) se reduce a:

$$\ddot{q}_j + \sum_i^{3N} f_{ij} q_i = 0 \quad j = 1, 2, \ldots, 3N \tag{4.19}$$

donde f_{ij} son los elementos de la matriz de constantes de fuerza que es real y simétrica.

Las soluciones a (4.19) son de la forma

$$q_i = A_i cos\left(\sqrt{\lambda}t + \epsilon\right) \tag{4.20}$$

por tanto

$$\ddot{q}_i = -\lambda q_i \tag{4.21}$$

se llega a un sistema de ecuaciones en q_i:

$$\sum_i^{3N} \left(f_{ij} - \lambda\delta_{ij}\right) q_i = 0 \quad j = 1, 2, \ldots, 3N \tag{4.22}$$

o sustituyendo (4.20), un sistema en A_i

$$\sum_i^{3N} \left(f_{ij} - \lambda\delta_{ij}\right) A_i = 0 \quad j = 1, 2, \ldots, 3N \tag{4.23}$$

cuya solución trivial es $A_i = 0$, es decir ausencia de vibración.

Para hallar los valores de λ, se establece el determinante secular ($3N \times 3N$):

$$\begin{vmatrix} f_{1,1} - \lambda & f_{1,2} & f_{1,3} & \cdots & f_{1,3N} \\ f_{2,1} & f_{2,2} - \lambda & f_{2,3} & \cdots & f_{2,3N} \\ \vdots & & & & \vdots \\ f_{3N,1} & f_{3N,2} & f_{3N,3} & \cdots & f_{3N,3N} - \lambda \end{vmatrix} = 0 \tag{4.24}$$

así, para una determinada solución λ_k cada desplazamiento posee una amplitud propia A_i, sin embargo, la frecuencia y la fase del movimiento de cada átomo es la misma.

Es posible demostrar [86] que para el caso general de una molécula poliatómica, 6 de las 3N raíces, correspondientes a los movimientos globales de traslación y rotación, poseen frecuencia nula. A tal efecto, se define un conjunto de coordenadas $\{\mathcal{R}_i\}$[3] tales que para las traslaciones valen tanto como:

$$\mathcal{R}_1 = \mathcal{N}_1 \sum_i \sqrt{m_i} q_{xi} \tag{4.25}$$

$$\mathcal{R}_2 = \mathcal{N}_2 \sum_i \sqrt{m_i} q_{yi} \tag{4.26}$$

$$\mathcal{R}_3 = \mathcal{N}_3 \sum_i \sqrt{m_i} q_{zi} \tag{4.27}$$

[3]Relacionado con $\{q_i\}$ mediante una transformación ortogonal.

y para las las rotaciones valen tanto como

$$\mathcal{R}_4 = \mathcal{N}_4 \sum_i \sqrt{m_i}\left(y_i^0 q_{zi} - z_i^0 q_{yi}\right) \tag{4.28}$$

$$\mathcal{R}_5 = \mathcal{N}_5 \sum_i \sqrt{m_i}\left(z_i^0 q_{xi} - x_i^0 q_{zi}\right) \tag{4.29}$$

$$\mathcal{R}_6 = \mathcal{N}_6 \sum_i \sqrt{m_i}\left(x_i^0 q_{yi} - y_i^0 q_{xi}\right) \tag{4.30}$$

no siendo necesario especificar el resto de coordenadas $\mathcal{R}_i$ con $i = 7, 8, \ldots, 3N$.

En función de estas coordenadas, energía cinética y energía potencial se expresan como:

$$2T = \sum_u^3 \dot{\mathcal{R}}_u^2 \quad 2V = \sum_{u=1}^{3N}\sum_{v=1}^{3N} F_{uv}\mathcal{R}_u\mathcal{R}_v \tag{4.31}$$

dando lugar a una ecuación secular análoga a (4.23).

El potencial V depende de la posición relativa de los átomos en la molécula, es decir, no resulta afectado por los movimientos globales de traslación o rotación. Como consecuencia, se demuestra que las coordenadas $\mathcal{R}_i$ para $i = 1, 2, 3, 4, 5, 6$ poseen frecuencia nula y además

$$F_{1u} = F_{2u} = F_{3u} = \ldots = 0 \quad u = 1, 2, \ldots, 3N \tag{4.32}$$

es decir, el determinante secular correspondiente queda reducido a dimensión $((3N-6)\times(3N-6))$ [86].

4.4.2. Puntos no estacionarios

El tratamiento anterior es válido para puntos estacionarios, sin embargo en determinadas situaciones se requiere conocer los modos normales asociados a puntos no estacionarios, por ejemplo un punto de Franck-Condon o los productos de disociación. En estos puntos, el gradiente no es nulo y para realizar el análisis de los modos normales es necesario proyectar fuera de la matriz de constantes de fuerza las rotaciones, las traslaciones y el gradiente. El tratamiento que se presenta es análogo al introducido por Miller y colaboradores [87] o al de Cui y colaboradores en el caso de un cruce entre superficies [88].

Para ello, se diagonaliza una matriz hessiana proyectada $\mathbf{H}^P$, que posee 7 autovalores nulos y 3N-7 autovalores distintos de cero:

$$\mathbf{H}^P = (\mathbf{1} - \mathbf{P})\,\mathbf{H}\,(\mathbf{1} - \mathbf{P}) \tag{4.33}$$

siendo $\mathbf{H}$ la matriz de constantes de fuerza ponderada de masas (hessiana) de dimensión $3N \times 3N$ y $\mathbf{P}$ la matriz de proyección, una matriz simétrica construida por la suma de 7 matrices que corresponden a las 3 traslaciones, las 3 rotaciones y el gradiente. Debe indicarse que la geometría y la hessiana deben ser orientadas de acuerdo con los momentos principales de inercia.

Según las ecuaciones (4.25)-(4.30), los vectores asociados a las traslaciones y rotaciones infinitesimales vienen dados por [86, 89]:

- Traslaciones:

$$p_1 = \frac{1}{\sqrt{M}}(\sqrt{m_1}, 0, 0, \sqrt{m_2}, 0, 0, \ldots) \quad (4.34)$$

$$p_2 = \frac{1}{\sqrt{M}}(0, \sqrt{m_1}, 0, 0, \sqrt{m_2}, 0, \ldots) \quad (4.35)$$

$$p_3 = \frac{1}{\sqrt{M}}(0, 0, \sqrt{m_1}, 0, 0, \sqrt{m_2}, \ldots) \quad (4.36)$$

donde p_1, p_2, p_3 corresponden a los desplazamientos infinitesimales en las direcciones x, y, z respectivamente.

- Rotaciones:

$$p_4 = \sqrt{\frac{1}{I_x}}(0, -\sqrt{m_1}z_1^0, \sqrt{m_1}y_1^0, 0, -\sqrt{m_2}z_2^0, \sqrt{m_2}y_2^0, \ldots) \quad (4.37)$$

$$p_5 = \sqrt{\frac{1}{I_y}}(\sqrt{m_1}z_1^0, 0, -\sqrt{m_1}x_1^0, \sqrt{m_2}z_2^0, 0, -\sqrt{m_2}x_2^0, \ldots) \quad (4.38)$$

$$p_6 = \sqrt{\frac{1}{I_z}}(-\sqrt{m_1}y_1^0, \sqrt{m_1}x_1^0, 0, -\sqrt{m_2}y_2^0, \sqrt{m_2}x_2^0, 0, \ldots) \quad (4.39)$$

donde p_4, p_5, p_6 corresponden a las rotaciones infinitesimales alrededor de los ejes X, Y, Z respectivamente.

- Gradiente, determinado a partir de un cálculo *ab initio*:

$$p_7 = c\left(\frac{\partial V}{\partial x_1}, \frac{\partial V}{\partial y_1}, \frac{\partial V}{\partial z_1}, \frac{\partial V}{\partial x_2}, \frac{\partial V}{\partial y_2}, \frac{\partial V}{\partial z_2}, \ldots\right) \quad (4.40)$$

donde c es una constante de normalización.

Cada uno de los elementos de la matriz de proyección $\mathbf{P}$ son de la forma [87]:

$$\mathbf{P}_{ij,i'j'} = \sum_k^7 p_{ijk}p_{i'j'k} \quad i = 1, \ldots, 3N \quad j = x, y, z \quad (4.41)$$

donde k se extiende a los 7 *modos normales* correspondientes a traslación, rotación y vector gradiente. Debe indicarse que los vectores p_i con $i = 1, \ldots, 7$ se encuentran normalizados y son ortogonales entre sí.

Por tanto la matriz de proyección vale tanto como:

$$\mathbf{P} = \sum_k^7 \mathbf{P}_k = \sum_{j=1}^3 \mathbf{P}_j^{tr}\mathbf{P}_j^{tr} + \sum_{j=3}^3 \mathbf{P}_j^{rot}\mathbf{P}_j^{rot} + \mathbf{P}_7^g \quad (4.42)$$

donde $\mathbf{P}^{tr}$, $\mathbf{P}_j^{rot}$ y $\mathbf{P}^g$ corresponden a los modos de traslación, rotación y gradiente, respectivamente [88].

Capítulo 5

English Summary

5.1. Introduction

The current regulations of the University of Málaga with respect to the Mention *Doctor Europeus*, promoted by the European Universty Association, require that the present Thesis must fulfill two conditions:

- The Ph. D. Candidate must have performed a stay in an European Union Research Centre during, at least, three months.
- The Thesis manuscript must be supplemented with a comprehensive summary of the main results as well as the conclusions, translated into an european language, different from Spanish.

The first condition is satisfied since I spent a period of four months, from March to June (2006), in the Chemistry Department of the University of Cambridge, under the Supervision of Dr. Stuart C. Althorpe. Thus the purpose of the present chapter is to fulfill the second requirement.

This Thesis entitled: "Mecanismos de las Reacciones Fotoquímicas de Nitro- y Nitrosocompuestos desde las Aproximaciones CASSCF y CASPT2: Relevancia de los Procesos No Adiabáticos"(*Mechanisms of the Photochemical Reactions of Nitro- and Nitrosocompounds at the CASSCF and CASPT2 levels: The Relevance of the Non-Adiabatic Processes*) is devoted to the computational study of the photochemical mechanisms of simple nitrocompounds: nitromethane and nitramide, and their respective nitroso derivatives: nitrosomethane and nitrosamine. Additionally, based upon the results of nitrosamine, the chemistry of N,N-nitrosodimethylamine has been studied. This work has been carried out in the Research Group "*Spectroscopy and Molecular Structure*.ºf the Physical Chemistry Department of the University of Málaga (Spain).

The general objectives of this Thesis have been:

- To establish the photochemical mechanism for nitrocompounds and nitrosocompounds decompositions.
- To propose a methodology to study the reactivity of this particular class of molecules.

MENÚ SALIR

- To compare the results obtained at different levels of theory.

Two main parts can be distinguished: (i) a theoretical and methodological introduction, (chapters 2-4), and (ii) results, (chapters 6-11).

The first theoretical issue is the Born-Oppenheimer approximation and its implications, particularly, focused on Potential Energy Surfaces. Furthermore, the mathematical formalism for surface crossings of same multiplicity (conical intersections) and different multiplicity (intersystem crossings) is addressed due to their relevance in photochemical processes. Chapter 4 provides a brief summary of the specific features of the computational methods used in this work.

In the second part, we present all the results obtained in relation to photochemical processes of the aforementioned molecules. All chapters respond to a similar scheme. Firstly, a summary of the previous works on the corresponding molecule, either experimental or theoretical, are presented. Secondly, the specific computational details are described. Then, the obtained results are presented and discussed, in terms of:

- Equilibrium geometries and vertical transition calculations.
- Localization and characterization of the critical points (minima, saddle points, and surface crossings) relevant to the studied reactions.
- Topological analysis of the Potential Energy Surface region of interest, by means of linear interpolation in internal coordinates, or reduced dimensionality surfaces.
- Proposal of a reaction mechanism.

In this work, we have made extensive use of two quantum chemical software packages: MOLCAS [1], and GAUSSIAN [2]. The plot of Molecular Orbitals has been done with MOLDEN software [4], that of molecular structures has been performed by means of MACMOLPLT software [5]. Additionally, we have made use of different programs developed by ourselves, such as applications for the analysis of non stationary points, and for the generation of interpolation vectors.

The next sections constitute an extensive summary of the results presented in this Thesis. For the sake of brevity, Figures and Tables have not been duplicated, and can be seen in the Spanish version.

Below, we present a list of the already published papers related to this Thesis:

- D. Peláez, J.F. Arenas, J.C. Otero, J. Soto, *Dependence of N-Nitrosodimethylamine Photodecomposition on the Irradiation Wavelength: Excitation to the S_2 State as a Doorway to the Dimethylamine Radical Ground State Chemistry*, J. Org. Chem., (in press)

- D. Peláez, J.F. Arenas, J.C. Otero, J. Soto, *A complete self-consistent field study of the photochemistry of nitrosamine*, J. Chem. Phys. **125**, 164311 (2006), selected and published in The Virtual Journal of Ultrafast Science, November 2006.

- J. Soto, J.F. Arenas, J.C. Otero, D. Peláez, *Effect of an S_1/S_0 conical intersection on the chemistry of nitramide in its ground state. A comparative CASPT2 study of the nitro-nitrite isomerization reactions in nitramide and nitromethane*, J. Phys. Chem. A **110**, 8221 (2006)

- J.F. Arenas, J.C. Otero, D. Peláez, J. Soto, *CASPT2 study of the decomposition of nitrosomethane and its tautomerization reactions in the ground state and low-lying excited states*, J. Org. Chem. **71**, 983 (2006)

- J.F. Arenas, J.C. Otero, D. Peláez, J. Soto, *Photodissociation Mechanism of nitramide: a CAS-SCF and CASPT2 Study*, J. Phys. Chem. A **109**, 7172 (2005)

- J.F. Arenas, J.C. Otero, D. Peláez, J. Soto, *Role of Surface crossings in the photochemistry of nitromethane*, J. Chem. Phys. **122**, 084324 (2005)

- J.F. Arenas, J.C. Otero, D. Peláez, J. Soto, L. Serrano-Andrés, *Multiconfigurational Second-Order Perturbation study of the decomposition of the radical anion of nitromethane*, J. Chem. Phys. **121**, 4127 (2004)

- J.F. Arenas, J.C. Otero, D. Peláez, J. Soto, *The ground and excited state potential energy surfaces of nitromethane related to its dissociation dynamics after excitation at 193 nm*, J. Chem. Phys. **119**, 7814 (2003)

- J.F. Arenas, S.P. Centeno, I. López-Tocón, D. Peláez, J. Soto, *DFT and CASPT2 study of two thermal reactions of nitromethane: C-N bond cleavage and nitro-to-nitrite isomerization. An example of the inverse symmetry breaking deficiency in density functional calculations of an homolytic dissociation*, J. Mol. Struct. (THEOCHEM) **630**, 17 (2003)

5.2. Nitrogen Dioxide

Nitrogen dioxide NO_2 plays a major role in atmospheric chemistry. It is decomposed by sun light:

$$NO_2 + h\nu \rightarrow NO + O$$

This reaction is followed by combination with molecular oxygen to yield ozone:

$$O + O_2 \rightarrow O_3$$

therefore, NO_2 is responsible for tropospheric ozone formation [92]. It also participates in the formation of photochemical smog [92]. Additionally, NO_2 constitutes an example of a small stable free radical [91] (b).

The absorption spectrum of NO_2 consists of a complex series of bands, ranging from near infrared ($\sim$ 1030 nm) to vacuum ultraviolet ($\sim$ 135 nm). The absorption maximum occurs in the visible region ($\sim$ 400 nm) [16].

NO_2 photochemistry has been studied at different excitation wavelengths. Atkinson *et al.* studied the homolytic dissociation products after irradiation at 398 nm (3.11 eV) and 244 nm (5.08 eV) [94]. They observed that, up to 244 nm, the only photoproducts were $NO(X^2\Pi)$ and $O(^3P)$, with a quantum yield of unity. Furthermore, they concluded that at 244 nm, the reaction path $NO(X^2\Pi) + O(^1D)$ was energetically allowed. Uselman and Lee [95] studied the $O(^1D)/O(^3P)$ ratio in the dissociation of NO_2 upon irradiation at wavelengths between 252 and 214 nm. They found that the ratio was progressively increasing from zero (at 252 nm) to a maximum of ~ 0.5 at 214 nm. At higher frequencies this value decreases and, finally, it reacches another maximum ($\sim 0.5 \pm 0.1$) at 214 nm (5.79 eV). According to Ritchie *et al.* [96], the decomposition process starts at B^2B_1. On the other hand, Taherian *et al.* [97], by means of irradiation at 157.6 nm (7.86 eV), determined that at excitation wavelengths greater than 170 nm (7.29 eV), $O(^1S)$ was generated with a quantum yield $< 1\,\%$ and $O(^1D)$ with a quantum yield $> 10\,\%$. Sun *et al.* [98], obtained a ratio $O(^1D)/O(^3P)$ of 0.55 on irradiation at 193 nm (6.42 eV).

In this section, the lowest energy levels of NO_2 will be determined as well as the electronic state of the dissociation products $NO + O$. This information will be relevant for the subsequent determination of the photodissociation mechanism of the studied nitro- and nitrosocompounds, namely: CH_3NO_2, NH_2NO_2, CH_3NO, NH_2NO, and $(CH_3)_2NNO$.

5.2.1. Computational Details

The ANO-L basis set with the contraction scheme C, N, O [4*s*3*p*2*d*1*f*]/ H [3*s*2*p*1*d*] has been used throughout this study. According to Blahous *et al.* [85], NO_2 requires an active space with 13 electrons distributed among 10 orbitals, [Figura 6.2]. The NO_2 minima have been optimized at the CASPT2 level by computation of numerical gradients.

The molecule of NO_2 possesses C_{2v} symmetry. In accordance to Mulliken convention [99], N atom is located on the rotation axes which coincides with z axes, being yz the molecular plane, as shown in Figure 6.1.

5.2.2. Vertical Transitions

It is a well-established result that 1^2A_1 and 1^2B_2 surfaces of NO_2 cross along a C_{2v} path [82, 91]. For ONO angles lower than ∼110°, the lowest energy surface is 1^2B_2, on the other hand, at ONO angles larger than ∼110°, ground state corresponds to 1^2A_1 [91]. For such reason, the minima corresponding to both surfaces have been optimized at the CASPT2 level. Their relevant parameters are presented in Table 6.2.

It is observed that 1^2A_1 state is the lowest in energy. Hence, hereafter it will be chosen as reference geometry. MS-CASPT2 vertical transition calculations have been performed at this point. The zeroth order wavefunctions are CASSCF(13,10) averaged to 9 states of A' symmetry and to 9 states of A'' symmetry, [Table 6.3]. This choice responds to the requirements of the subsequent study on the dissociation $NO_2 \rightarrow NO + O$. The lowest valence states of atomic oxygen are: $O(^3P)$, $O(^1D)$, and $O(^1S)$. Thus at the dissociation limit, three states (of each symmetry) correlate with $O(^3P)$, five correlate with $O(^1D)$ and one state correlates with $O(^1S)$, that is 9 states of each symmetry.

In the same way, the MS-CASPT2 energy of the lowest Rydberg states has been determined by inclusion of an extra diffuse orbital in the active space, resulting: CASSCF(13,11). The reference wavefunction has been averaged to 10 states of each symmetry, [Table 6.4].

Two conclusions can be extracted from these data:

- Rydberg states occur at energies above 7.72 eV; and,
- the lowest doublet vertical valence states are: 1^2A_1 (S_0), 1^2B_1 (S_1), 1^2B_2 (S_2), 1^2A_1 (S_3) y 2^2B_2 (S_4).

Consequently, on irradiation of nitrocompounds at the usual experimental wavelengths, NO_2 is always produced in any of the aforementioned valence states.

Dissociation $NO_2 \rightarrow NO + O$

A linear interpolation corresponding to the homolytic dissociation $NO_2(1^2A_1)$ $\rightarrow NO(X^2\Pi) + O$ has been performed. The interpolation vector has been generated from geometries of the minimum $NO_2(1^2A_1)$ and that of the fragments $NO(X^2\Pi)+O$. The separation between atomic oxygen and N of the nitric oxide molecule is 5.50 Å. At such distance both fragments possess zero charge. Additionally, it must be considered that the dissociation of a triatomic molecule proceeds necessarily through a C_s reaction channel. On Figure 6.3 the dissociation paths are presented.

NO molecule has been optimized by means of the CASPT2 level with a CASSCF(9,7) reference function. The active space includes all valence orbitals, except $2s_O$, as well as the corresponding virtuals. The internuclear distance results to be $d_{NO} = 1.155$ Å. Additionally, the lowest vertical transition $NO(X^2\Pi) \rightarrow NO(A^2\Sigma^+)$ has been computed at 7.34 eV. At this respect, atomic oxygen excitation to (^1S) state occurs at 4.16 eV at the CASSCF(6,4) level. Therefore, considering the usual excitation wavelengths (193 nm), at the dissociation limit $NO + O$ all excitations occur on the oxygen atom, NO being generated in its ground electronic state ($X^2\Pi$). Figure 6.3 displays the homolytic dissociations of NO_2 along a C_s path.

5.3. Nitromethane

Nitromethane, the simplest member of the nitroalkane family of compounds, has been extensively studied due to its importance as a chemical reagent [100], as an energetic material [101], and as a biologically relevant compound [102]. Thermally, two reaction channels are dominant: (i) homolytic dissociation, and (ii) isomerization into methylnitrite followed by dissociation into methoxyl radical and nitric oxide:

$$CH_3NO_2 \rightarrow CH_3 + NO_2$$
$$CH_3NO_2 \rightarrow CH_3ONO \rightarrow CH_3O + NO$$

as initially shown by Dewar *et al.* by means of semiempirical calculations [104]. This result was thereafter confirmed by Wodtke, Hintsa and Lee [105] by the Infrared Multiphoton Dissociation (IRMPD) technique. Contention exists about the nature of the transition state in the isomerization process. Two possibilities have been proposed: (i) a loose transition state, in which a radical interaction exists [107, 108], and (ii) a tight transition state, if the bond cleavage is not complete [104].

Near UV absorption spectrum of nitromethane has been obtained by Walker and Fluendy [109]. It exhibits a strong band centered around 6.25 eV, and a weak one centered at 4.59 eV. The former has been assigned to an $\pi_{NO} \rightarrow \pi^*_{NO}$ transition, while the latter to an $\sigma_{CN} \rightarrow \pi^*_{NO}$ transition. Additionally, Flicker *et al.* by means of the electron impact spectrum of nitromethane observed a feature at 3.8 eV, assigned to a singlet-triplet transition, playing a major role in nitromethane dissociation.

With respect to the photodecomposition studies, it has been widely demonstrated that after excitation at 193 nm, the primary photolytic process is the homolytic C-N bond breaking [103, 116–118]:

$$CH_3NO_2 + h\nu \rightarrow CH_3 + NO_2$$

Moss *et al.* suggested two routes contributing to such process:

- Major Channel:

$$CH_3NO_2 + h\nu \rightarrow CH_3 + NO_2(1^2B_2)$$

MENÚ SALIR

- Minor Channel:

$$CH_3NO_2 + h\nu \rightarrow CH_3 + NO_2(2^2B_2)$$

The same authors summarized the main experimental observations on the 193 nm photolysis of nitromethane:

- Translational Energy Distribution of the methyl radical indicates two dissociation channels.
- Internal Energy Distribution of the methyl fragment is rather modest.
- $NO(X^2\Pi) + O(^3P)$ are secondary products of the major channel, and their energy distributions are consistent with a dissociation on a repulsive potential energy surface.
- $NO(A^2\Sigma)$ is a secondary photoproduct of the minor channel, requiring two photons to be formed.

The decomposition following excitation at the long wavelength leads to the production of vibrationally excited $NO_2(1^2A_1)$ [119, 120], along with small amounts of an unidentified electronic state [120].

5.3.1. Computational Details

Generally contracted basis sets of atomic natural orbitals (ANO-L) have been used throughout this work with the contraction scheme being C, N, O $[4s3p2d1f]$ / H $[3s2p1d]$ [75]. All the critical points have been optimized at the CASSCF level, and their energies have been recalculated at the CASPT2 or MS-CASPT2 level, as indicated. Stationary points have been characterized by their harmonic frequencies. Additionally, all critical points involved in nitromethane ground state homolytic dissociation and isomerization to methylnitrite have been reoptimized at the: (i) B3LYP, and (ii) CASPT2 levels. In CASPT2 calculations, the core orbitals (1s) have been kept frozen.

The active space choice is straightforward after the work of Blahous *et al.* on NO_2 [85]. It consists of 14 electrons distributed among 11 orbitals. Hence, all valence orbitals, except $2s_O$, σ_{CH}, and the corresponding virtuals have been included, [Figure 7.1].

5.3.2. Dissociation and Isomerization

Nitromethane ground state surface exhibits two isoenergetic conformations: eclipsed, and staggered. Despite the lower electronic energy of the eclipsed conformer, the formation enthalpy difference favours the staggered one, (see Table 7.4). In what follows, we will refer only to the latter since it is the only conformation present in excited states, and results more convenient from the computational point of view. On the other hand, methylnitrite presents four isomers depending on the relative arrangement of the in-plane H, the C-O, and N-O bonds: (i) *cis-cis*-methylnitrite, (ii) *cis-trans*-methylnitrite, (iii) *trans-cis*-methylnitrite, and (iv) *trans-trans*-methylnitrite. The latter being the first one

MENÚ SALIR

to be formed. However *cis-trans*-methylnitrite is the most stable conformer.

Figure 7.2 displays the CASPT2 geometries of all the stationary points of nitromethane related to its homolytic dissociation into $CH_3 + NO_2$ and isomerization to methylnitrite CH_3ONO. The corresponding geometrical parameters are collected in Tables 7.1, 7.2 y 7.3, and the corresponding energies are shown in Table 7.4.

Linear interpolations in internal coordinates of C_s symmetry have been prepared in order to study the potential energy surfaces along the homolytic dissociations paths: (i) $CH_3NO_2 \rightarrow CH_3 + NO_2$, and (i) $CH_3ONO \rightarrow CH_3O + NO$, [Figure 7.3]. It must be noted that: (i) a two-state averaged calculation is needed to converge the wavefunction at the asymptotic limit in the elimination of NO, since its ground state is doubly degenerated ($X^2\Pi$), (ii) neither of the curves present a transition state.

As a comparison, the B3LYP/6-31G* curve for the dissociation into $CH_3 + NO_2$ and the isomerization into methylnitrite have been represented together with the corresponding CASPT2/6-31G* ones, [Figure 7.4]. As observed, no asymptotic limit is reached at the B3LYP level. At such region, DFT energy is more than 30 kcal/mol over the CASPT2 one. In addition to this, a Mulliken Population Analysis indicates that at the B3LYP level, the fragments are generated with an unrealistic residual charge. This phenomenon, originally described by Bally and Sastry [135], is denominated *inverse symmetry breaking*. These authors demonstrated that many popular Density Functionals, e.g. B3LYP, exhibit an anomalous behaviour in describing the dissociation of ionic radicals. To our knowledge, these results constitute the first example of inverse symmetry breaking effect in an heteronuclear bond cleavage.

With respect to isomerization to methylnitrite, both methods are coincident, and a concerted reaction through a tight transition state is predicted, [Figure 7.5]. In both cases the energy barriers are very similar: (a) 69.1 kcal/mol (B3LYP/6-31G*), and (b) 67.8 kcal/mol (CASPT2/ANO-L).

5.3.3. Vertical Transitions

The study of a photochemical reaction mechanism implies the determination of the electronic states which are accesible after excitation at the energies of the electronic spectrum absorption bands. Nitromethane most intense band occurs at 6.25 eV, a high energy region. Consequently, it is necessary to analyze the occurrence of Rydberg states. According to the method proposed by Roos *et al.* [136], diffuse functions have been placed at the geometrical center of the NO_2 moiety for the nitromethane $^1A_1$ minimum. The active space consists of 12 electrons distributed among 12 orbitals, that is, all of the valence orbitals, except $2s_N$, plus one $3s$ and one $3p$.

Table 7.5 collects the MS-CASPT2 energies and oscillator strengths of the singlet and triplet vertical transitions up to 9.84 eV. Several remarks can be done: (i) a good agreement between calculated and experimental values is observed; (ii) the feature reported by Flicker *et al.* at 3.8 eV is reproduced; (iii)

MENÚ SALIR

it is shown that all singlet-triplet valence transitions occur in the energy range 3.5-4.2 eV; (iv) the most intense band is assigned to a $n\pi_O \rightarrow \pi^*_{NO}$ transition; (v) Rydberg transitions occur over 7.00 eV. As a consequence, the use of a valence active space in the study of nitromethane photodecomposition at 193 nm is justified.

5.3.4. Adiabatic Dissociations

According to the previous results, after excitation at 193 nm, four singlet states are accesible, namely: $1^1A'(S_0)$, $1^1A''(S_1)$, $2^1A'(S_2)$ y $2^1A''(S_3)$, and three triplet states, namely: $1^3A''(T_1)$, $2^3A''(T_2)$, $1^3A'(T_3)$. In Figure 7.6, the stationary points related to adiabatic dissociation on those surfaces, are displayed. Their corresponding energies are collected in Table 7.6.

In order to investigate the adiabatic dissociations, linear interpolations have been prepared. As discussed previously, two points are necessary, an initial structure and a final one, which in this case corresponds to that of the dissociation products optimized at the suitable electronic state, and separated by a certain distance. It must be pointed out that *a priori* determination of the electronic state of the fragments that correlates adiabatically with a certain state of nitromethane is not straightforward. As hypothesis, we will consider that at the dissociation limit all electronic excitations occur in the NO_2 moiety. This is justified by two experimental facts: (i) internal excitation energy of the methyl fragment is modest, and (ii) in accordance to the vertical transitions, all the excited valence electronic states involve the π^*_{NO} orbital. Figure 7.7 presents the CASSCF geometries of nitrogen dioxide and methyl radical at the adiabatically relevant states.

In preparing these interpolations, several restrictions have been imposed: (i) final C-N distance is 4.5 Å, since in the ground electronic state the charge of the fragments is zero and the gradient is almost negligible; (ii) the geometry of the methyl fragment is, in all cases, that of its ground electronic state (ROHF), since all excitations take place on the NO_2 fragment; (iii) the dihedral angle between the planes containing CH_3 and NO_2 moieties is 90 degrees. The following interpolations have been computed:

- $CH_3NO_2\ (M1; M3) \rightarrow CH_3\ (1^2A_1) + NO_2\ (1^2A_1)$
- $CH_3NO_2\ (Sd1; Sd4) \rightarrow CH_3\ (1^2A_1) + NO_2\ (1^2B_2)$
- $CH_3NO_2\ (M4) \rightarrow CH_3\ (1^2A_1) + NO_2\ (1^2B_1)$
- $CH_3NO_2\ (Sd3; Sd2) \rightarrow CH_3\ (1^2A_1) + NO_2\ (1^2A_2)$

All of them are displayed in Figure 7.8. It must be emphasized that each curve is built from a different interpolation vector, thus the graphic must not be understood as a cut of the hypersurface in a particular direction.

The results indicate that, as hypothesized, all excitations occur at the NO_2 fragment. On the other hand, at the dissociation limit, the energy of the supermolecule (both fragments) is independent of the multiplicity, that is, there is convergence between singlet-triplet states. Finally, it is observed that, except the

MENÚ SALIR

ground electronic state, all surfaces present an exit barrier for the dissociation process.

5.3.5. Photodecomposition Mechanism

Figure 7.9 displays the geometries of all of the relevant conical intersections and intersystem crossings. Their corresponding electronic energies and configurations are collected in Table 7.7.

An important difference exists among these conical intersections. On $Ci1$, $Ci2$, and $Ci3$, both, gradient difference (GD) and nonadiabatic coupling (NAC) vectors imply pure photophysical processes. On the contrary, $Ci4$ nonadiabatic coupling vector points towards oxygen extrusion $CH_3NO + O$. The potential energy curves starting at the Franck-Condon geometry and finishing on the geometry of the conical intersections, namely: (a) $Ci1$, (b) $Ci2$ y (c) $Ci3$ are presented in Figure 7.10. It is noticeable that all of them lack of energy barrier. On the other hand, Figure 7.11 presents: (a) the potential energy curves between the Franck-Condon geometry and $Ci4$, and (b) oxygen extrusion from $Ci4$.

With all the above information, namely: critical points, local topology of the relevant potential energy surfaces, and the nature of the adiabatic products, the photodecomposition mechanism can be established. Our starting point will be the Franck-Condon geometry on S_3 reached after excitation at 193 nm.

The analysis of the projected Hessian indicates that this point possesses three imaginary frequencies. The normal mode associated to the highest frequency (absolute value) points towards the crossing $Ci4$, which constitutes the lowest energy point on this surface. Additionally, a first order saddle point $Sd3$, [Figure 7.6 (h)], also points towards $Ci4$. As a consequence, excitation to S_3 implies a non radiative decay to S_2. Adiabatic dissociation on this surface is less favoured due to the high energy of the transition state ($Sd9$) compared to that of the crossing.

After the decay, four channels are accesible: (i) adiabatic dissociation through $Sd8$ to yield $NO_2(1^2B_1)$; (ii) oxygen extrusion CH_3NO $(1^3A'') + O(^3P)$; (iii) nonadiabatic deactivation through $Ci2$ (S_2/S_1), and (iv) nonadiabatic deactivation through $Ci3$ (S_2/S_1). As it will be shown, the most likely routes are (ii) and (iii).

The existence of a conical intersection implies a very efficient raditionless decay from the upper to the lower state, and, additionally, it provides access to a limited number of pathways. As the system enters the region of the conical intersection, its momentum will be orientated in the direction of the GD vector. After the surface hop, the trajectories of the molecule will follow the direction of the GD vector only if they pass exactly through the tip of the cone [137, 138]. Nevertheless, most of the trajectories will miss the cone tip. In these cases, an amount equal to the height of the jump will be distributed along the NAC according to Tully and Preston [139]. Thus, after the surface jump, the initial direction of the motion will be determined by combination of the original

MENÚ SALIR

momentum on the upper state with this second component along NAC, that is, the system will evolve on the plane spanned by these two vectors.

The GD and NAC vectors of $Ci4$, represented in Figure 7.9 (d), span the domain of $Ci2$ (S_2/S_1), [Figure 7.9 (b)], (or S_2 minimum, $M4$ [Figure 7.6 (g)]), and oxygen extrusion. So that, from the above discussion it is clear that the most probable routes after S_3/S_2 deactivation are nonradiative decay through $Ci2$ (S_2/S_1) and oxygen extrusion $CH_3NO(1^3A'') + O(^3P)$.

If the S_2/S_1 surface crossing does not happen, the minimum $M4$ region would be populated allowing an internal vibrational redistribution process. This would open other different channels, namely: nonradiative deactivation through $Ci3$ [Figure 7.9 (c)] or adiabatic dissociation into $CH_3 + NO_2$ (1^2B_1). On the contrary, if deactivation proceeds through $Ci2$ [Figure 7.9 (b)] the momentum would be distributed in the directions of its GD and NAC vectors, that is, the molecule could be redirected either to a new crossing, $Ci1$ (S_1/S_0) [Figure 7.9 (a)], or through $Sd5$, yielding adiabatic dissociation into CH_3 y NO_2 (1^2B_2).

Once the ground state is reached after decay through $Ci1$, nitromethane possesses enough energy to dissociate into CH_3 y NO_2 (1^2A_1).

5.3.6. Photodecomposition on Triplet Surfaces

Stationary points on triplet surfaces are displayed in Figure 7.6, intersystem crossings in Figure 7.9, and their relative energies are collected in Tables 7.6 and 7.7. The linear interpolations connecting the Franck-Condon geometry with the intersystem crossings $Isc1$, $Isc2$, $Isc3$, together with the spin-orbit coupling constants along them, are represented in Figure 7.12. Additionally, the interpolation between the Franck-Condon point and the intersystem crossing $Isc4$ (T_4/S_2) and the interpolation corresponding to oxygen extrusion from $Isc4$ are presented in Figures 7.13 (a) and (b), respectively. The analysis of the intersystem crossings requires dynamic calculations out of the scope of this work. Hence in this study, we will content with a qualitative description of the process.

The influence of $Isc2$ and $Isc3$ can be ruled out since they coexist with two conical intersections, $Ci1$ y $Ci2$, that is, these intersystem crossings and these conical intersections are very close energetically and geometrically, and internal conversion is more efficient that intersystem crossing. A different situation arises for $S_0 \rightarrow T_1$ intersystem crossing. According to the unified model of Landau-Zener [50], the probability of the crossing depends on spin-orbit coupling constants, nuclear velocity, and local topology of the potential energy surfaces (through energy difference gradients), as shown in eq. (2.151). Provided that the crossing $Isc1$ occurs in the vicinity of a classical turning point, [Figure 7.12 (a)], nuclear velocity must low enough. In addition, large spin-orbit couplings and similar energy difference gradient on both surfaces have been computed. The same reasoning can be applied to $Isc4$. Thus, if the $S_2 \rightarrow T_4$ crossing occurs, then $O(^1D)$ and $CH_2NO(1^3A'')$ would be formed.

MENÚ SALIR

5.3.7. Radical Anion of Nitromethane

This section is devoted to the study of several processes of nitromethane and its valence bound radical anion. In particular, the stability and main reactions of the latter, namely: (i) homolytic dissociation into $CH_3+NO_2^-$; (ii) isomerization into methylnitrite valence bound radical anion, and (iii) subsequent dissociation into $CH_3O^- + NO$ are considered.

Experimentally, it has been proven that neutral nitromethane may attach an electron to yield either a dipole bound state or a valence bound radical (conventional) anion [141, 142]. Lecomte *et al.*, by means of electron transfer by collision with Rydberg xenon atoms, demonstrated that both species are easily interconverted, so that dipole bound nitromethane constitutes the doorway to the conventional anion [141].

An important issue controlling the electron attachment mechanism is the dipole moment of the system. Fermi and Teller [143] predicted that a nonrotating fixed dipole should bind an electron when the dipole moment is larger than 1.625 D. Later, Crawford, and Garrett established that a molecule with a dipolar moment larger than 2.5 D should permanently bind an electron. Since, neutral nitromethane possesses a dipolar moment of 3.46 D [145], well above the threshold, it is possible to produce the corresponding radical anion. At this respect, several techniques have been used, namely: (i) electronic impact [109, 146], (ii) collisions with highly excited Rydberg atoms [141, 142, 146, 147], and (iii) collision with alcaline atoms [148]. Additionally, Gruzdkov y Gupta [149] reported that nitromethane radical anion is an intermediate product in the decomposition of amine-sensitized nitromethane shocked to 12-17 GPa.

Gutsev and Barlett [150], by means of the B3LYP density functional, MBPT(2) calculations, and EA-EOMCC theory, studied the valence and the dipole bound states of $CH_3NO_2^-$. Their results indicate that dipole bound state exhibits a geometry similar to that of neutral nitromethane, while valence radical anion shows a tetrahedral arrangement of the N atom.

Electronic affinities have been measured for the valence- and dipole-bound anions yielding 0.26±0.08 eV and 12±3 meV, respectively [141]. However, theoretical results are contradictory. It is noticeable that a bound solution could not be obtained for the valence radical anion at the MBPT(2) level. On the other hand, Coupled-Cluster methods were found to be extremely dependent on the choice of the electronic basis set. For instance, CCSD(T) with a large basis set supplemented with diffuse functions produces large errors close to 0.3 eV. Instead, B3LYP yields a very accurate result of 0.22 eV, in close agreement with the experimental value. With respect to the dipole bound state, convergence could be achieved with diffuse basis sets at different levels of theory. EA-EOMCC method provides a value of 13 meV, in accordance with the experimental one (0.12 meV) [141]. Gutsev, Jena, and Bartlett [151] studied the valence bound methylnitrite anion (CH_3ONO^-) with similar methods. They could characterize two stable isomers, *cis* and *trans*, at the MBPT(2) level. However, both geometries exhibit an anomalous O-NO distance of 1.95 Å. The calculated B3LYP adiabatic electronic affinity, 0.60 eV, was somewhat higher

than that of nitromethane.

In this study, the active space is identical to that used for neutral nitromethane. The extra electron locates in the π^*_{NO}, which corresponds to the LUMO on neutral species. Therefore, the active space results from distributing 15 electrons among 11 orbitals. At this level of calculation, the geometry of the valence bound radical anion of nitromethane corresponds to a C_s tetrahedral conformation, [Figure 7.14 (a)]. The CASSCF method overestimates the energies of the radical anions referred to the neutral molecule, for such reason, all energies will be recomputed at the CASPT2 level, as suggested by Roos *et al.* [156]. Figure 7.14 displays all the critical points involved in the homolytic dissociations and isomerization to methylnitrite. All CASPT2 energies are collected in Table 7.9 together with the ZPE corrections. Electronic affinities and vertical electronic affinities have been calculated according to the following expressions:

$$EA = E_{el}(N) + ZPE_N - E_{el}(A) - ZPE_A = \Delta E_{el} + \Delta E_{nuc}$$
$$VEA = E_{el}(N) + ZPE_N - E_{el}(N^-) - ZPE_{N^-} = \Delta E_{el} + \Delta E_{nuc}$$

where N and A represent neutral nitromethane and valence bound radical anion of nitromethane, respectively. $E_{el}(N^-)$ denotes valence radical anion electronic energy at neutral nitromethane geometry. In order to compute ZPE correction of N^-, a non-stationary point, the projection of the Hessian matrix is required, so that all contributions from translation, rotation, and gradient are removed.

As observed in Table 7.9, the MS-CASPT2 vertical electronic affinity of nitromethane is negative (-0.40 eV), consequently electron attachment to neutral nitromethane is not favourable. On the contrary, adiabatic electronic affinity is positive (0.18 eV), hence the valence anion is more stable than the neutral species. This result is in agreement with the measured value of 0.26±0.08 eV [141]. Moreover, the MS-CASPT2 value is almost unaffected by a change in the basis set. By elimination of the f polarization functions of the heavy atoms (C, N, O), the adiabatic electronic affinity yields 0.16 eV. On the other hand, the sistematic increase of the number of diffuse functions has been tested by addition of uncontracted diffuse functions to the centroid of charge of the molecule. The corresponding coefficients have been modified progressively. The initial set of coefficients is similar to that used by Roos *et al.* to compute Rydberg states [156], from 0.024 to 0.0006, scaled progressively by the factors: 0.5, 0.1, 0.01 [152]. It has been observed that the lowest solution, the dipole bound anion, is extremely dependent of the coefficients. On the contrary, the valence bound radical anion is stable in a range of 0.05 eV, due to the use of ANO-L basis set. These functions have proved to be very accurate in the description of different valence anionic systems [153–155].

Figure 7.15 displays the C_s CASPT2 ground state dissociation curves for: (a) the valence radical nitromethane anion into $CH_3 + NO_2^-$ on doublet surface, (b) homolytic dissociation of neutral nitromethane into $CH_3 + NO_2$ on singlet surface. As it has been shown, curve (b) does not present extra energy barrier. However, valence bound radical anion presents an energy barrier corresponding to the transition state Ts_{CH_3} at 18 kcal/mol over $CH_3NO_2^-$, and 14 kcal/mol

MENÚ SALIR

over the vertical electronic affinity. Consequently, the valence radical anion is stabilized against dissociation. Additionally, the possibility of heterolytic dissociation on singlet surface has been considered, [Figure 7.15 (c)], by means of a linear interpolation between neutral nitromethane equilibrium geometry and those of the fragments CH_3^+ y NO_2^-. This is not a favourable process in gas phase, since despite the geometrical restriction, the final electronic state corresponds to the neutral products: $CH_3 + NO_2$.

With respect to the isomerization between nitromethane radical anion and methylnitrite radical anion, the first issue to be addresed is the existence of the latter. B3LYP calculations yield a minimum for methylnitrite, [Figure 7.16 (d)], with an anomalous O-NO internuclear distance (1.890 Å). Similar results are obtained with other methods, such as EA-EOMCCSD or MBPT(2) [151]. In contrast, the geometry obtained at the CASSCF level, [Figure 7.14 (d)], does not correspond to a conventional minimum but to a Van der Waals complex. Several facts support this: (i) the distance between fragments is very long, ~ 4 Å, (ii) the vibrational analysis reveals that several modes possess very low frequencies, and (iii) there is a perfect charge separation between both fragments, that is, neutral NO and methoxyl (-1). It must be pointed out that a quantitative description of such complex would require a higher level of theory out of the scope of this study.

In order to clarify this contradictory behaviour of the different methods, a B3LYP/aug-cc-pVDZ linear interpolation for the dissociation of the anion CH_3ONO^-, *trans*-methylnitrite, into $CH_3O^- + NO$ has been performed, [Figure 7.17]. As observed, the inverse symmetry breaking effect is present, and thus the asymptotic limit is not reached. As fragments are separated, DFT energy rises, and a residual charge is preseved in both products (see inset). Therefore, this unphysical energy increase implies the creation of an artificial minimum.

Once established that DFT yields a spurious solution for the equilibrium geometry of methylnitrite radical anion, we have searched in the region of the transition state for the isomerization between radical anion nitromethane and radical anion methylnitrite. A transition state has been located: (i) Ts_{CH_3O}, [Figure 7.14 (c)], at the CASSCF level, and (ii) $TsDFT_{CH_3O}$, [Figure 7.16 (c)], at the B3LYP level. Both points are equivalent in geometry and energies. Figure 7.18 displays the B3LYP/aug-cc-pVDZ IRC starting at $TsDFT_{CH_3O}$. It can be seen that the forward direction leads to the minimum methylnitrite anion, while the backwards direction leads to dissociation products $CH_3 + NO_2^-$. Additionally, in the inset it is represented the CASPT2 interpolation between Ts_{CH_3O} and the Van der Waals complex, previous to dissociation into $CH_3O^- + NO$. Therefore, this result indicates that Ts_{CH_3O} corresponds to the transition state for the bimolecular process:

$$CH_3 + NO_2^- \rightarrow [CH_3 - O - NO]^- \rightarrow CH_3O^- + NO$$

As a conclusion, methylnitrite radical anion CH_3ONO^- is not stable and represents a transition state structure.

5.4. Nitrosomethane

Nitroso compounds are relevant due to their applicability as organic reagents, and energetic materials [157]. As it has been shown, these compounds are produced in the photochemistry of nitrocompounds. Particularly, nitrosomethane is generated in the photochemistry of nitromethane at 193 nm.

The UV-visible absorption spectrum of nitrosomethane was obtained by Dixon y Kroto [160]. It exhibits a weak band between 600 and 700 nm, with vibrational structure [159]. At this respect, Ernsting *et al.* [163] demonstrated that such feature corresponds to an electronic transition followed by a conformation change from eclipsed to staggered geometry.

With regards to its photochemical behaviour, the main process has been shown to correspond to C-N bond scission [164]. On the other hand, it has been observed that tautomerization to formaldehide oxime (CH_2NOH) occurs readily in solution when hydroxyl groups are present, suggesting an effective acid-base catalysis in protic solvents [157].

5.4.1. Computational Details

In this work, we have made use of three different electronic basis sets: (i) ANO-L (I), with the contraction scheme C,N,O [$3s2p1d$]/H [$2s1p$], (ii) ANO-L(II), the same basis set supplemented with diffuse functions $1s3p$ contracted from eight primitives of each type, and (iii) cc-pVDZ, for the localization of the surface crossings.

Optimization of stationary points have been performed at two levels of calculation: (i) CASSCF, by computation of analytical gradients, and (ii) CASPT2, by calculating numerical gradients. Surface crossings have been localized by means of the CASSCF method. Stationary points, minima and saddle points, have been characterized by means of their harmonic vibrational frequencies by diagonalization of the mass-weighted cartesian force constant matrix, i.e. Hessian matrix. In case of non-stationary points, translational, rotational, and gradient contributions have been projected out of the Hessian matrix.

The active space, [Figure 8.1], spans the following valence orbitals: $2s_O$, $2s_N$, σ_{NO}, σ_{CN}, $n\sigma_O$, π_{NO}, σ^*_{NO}, σ^*_{CN} and π^*_{NO}. Hence, it involves 12 electrons in 9 orbitals, CAS(12,9). In the Rydberg states analysis, the active space has been supplemented with one s-type and two p-type orbitals, so that it results CAS(12,12).

5.4.2. Vertical Transitions

Experimentally, it has been demonstrated that nitrosomethane presents several low-energy Rydberg states [159] that may be involved in its photochemistry. As a consequence, it is necessary to determine the nature of the photochemically relevant states. For such reason MS-CASPT2/ANO-L(II) vertical transitions calculations have been performed, (Table 8.1). The results are in agreement

MENÚ SALIR

with those of Lacombe *et al.* [159]. Moreover, they reproduce the experimental value of 1.79 eV corresponding to the forbidden transition $A' \rightarrow A''$ [163], our MS-CASPT2 value is 1.76 eV (40.6 kcal/mol), which is comparable to that obtained by Toniolo and Persico (39.7 kcal/mol), [164] (b). Furthermore, it must be noted that the four lowest energy states are valence ones, that is, a valence active space can be used for this study.

5.4.3. Dissociation into $CH_3 + NO$

The geometries and energies of the relevant critical points are presented in Figure 8.2 and Table 8.2. The structural parameters are in nice agreement with previous ones [164, 166], the slight differences can be justified by the different active spaces. In Figure 8.3 the relevant linear interpolations are displayed.

The equilibrium geometry of nitrosomethane ($M1$) corresponds to an eclipsed conformation, [Figure 8.2 (a)]. Homolytic dissociation into $CH_3(1^2A_1)+NO(X^2\Pi)$ does not present exit barrier, in agreement with the work of Zhang *et al.* [167]. Dissociation energy is 39 kcal/mol, in close agreement with the experimental values of: (i) 39 kcal/mol [168], (ii) 40.3 kcal/mol [169], and (iii) 38.3 kcal/mol [164] (b).

On the other hand, on S_1 nitrosomethane exhibits a staggered conformation $M2$, [Figure 8.2 (b)], in agreement with Ernsting *et al.* [163]. Homolytic dissociation on this surface presents a barrier of 13 kcal/mol, corresponding to the energy difference between $M2$ and the transition state $Sd1$, [Figure 8.2 (c)]. Binding energy results to be 4.5 kcal/mol, a value which slightly differs from that of -0.3 kcal/mol reported in reference [164] (b). With respect to the dissociation products it can be observed that methyl radical is generated in its ground state 1^2A_1, thus, all excitations take place on the NO fragment. That is, S_0 and S_1 correlate adiabatically with $NO(X^2\Pi)$, and S_2 and S_3 correlate adiabatically with $NO(A^2\Sigma^+)$.

Nitrosomethane possesses only one low-energy triplet state, $1^3A''$, at 14.4 kcal/mol. On this surface, an staggered minimum is present, $M5$, [Figure 8.2 (f)]. Another triplet minimum of nitrosomethane exists, $M6(1^3A')$, [Figure 8.2 (g)] but is occurs 80.6 kcal/mol over $M1$ and does not seem to be chemically relevant for the discussion. Figure 8.4 (a) displays the potential energy curve for the homolytic dissociation of nitrosomethane on T_1 $(1^3A')$. The transition state $Sd2$, [Figure 8.2 (h)], occurs at 27.3 kcal/mol over $M5$. The binding energy, $\sim$ 25 kcal/mol, agrees with that of $\sim$ 19 kcal/mol, in reference [164] (b).

The minimum energy point in the seam of crossing of S_0 and T_1 surfaces, $Isc1$ [Figure 8.2 (i)], occurs at 17.8 kcal/mol over $M1$. The linear interpolation between $M1$ and $Isc1$ is represented in Figure 8.4 (b). Its low energy together with the high value of the spin-orbit coupling constants suggest that this crossing is very probable. However, MP2 dynamical calculations indicate that this region is not sampled by nitrosomethane [165].

MENÚ SALIR

5.4.4. Tautomerization $CH_3NO \rightarrow CH_2NOH$

The CASPT2 geometries and energies of the points involved in the tautomerization from nitromethane to formaldehide oxime (CH_2NOH) are presented in Figure 8.5 and Table 8.3. The active space must be enlarged in order to include the orbitals of the migrating hydrogen atom, σ_{CH} y σ^*_{CH}, thus it results CAS(14,11).

On S_0, the tautomerization from $M1$ to *s-cis*-formaldehide oxime, $M8$, [Figure 8.5 (b)], presents a transition state, $Sd3$, [Figure 8.5 (c)] at 61.0 kcal/mol. On the other hand, S_1 does not exibit any stationary point in the region of the oxime. At this respect, a symmetry restricted C_s optimization yields $Ns1$, [Figure 8.5 (d)], a non-stationary point. Its associated imaginary mode (maximum gradient direction) points towards a conical intersection $Ci1$ [Figure 8.5 (e)]. The linear interpolation 8.6 suggests that tautomerization on S_1 is not a very likely process: (i) there exists a conical intersection between products and reagents, (ii) the S_1 formaldehide region leads directly to $Ci1$, and (iii) its GD and NAC vectors directions suggest that both $M1$ and $M8$ region can be populated.

5.4.5. Tautomerization $CH_3NO \rightarrow CH_2NHO$

This section presents the results obtained with respect to the tautomerization between nitrosomethane and nitrone (CH_2NHO). Figure 8.7 displays the CASPT2 geometries of the relevant critical points. The corresponding energies are collected in Table 8.4.

On the S_0 surface, nitrone minimum has been found together with the transition state for the isomerization $CH_3NO \rightarrow CH_2NHO$. The barrier height for such process amounts to 50.9 kcal/mol, in agreement with previous results [170–172]. On the S_1 surface, no stationary point has been found. A C_s constrained optimization of S_1 nitrone yields $Ns2$, [Figure 8.7 (c)], a non-stationary point. The projected Hessian matrix gives the steepest descent mode as pointing to an S_0/S_1 conical intersection, $Ci2$ [Figure 8.7 (d)]. Hence, the most probable route in this region is the deactivation through $Ci2$. Direct isomerization from nitromethane to this conical intersection on S_1 would imply that a barrier (upper limit) of 95 kcal/mol should be surmounted before decay through $Ci2$. Therefore this process must not be probable. Isomerization from nitrone ($M9$) to *s-trans*-formaldehide oxime ($M8$) has also been studied. The energy barrier is 44.6 kcal/mol over $M9$, corresponding to a transition state $Sd6$, [Figure 8.7 (e)]. Finally, a linear interpolation indicates that dissociation of nitrone into $^3CH_2 + ^1HNO$ is a very energetic process, 105 kcal/mol.

5.4.6. Isomerization $CH_3NO \rightarrow CH_3ON$

In this last section, the issue of the isomerization to methoxynitrene (CH_3ON) will be addressed. It must be pointed out the absence of experimental results at this respect. However, the simplest member of this family, hydroxynitrene (HON), has recently been detected. It has been suggested that it may play an

important role in combustion processes and in atmospheric chemistry [173]. All critical points relevant to this isomerization are displayed in Figure 8.8, and the corresponding energies are collected in Table 8.5.

Ground state of methoxynitrene is triplet and presents a staggered geometry ($M13$) at 30 kcal/mol over $M1$. The energy profiles corresponding to direct isomerizations on S_0, S_1, and T_1, [Figure 8.9 (a)], present high energy barriers, namely: $Sd7$ (S_0) 57.7 kcal/mol, $Sd8$ (S_1) 39.8 kcal/mol, and $Sd9$ (T_1) 43.8 kcal/mol. Additionally, these potential energy curves reveal the existence of surface crossings: (i) a conical intersection $Ci3$, [Figure 8.8 (i)], and (ii) two intersystem crossings, $Isc2$ and $Isc3$, [Figures 8.8 (j) y (k)].

The previous data suggest that direct isomerization is not probable, therefore methoxynitrene will be formed by dissociation and reassociation. The transition state for the recombination yielding CH_3ON, corresponds to $Sd10$, [Figure 8.8 (l)], with an energy barrier of 12 kcal/mol over the fragments.

5.5. Nitramide

The relevance of nitramide, the simplest member of the nitramine family of compounds, is twofold: (i) from the environmental point of view, nitramide has been shown to be an intermediate in the nitrogen oxides removal ($DeNO_x$) processes [175], and (ii) from the technological point of view, since nitramide is a suitable model for the study of more complex nitramines such as 1,3,5-trinitrohexahydro-s-triazine (RDX) or 1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetraazacyclooctane (HMX) [176, 177].

Nitramide UV absorption spectrum has been obtained in solution [178, 179]. It consists of a moderate intensity band around 6.30 eV and two low-intensity shoulders at energies under 5.00 eV [113, 177]. The theoretical assignment has been accomplished by several authors [113, 177, 179]. Both, Stals [177] and Nagakura [179] concluded that the main feature is generated by the overlap of two bands. Nagakura interpreted such bands as an NO_2 internal transition and a charge transfer between the donor group (NH_2) and the acceptor one (NO). On the other hand, Stals *et al.* proposed that the strong band resulted from two transitions of $\pi \rightarrow \sigma^*$ and $\pi \rightarrow \pi^*$ character, while the weak bands would imply the virtual orbital σ^*_{NO}. On the contrary, Harris [113], based on semiempirical calculations, suggested that the main feature was due to an $\pi \rightarrow \pi^*$ transition, and the shoulders to an $\sigma \rightarrow \pi^*$ transition at 3.96 eV and an $n \rightarrow \pi^*$ transition at 4.59 eV. It is noticeable that the main band undergoes a red-shift as the polarity of the solvent is increased [177].

To our knowledge, experimental work on nitramide reactivity is still unpublished, therefore, we will refer to a close related molecule N,N-dimethylnitramine (DMNA). Obviously, this molecule presents chemical paths, due to the methyl moieties, absent in nitramide.

DMNA ground state decomposition has been studied by means of thermal pyrolysis [180], pulsed-laser pyrolysis [181] and IRMPD technique [182]. All these

MENÚ SALIR

experiments indicate that the N-N bond breaking consitutes the main channel. However, the thermal decomposition experiments by Stewart *et al.* [183] suggest that isomerization to NH_2ONO competes with N-N bond cleavage.

The photochemical studies of DMNA have been accomplished by irradiation at the wavelengths of its UV absorption spectrum and subsequent LIF analysis of the photoproducts. Mialocq and Stephenson [184] demonstrated that excitation of DMNA at 266 nm (4.66 eV) yields $(CH_3)_2N$ and NO_2, the latter being in two different electronic states X^2A_1 and A^2B_2. The process, monophotonic and collisionless, was shown to take place in less than 6 ps. On the other hand, McQuaid *et al.* [185] found that, on irradiation at 248 nm (5.00 eV), a wide manifold of products were generated, being $OH(X^2\Pi)$, $NO_2(A^2B_2)$, and $NO_2(X^2A_1)$ the only fragments generated via monophotonic unimolecular processes.

From the computational point of view, it is noteworthy that just the ground electronic state of nitramide has been considered. Morokuma and coworkers [186], by means of the MP2 level of calculation, found that nitramide possesses C_s symmetry, being the framework N-NO_2 almost planar. Furthermore, these authors affirmed that the radical association processes:

$$NH_2 + NO_2 \rightarrow NH_2NO_2$$
$$NH_2 + NO_2 \rightarrow NH_2ONO$$

lack of trasition state.

In accordance to the experimental results, it seems a reasonable assumption to consider that ground state of nitramide exhibits two main pathways:

$$NH_2NO_2 \rightarrow NH_2 + NO_2$$
$$NH_2NO_2 \rightarrow TS \rightarrow NH_2ONO$$

Theoretical work supports this scheme, analogous to that of nitromethane. With respect to the nature of the transition state (TS), no unified picture has been established up to date. Saxon and Yoshimine [187], by means of CASSCF(10,7)/4-31G calculations proposed a tight TS. On the other hand, Morokuma and coworkers [186] by means of different levels of calculation (MP2, QCISD(T), B3LYP) found a loose TS. Velardez *et al.* [188] in their study of DMNA, supported a loose transition state. It must be pointed out that a loose TS implies a higher energy barrier compared to a tight TS, since the N-N bond scission is almost complete.

5.5.1. Computational Details

Throughout this work, we have made use of the ANO-L N,O($14s9p4d3f$) / H($8s4p3d$) basis set, with two contraction schemes:

(i) ANO-L (I): N,O[$4s3p2d1f$]/H[$3s2p1d$] for the analysis of the vertical transitions, and the study of the photodissociation mechanisms.

MENÚ SALIR

(ii) ANO-L (II): N,O[3s2p1d]/H[2s1p] to represent the Reduced Dimensionality potential energy surfaces, necessary for the correct interpretation of isomerization process: $NH_2NO_2 \rightarrow NH_2ONO$.

Additionally, the 6-31G*, cc-pVDZ, cc-pVTZ, and aug-cc-pVDZ basis sets have been used in the optimization of the surface crossings (conical intersections and intersystem crossings) as well as IRC calculations. It must be emphasized that all quantitative results have been obtained with the ANO-L (I) basis set.

All geometries related to photochemistry of nitramide have been optimized at the CASSCF level. Moreover, those critical points of relevance for the reaction of isomerization to NH_2ONO have been reoptimized at the CASPT2 level. All of the stationary points have been characterized by means of the harmonic vibration frequencies, and all their energies have been recomputed at the MS-CASPT2 level, leaving unaltered the core orbitals ($1s$). As previously indicated, the frequency analysis of non-stationary points have been performed by projection of the Hessian matrix.

The active space has been chosen on the basis of that of nitromethane, CAS(14,11). Nevertheless, nitramide presents a non-bonding orbital np_N that contributes to excited states, hence it must be included. The resulting active space is CAS(16,12), [Figure 9.1]. On the other hand, as it will be shown, the study of the isomerization reaction will require the computation of the first two surfaces. In this case, the active space will be analogous to that of nitromethane. This decission is justified by the fact that in these two electronic states the contribution of configurations involving the np_N orbital are minor. As an example, in the vertical transition calculations the weight of the $np_N \rightarrow \pi^*_{NO}$ is lower than a 0.5 % of the total.

The oscillator strengths and spin-orbit coupling constants have been calculated as described in previous sections. The analysis of the solvatochromic effect has been performed by means of Polarizable Continuum Model (PCM) calculations.

5.5.2. Vertical Transitions

The MS-CASPT2 vertical transition energies of nitramide are collected in Table 9.1 together with the oscillator strength values. According to this data, the main band of the UV spectrum can be interpreted as the overlap of two transitions $n\pi_O \rightarrow \pi^*_{NO}$ and $np_N \rightarrow \pi^*_{NO}$ at 6.46 and 6.52 eV, respectively. On the other hand, the low intensity shoulders correspond to an $n\sigma_O \rightarrow \pi^*_{NO}$ and an $\sigma_{NN} \rightarrow \pi^*_{NO}$ transitions at 4.50 and 5.11 eV, respectively.

In order to reproduce the solvatochromic effect at increasing solvent polarity, PCM calculations have been performed for: benzene, methanol, and water. Results are collected in Table 9.2. As shown, calculations agree nicely with experiments. The observed red-shift results from the combination of three facts: (i) shift of the strongest band to lower frequencies, from 6.52 eV in gas phase to 5.84 eV in water, (ii) decrease of its intensity, and (iii) increase of the intensity of the shoulders.

MENÚ SALIR

5.5.3. Photochemistry on Singlet Surfaces

The vertical transition calculations show that four singlet states will be relevant in the photochemistry of nitramide, namely: $1^1A''$, $2^1A'$, $2^1A''$ y $3^1A'$. All the critical points localized on these surfaces are represented in Figure 9.2. The equilibrium geometry of nitramide corresponds to a non-planar C_s structure, [Figure 9.2 (a)], in agreement with experimental results [191]. MS-CASPT2 energies of all these points are collected in Table 9.3.

The determination of the topology of the relevant surfaces is performed by means of linear interpolations in internal coordinates between the Franck-Condon point and the fragments of the corresponding adiabatic dissociations into NH_2+NO_2. At this respect, the major difference with nitromethane comes from the fact that the NH_2 fragment possesses a low energy excitation to a semioccupied a_1 orbital. Consequently, NH_2 can be generated in two different electronic states: $1^2A_1(D_1)$ and $1^2B_1(D_0)$, the separation between them being 2.02 eV. The interpolations are shown in [Figure 9.3]:

$$\begin{aligned}
NH_2NO_2(M1) &\rightarrow NH_2(1^2B_1) + NO_2(1^2A_1) \\
NH_2NO_2(vt,S_1) &\rightarrow NH_2(1^2B_1) + NO_2(1^2B_2) \\
NH_2NO_2(vt,S_2) &\rightarrow NH_2(1^2A_1) + NO_2(1^2A_1) \\
NH_2NO_2(vt,S_2) &\rightarrow NH_2(1^2A_1/1^2B_1) + NO_2(1^2A_1) \\
NH_2NO_2(vt,S_3) &\rightarrow NH_2(1^2B_1) + NO_2(1^2A_2) \\
NH_2NO_2(vt,S_4) &\rightarrow NH_2(1^2B_1) + NO_2(1^2B_1)
\end{aligned} \tag{5.1}$$

where vt denotes Franck-Condon point and $NH_2(1^2A_1/1^2B_1)$ corresponds to an D_1/D_0 conical intersection.

By inspection of the results, several conclusions can be reached:

- Adiabatic dissociation from the Franck-Condon point is possible, except on S_4, [Figures 9.3 (a)-(e)].
- On S_4 a quasidegeneration region is reached, [Figure 9.3 (f)].
- All surfaces exhibit an extra energy barrier for dissociation, except ground state.

Additionally, Figure 9.4 displays the adiabatic dissociations starting at the stationary points on each surface. The energy barriers (upper limits) for the dissociations are: (i) 21.4 kcal/mol (S_1), (ii) 5.1 kcal/mol (S_2), and (iii) 6.2 kcal/mol (S_3), respectively. It is observed that singlet and triplet surfaces converge at the asymptotic limit, that is, the energy of the supermolecule is independent of the multiplicity. Additionally, the linear interpolations connecting the Franck-Condon point with the conical intersections have been represented in Figure 9.5. As observed, all of them are barrierless, except on S_4, then nonadiabatic decay is likely to occur.

Once the relative energies of all the critical points, the nature of the adiabtic dissociations, and the topology of the relevant regions of the surfaces are known,

it is possible to establish a photodissociation mechanism. Since an usual excitation wavelength is 193 nm (6.42 eV), we will start our discussion by considering population of S_4 or S_3.

On S_4, the only critical point that could be localized is an S_4/S_3 conical intersection ($Ci4$), [Figure 9.2 (h)]. Since it occurs at higher energy than the vertical transition, the surface crossing is not very probable, thus the favourable process is the nonadiabatic dissociation into $NH_2(1^2B_1) + NO_2(1^2A_1)$, [Figure 9.3 (f)].

If excitation at S_3 is considered, the Franck-Condon point possesses five imaginary frequencies. The highest one (in absolute value) is assigned to a normal mode pointing to $Ci3$, an S_3/S_2 conical intersection [Figure 9.2 (g)]. Furthermore, the only stationary point that could be optimized is a first order saddle point whose imaginary mode points towards $Ci3$. Consequently, the most favourable process on this surface is the ultrafast decay to S_2.

As discussed previously, if the region of $Ci3$ is reached, the molecular momentum will be redirected according to the GD and NAC vectors. As displayed in Figure 9.2 (g), these vectors span the region of oxygen extrusion NH_2NO+O (GD vector), and that of $Ci2$, an S_2/S_1 conical intersection. The potential energy curves for the adiabatic oxygen extrusion: $NH_2NO(1^3A'') + O(^3P)$, are shown in Figure 9.7. The estimated energy barrier is 12 kcal/mol lower than the vertical excitation energy, consequently, it is a probable process. Nitrosamide fragment is generated in his first excited triplet state $T_1(1^3A'')$. On this surface, dissociation of NH_2NO into $NH_2(1^2B_2) + NO(X^2\Pi)$ is very probable due to its low energy barrier, under 7 kcal/mol. Then, if nitramide is excited at S_3, the major photoproducts are: NH_2 (1^2B_1), NO_2 (1^2A_1), NO $(X^2\Pi)$ y $O(^3P)$.

The adiabatic products of dissociation on S_2 are $NH_2(1^2A_1) + NO_2(1^2A_1)$, [Figures 9.3 (c) y (d)], a process with a small barrier, under 6 kcal/mol. As previously indicated, $NH_2(1^2A_1)$ corresponds to the D_1 excited state. On this surface two critical points could be optimized: (i) a first order saddle point, [Figure 9.6 (b)], and (ii) an D_1/D_0 linear conical intersection [Figure 9.6 (c)]. Since the saddle point leads to the D_1/D_0 conical intersection, the internal conversion $NH_2(1^2A_1) \rightarrow NH_2(1^2B_1)$ will be very likely to occur.

On the other hand, if the region of the S_2/S_1 conical intersection ($Ci2$), [Figure 9.2 (f)] is populated, ultrafast decay would imply that the resulting momentum depends on the GD and NAC vectors associated to $Ci2$. According to this, nitramide may reach $Ci1$, an S_1/S_0 conical intersection, [Figure 9.2 (e)], or dissociate adiabatically into $NH_2(1^2B_1) + NO_2(1^2B_2)$. Finally, after nonradiative decay to S_0, adiabatic dissociation is energetically allowed yielding: $NH_2(1^2B_1) + NO_2(1^2A_1)$.

To summarize, at experimental wavelength (193 nm), both S_3 and S_4 can be excited. Nevertheless, the subsequent reactions yield totally different photoproducts:

- Excitation to S_4 implies nonadiabatic dissociation into $NH_2(1^2B_1)$ +

MENÚ SALIR

$NO_2(1^2A_1)$.

- Excitation to S_3 yields: $NH_2(1^2B_1)$, $NO_2(1^2A_1)$, $NO_2(1^2B_2)$, $NO_2(1^2B_1)$, $NO(X^2\Pi)$ y $O(^3P)$.

5.5.4. Photochemistry on Triplet Surfaces

All critical points on the lowest triplet energy surfaces are displayed in Figure 9.8, and their energies are collected in Table 9.3.

According to the proposed mechanism, the influence of triplet surfaces depends on the possibility of intersystem crossing. A rigurous treatment of such process would require dynamical calculations in order to determine whether the molecule may sample a region in the surroundings of the crossing. However, in this study, we will content with a qualitative description. Figure 9.9 presents the potential energy curves corresponding to the linear interpolations between the Franck-Condon point and the intersystem crossings: (a) $Isc1$; (b) $Isc2$; (c) $Isc3$.

The influence of $Isc2$ e $Isc3$ can be discarded. Both crossings coexist with two conical intersections, $Ci1$ y $Ci2$, and internal conversion process is much faster than intersystem crossing. On the other hand, sampling of the $Isc1$ region can be achieved after nonradiative crossing to S_0. From Figure 9.9 (a), it is clear that nuclear velocities approach zero since it corresponds to the neighbourhood of a classical turning point, moreover spin-orbit coupling constants present a maximum at that point. Consequently, the intersystem crossing is very likely to occur. As the energy difference between $M1$ and $Isc1$ is up to 73.3 kcal/mol, it is concluded that, although very probable, Isc1 will only be crossed by energetic molecules coming from excited states after internal conversion. Thus, if nitramide decomposes in T_1 two sources of $NO_2(1^2B_2)$ are expected: S_1 and T_1.

5.5.5. Isomerization into NH_2ONO

This section is devoted to the study of the isomerization $NH_2NO_2 \rightarrow NH_2ONO$. The relevance of this reaction derives from the fact that a conical intersection is shown to be responsible for a distortion of the ground state potential energy surface so that this reaction proceeds through a two-step process. All the relevant geometries have been obtained: (i) at the CASSCF level by computation of analytical gradients, and (ii) at the CASPT2 level by computation of numerical gradients. The harmonic frequency analysis has been performed by diagonalization of the CASSCF Hessian matrix. In Table 9.5, the geometrical parameters of nitramide at the CASSCF and CASPT2 levels are compared. The moderate variation of the internuclear distances from CASSCF to CASPT2 is noticeable. On the other hand, valence and dihedral angles remain almost unaltered. With respect to methylnitrite, we will consider the *trans-trans* isomer, [Figure 9.10 (b)], since it is the first one to be formed.

Figure 9.11 displays the potential energy curves corresponding to homolytic dissociations of $NH_2NO_2 \rightarrow NH_2 + NO_2$, at various levels of calculation: (i) CASPT2/ANO-L(I), (ii) B3LYP/6-31G*, and (iii) B3LYP/cc-pVTZ, and

MENÚ SALIR

the energy curves for the dissociation $NH_2ONO \rightarrow NH_2O + NO$ at the MS-CASPT2/ANO-L(I) level. It is remarkable, the incorrect behaviour of the B3LYP functional in describing the process. At the dissociation limit, B3LYP energy is more than 50 kcal/mol over CASPT2 one. On the other hand, the dissociation $NH_2ONO \rightarrow NH_2O + NO$ is barrierless and, as it can be observed, the double degenerated nature of the $NO(X^2\Pi)$ fragment implies that the two lowest states must be considered at the dissociation limit.

Isomerization from nitromethane to methylnitrite is a concerted process with an energy barrier of 68 kcal/mol over nitromethane equilibrium geometry. However, the analogous process in nitramide is not so simple. The corresponding transition state has been located at several levels of calculation: (i) Restricted Hartree-Fock, (ii) MP2, and (iii) B3LYP. As an example, the B3LYP IRC is shown in Figure 9.12. The corresponding sets of parameters are collected in Table 9.7.

On the contrary, such transition state could not be optimized by means of multiconfigurational levels, CASSCF or CASPT2. Instead, a conical intersection, Ci_{isom} [Figure 9.10 (c)], was located. The GD and NAC vectors point towards NH_2ONO and $NH_2 + NO_2$, respectively. Moreover, a transition state, Ts_{reasoc}, [Figure 9.10 (d)], is localized in the region of Ci_{isom}. It corresponds to the bimolecular association $NH_2 + NO_2 \rightarrow NH_2ONO$, as demosntrated by an IRC calculation, [Figure 9.13]. In the inset, a CASPT2 interpolation on the IRC points shows that inclusion of dynamical correlation preserves this minimum energy path.

In order to clarify this discrepancy between mono- and multiconfigurational methods, the CASSCF/ANO-L(II) Reduced Dimensionality potential energy surfaces have been computed for the isomerization process for the two lowest singlet states, S_1 y S_0. The generator vectors have been obtained from:

$$\mathbf{R_1} = \mathbf{R}(NH_2ONO) - \mathbf{R}(NH_2NO_2)$$
$$\mathbf{R_2} = \mathbf{R}(Ci_{isom}) - \mathbf{R}(NH_2NO_2)$$

The result is displayed in Figure 9.14. It can be observed that with this selection of points, the asymptotic limit arises naturally. The main feature of this surface is the presence of a conical intersection which distorts the lowest sheet so that, the minimum energy path is destroyed. On the other hand, Ts_{reasoc}, although not explicitely included, can be inferred in the region of Ci_{isom}.

Monoconfigurational methods give rise to a completely different picture. Figure 9.15 represents the B3LYP/aug-cc-pVDZ surfaces built from the same generator vectors, $\mathbf{R_1}$ and $\mathbf{R_2}$. As it is observed, the absence of the conical intersection implies the creation of an artificial transition state for the isomerization reaction. Several facts suggest that the monoconfigurational description is wrong:

- The weight of the HF configuration on the CASSCF wavefunction at the conical intersection region amounts approximately a 50 %.
- DFT based methods provide an artificial increase of energy for the dissociation limit.

MENÚ SALIR

- Obviously, monoconfigurational methods cannot describe the upper state. Hence, they cannot describe the conical intersection.

For the sake of comparison, an equivalent potential energy surface has been built for nitromethane. In this case, the generator vectors are:

$$\mathbf{R_1} = \mathbf{R}(CH_3ONO) - \mathbf{R}(CH_3NO_2)$$
$$\mathbf{R_2} = \mathbf{R}(Ts_{NMisom}) - \mathbf{R}(CH_3NO_2)$$

The resulting surfaces CASSCF/ANO-L(II) are presented in Figure 9.16. Its main feature is the fact that such surfaces do not approach each other in this region.

To finalize, we have checked that the inclusion of dynamic correlation effects does not alter the proposed CASSCF picture. For such reason, we have performed single point CASPT2 calculations on Ci_{isom} obtaining an energy difference lower than 1 kcal/mol between S_0 and S_1. In addition to this, a linear interpolation in internal coordinates has been performed between nitramide minimum and Ci_{isom}, the result is presented in Figure 9.17.

5.6. Nitrosamine

Although been described in literature more than a hundred years ago [200], nitrosamines have not deserved much attention until the mid-fifties of the last century, when Magee and Barnes reported their carcinogenic activity [201]. Since then, this family of compounds has attracted much interest [202]. Nitrosamines have been found in tobacco smoke, [203], food [204], and even drinking water [205]. At this respect, Lee *et al.* [206] have recently described a concentration dependent mechanism for the photolysis of N-nitrosodimethylamine (NDMA) in water. Despite this, authors recognize that the mechanism through which NDMA decomposes into dimethylamine and nitric oxide is still not understood. As already mentioned, nitrosocompounds are products in the photolysis of nitrocompounds, that is, nitrosamine is produced in the decomposition of nitramide, in agreement with experiments [207].

The high unstability of nitrosamine has prevented its isolation and characterization. However, it could be detected in low temperature experiments [208, 209]. As a consequence, most of the experimental work we will cite, is referred to: (i) amidogen (NH_2) or dialkylamine (R_2N) radical association with nitric oxide (NO), or (ii) thermal or photochemical reactivity of larger molecules, such as N-nitrosopiperidine or N-nitrosodimetilamine. Due to its biological relevance and similar structure, the latter will be chosen as a suitable model to which compare our calculations.

From the chemical point of view, nitrosamines present an electronic donor group (NR_2) directly attached to an acceptor electronic group (NO) [207, 210]. On the other hand, nitrosamines are intermediate compounds in the radical association $R_2N + NO$, of relevance in the elimination of nitrogen oxides with ammonia, the $DeNO_x$ process [175, 211]. Inversely, they can be understood as

MENÚ SALIR

a source of radicals [181, 212].

Theoretical studies have also supported this central role of nitrosamine as an intermediate in the $NH_2 + NO$ reaction [213–215]. The characterization of the ground state potential energy surface has been performed at the CASSCF level [213], and at the B3LYP level [215]. Both descriptions are very similar: combination of $NH_2 + NO$, yielding intermediate NH_2NO, is followed by a 1,3-H migration generating *cis*-hidroxyldiimide (c-$NHNOH$) which isomerizes to *trans*-hidroxyldiimide (t-$NHNOH$).

The UV absorption spectrum of NDMA consists of two bands, a weak one centered around 27500 cm^{-1} (3.41 eV), with an oscillator strength of 0.009 a.u. and a stronger one at 44000 cm^{-1} (5.46 eV) with an oscillator strength of 0.12 a.u. The former, which exhibits a vibrational progression, has been assigned to an $n \rightarrow \pi^*$ transition, and the latter to an $\pi \rightarrow \pi^*$ one. In addition to this, Chow and coworkers [216] reported the possibility of $S_0 \rightarrow T_1$ transition at 453 nm (2.74 eV) in concentrated NDMA methylcyclohexane solutions. Moreover, they showed that NDMA does not exhibit any luminiscence after excitation at the wavelengths of its UV spectrum.

NDMA photodecomposition was studied by Geiger y Huber [212]. Their main results, after irradiation of NDMA at 363.5 nm (3.41 eV) y 248.1 nm (5.00 eV) can be summarized as follows:

- Irradiation at the longest wavelength ($S_0 \rightarrow S_1$) implies generation of $(CH_3)_2N$ and NO with a quantum yield of unity.

- The lifetime of dimethylamine radical, generated on S_1, is very long ($t >$ 0.5 s). This fact allows an effective recombination $(CH_3)_2N + NO$, and thus absence of global process.

- On irradiation at the shortest wavelength, N-N bond scission leads to generation of a wide manifold of products, namely: CH_2NCH_3, CH_2NOH, $(CH_2NCH_3)_3$, N_2O, NO, H_2 y N_2.

The photochemistry of NDMA has also been studied computationally. Tomasi *et al.* [217] by means of SCF-CI calculations estimated the ground state dissociation energy in 47.7 kcal/mol (2.07 eV). The calculated vertical transitions were 62.1 kcal/mol (2.69 eV), for the $S_0 \rightarrow T_1$ transition, and 81.1 kcal/mol (3.52 eV), for the $S_0 \rightarrow S_1$. Additionally, they demonstrated that on S_1 the only stationary point is a transition state with a pyramidalized conformation from which no exit barrier for decomposition exists. This results has also been confirmed by means of classical trajectories on *ab initio* potential energy surfaces [218].

On the other hand, Lavi *et al.* analyzed the vectorial properties of NO generated in the two first singlet excited states [219]. These authors observed that fragmentation was fast on both surfaces, and that the molecule possesses some planarity in both cases. They assigned S_1 as A'' and S_2 as A'.

5.6.1. Computational Details

In this study, we have made extensive use of the ANO-L basis set with the contraction scheme N,O[$4s3p2d1f$] / H[$3s2p1d$]. The choice of the active space is straightforward after nitramide, thus 14 electrons are distributed among 10 orbitals, [Figure 10.1]. Nevertheless, the study of the tautomerizations requires additional orbitals σ_{NH} and σ^*_{NH} resulting in a CAS(16,12) wavefunction.

Geometrical optimizations have been performed at the CASSCF level. All stationary points have been characterized by means of their harmonic vibrational frequencies. Non stationary points have been analyzed by projection of the corresponding Hessian, as previously described. The energies of all critical points have been recomputed at the CASPT2 level. Additionally, Minimum Energy Path (MEP) calculations have been performed at the SA-CASSCF level.

5.6.2. Vertical Transitions

Nitrosamide equilibrium geometry is C_1, [Figure 10.2 (a)], in agreement with experimental results [209]. However, for the sake of convenience, the C_s notation will be adopted to label electronic states.

MS-CASPT2 vertical energies for the lowest singlet and triplet states are collected in Table 10.1. Accordingly, nitrosamine exhibits three electronic transitions: (i) a weak one at 2.98 eV (68.7 kcal/mol) with an oscillator strength of 0.002 and an $np_O \rightarrow \pi^*_{NO}$ character, (ii) a strong one centered at 5.86 eV (131.5 kcal/mol) with an oscillator strength of 0.14 and an $np_N \rightarrow \pi^*_{NO}$ character, and (iii) a weak band at 7.41 eV (170.9 kcal/mol) with an oscillator strength of 0.0006, assigned to an $(np_O)^0 \rightarrow (\pi^*_{NO})^2$ excitation. First triplet state ($1^3A''$) occurs at 2.18 eV (50.3 kcal/mol) and is assigned to an $np_O \rightarrow \pi^*_{NO}$ transition.

5.6.3. Photodissociation into $NH_2 + NO$

The critical points on S_0, S_1 and S_2 relevant to the N-N bond breaking are represented in Figure 10.2. Their character and energies are collected in Table 10.2. The geometries of the photoproducts are displayed in Figure 10.3. With respect to the electronic state of the adiabatic dissociation fragments, the main feature is the double degenerated nature of the NO ground state, ($X^2\Pi$). As previously discussed, S_0 and S_1, and S_2 and S_3, converge in the limit of dissociation. This is visualized in the linear interpolations, [Figures 10.4 (a) y (b)]. The corresponding adiabatic products are: $NH_2(1^2B_1) + NO(X^2\Pi)$, for S_0 and S_1, and $NH_2(1^2A_1) + NO(X^2\Pi)$, for S_2 and S_3. Hence, electronic excitation occurs on amidogen fragment (NH_2).

At this respect, the $NH_2(1^2A_1)$ state possesses a dissociative character. As a consequence, deactivation $NH_2(1^2A_1) \rightarrow NH_2(1^2B_1)$ is very likely to occur. Figure 10.4 (c) represents the linear interpolation between the Franck-Condon point and $NH_2(1^2A_1/1^2B_1) + NO(X^2\Pi)$. As a result of the NO doubly degenerated ground state and the D_1/D_0 conical intersection, the first four singlet

MENÚ SALIR

states converge into one surface at the dissociation limit. This fact illustrates two properties related to the methodology: (i) it is justified the use of a CASSCF conical intersection geometry in a subsequent MS-CASPT2 treatment, and (ii) this constitutes an example of the size-consistency of these methods. All this previous information allow us to establish a mechanism for the homolytic dissociation of nitrosamine into $NH_2 + NO$.

According to the vertical transition calculations (Table 10.1), excitation at S_3 (f=0.0006) is possible. On this surface, the only critical points localized are two S_3/S_2 conical intersections, $Ci3$ and $Ci4$, [Figures 10.2 (m) y (n)]. Therefore, excitation at this level implies nonradiative deactivation to S_2. In order to determine the reaction path on S_2 after the internal conversion, a MEP calculation has been performed starting at the conical intersections geometry. It is observed that a minimum energy path connects both crossings to the minimum $M2$ (S_2), [Figure 10.2 (h)]. At this region, an internal vibrational energy redistribution process can take place, and thus the molecule can sample different regions on S_2 surface. We will outline them in the following paragraphs.

The Franck-Condon point on S_2 occurs at 5.86 eV (135.1 kcal/mol). A MEP calculation in the direction of its imaginary mode reveals that it is connected through a barrierless path to a planar S_2/S_1 conical intersection, $Ci2$ [Figure 10.2 (k)]. This C_s point presents a large N-N internuclear distance (2.203 Å) in agreement with the predictions of Lavi *et al.* [219]. Its occurrence can be visualized both by means of the MEP calculations [Figure 10.5 (c)], and in the linear interpolations corresponding to homolytic dissociation, [Figure 10.4 (a)]. Both, GD and NAC vectors lead to dissociation, thus $Ci2$ possesses a dissociative character. As a consequence, the most probable route after excitation at S_2 is the nonradiative deactivation through $Ci2$ followed by homolytic dissociation into $NH_2(1^2B_1) + NO(X^2\Pi)$.

Another point of interest on S_2, is the minimum $M3$, [Figure 10.2 (i)], with a stretched N-O internuclear distance (d_{NO} = 1.781 Å). This feature suggests the possibility of atomic oxygen extrusion to yield diazanilidene (NH_2N). Since electronic ground state (1^1A_1) of diazanilidene corresponds to a closed-shell C_{2v} molecule, and atomic oxygen ground state is triplet (^3P), the multiplicity of the lowest energy state of the supermolecule $NH_2N + O$ is triplet. Since $M3$ lies on a singlet surface, an intersystem crossing must exist. This point $Isc1$ (T_3/S_2) is located at an internuclear distance d_{NO} = 1.826 Å, [Figure 10.2 (o)]. On the other hand, adiabatic oxygen extrusion is energetically allowed and yields $NH_2N(1^3A_2)$, [Figure 10.3 (f)], and $O(^3P)$. The corresponing energy profiles are displayed in Figure 10.4 (d).

Despite this considerations, IRC calculations starting at the first order saddle point $Sd6$, [Figure 10.2 (j)], indicate that $M3$ is connected to an S_2/S_1 conical intersection, $Ci2b$, [Figure 10.2 (l)], as illustrated in Figure 10.5(d). That is, the major channel from $M3$ is nonradiative deactivation through $Ci2b$, instead of oxygen extrusion.

Summarizing, if nitrosamine molecule is excited to S_3, the only possibility is internal conversion to S_2 and population of the minimum $M2$ region where

MENÚ SALIR

several paths are available:

$$NH_2NO(M2) \rightarrow NH_2NO(M3) \rightarrow Sd6 \rightarrow Ci2b \rightarrow NH_2(1^2B_1) + NO$$
$$NH_2NO(M2) \rightarrow NH_2(1^2A_1) + NO \overset{CI}{\rightarrow} NH_2(1^2B_1) + NO$$
$$NH_2NO(M2) \rightarrow NH_2NO(M3) \rightarrow NH_2N(1^3A_2) + O(^3P)$$

On the other hand, if the starting point is the Franck-Condon point on S_2, the main reaction channel is the non-radiative deactivation to yield the fragments in their electronic ground state:

$$NH_2NO(S_2) \rightarrow Ci2 \rightarrow NH_2(1^2B_1) + NO(X^2\Pi)$$

The first singlet excited state is reached after excitation at 2.98 eV (68.7 kcal/mol). In this surface, three first order saddle points have been located, namely: $Sd3$ [Figure 10.2 (d)], $Sd4$, [Figure 10.2 (e)], and $Sd5$, [Figure 10.2 (f)]. Since $Sd3$ occurs at higher energy than the Franck-Condon point, it will not be taking into account. $Sd4$ (67.9 kcal/mol) imaginary mode leads to $Sd5$ (63.0 kcal/mol) which constitutes the transition state for the dissociation on this surface. The corresponding energy curve is presented in Figure 10.4 (b). The geometry of $Sd5$ is in agreement with previous works [218]. Then, the only possibility on S_1 is adiabatic dissociation:

$$NH_2NO(S_1) \rightarrow Sd5 \rightarrow NH_2(1^2B_1) + NO$$

5.6.4. Homolytic dissociation and tautomerizations on ground electronic state

Prior to the discussion of the homolytic dissociation and tautomerizations on ground electronic state, it must be stressed that the previous results do not provide any unimolecular mechanism for nitrosamine to decay into ground state. However, according to the experiments of Geiger *et al.* [212] on NDMA, after dissociation on S_1, dimethylamine fragment exhibits a long life-time which permits reassociation, and hence, sampling of the ground state potential energy surface. The geometries of the relevant critical points in the tautomerizations into hydroxyldiimide ($NHNOH$) and diimide-N-oxide ($NHNHO$) are represented in Figure 10.6. Their energies are collected in Table 10.3.

The energy profile for the breaking of the N-N bond on S_0 is analogous to that of nitrosomethane, it does not exhibit any exit barrier, [Figure 10.4 (a)]. The energy difference between products and reagents amounts to 48.4 kcal/mol. However, 1,3-H migration leading to *cis*-hidroxyldiimide, $M4$ [Figure 10.6 (a)], is favoured due to its lower energy barrier (31.1 kcal/mol). On the other hand, isomerization to diimide-N-oxide, $M6$ [Figure 10.6 (e)], is a more energetic process. The corresponding transition state occurs at 59.1 kcal/mol over $M1$, and consequently this process will not be competitive. Figure 10.7 summarizes the previous information, the CASPT2 energy profiles for the aforementioned reactions are presented, namely: (i) homolytic dissociation, (ii) isomerization to *cis*-hidroxyldiimide, and (iii) isomerization to diimide-N-oxide. It must be stressed that the active space includes in this case the corresponding σ_{NH} and its virtual, resulting a CAS(16,12) wavefunction.

Several reasons indicate that the excited states of the tautomers do not play any relevant role in the photochemistry of nitrosamine: (i) vertical transitions of tautomers at S_1 occur ≈ 1 eV over those of nitrosamine, (ii) the major process after electronic excitation of nitrosamine is the N-N bond scission. Therefore, tautomerization on excited surfaces is not probable.

5.6.5. Triplet Surfaces

Geometries and energies of the relevant critical points on T_1 are presented in Figure 10.8 and Table 10.4, respectively. Figure 10.9 presents the interpolations between the Franck-Condon points and the intersystem crossings.

As observed, the relative low energy of $Isc2$ (45.4 kcal/mol), together with the relatively large values of the spin-orbit coupling constants along the path (between 65 cm^{-1} and 80 cm^{-1}), may suggest this crossing competing with homolytic dissociation or hydroxyldiimide tautomerization. However, without dynamic calculations is not possible to affirm this. On the other hand, the influence of $Isc3$ can be neglected due to its high relative energy and the low values of the spin-orbit coupling constants.

In addition to this, dissociation on T_1 is very likely to occur, as shown by the MS-CASPT2 energy profiles for the homolytic dissociation into $NH_2 + NO$ from: (i) $M8$, [Figure 10.10 (a)], and $M9$ [Figure 10.10 (b)]. In both cases, the barriers are less than 7 kcal/mol (upper limit). The NH_2ON isomer ($M10$) does not seem to be relevant in the chemistry of nitrosamine for several reasons: (i) the low energy states of NH_2ON are purely dissociative, as shown in Figures 10.10 (c) y (d); (ii) direct isomerization is hindered by its high energy and the presence of an intersystem crossing $Isc3$, as displayed in Figure 10.9 (b); (iii) isomerization on T_1 is not probable since the most likely process on this surface is the homolytic dissociation.

5.7. N-Nitrosodimethylamine

N-Nitrosodimethylamine (NDMA) is a relevant compound from the toxicological point of view [221] and a powerful carcinogenic agent [222, 223]. Many studies have been performed to determine its occurrence in different matrices such as: food, tobacco smoke and drinking water [203–205]. In particular, photolytic degradation has been demonstrated to be an effective method of NDMA removal in water [206].

Thermally, the major reaction is the N-N bond scission to yield dimethylamine radical (DMA) and nitric oxide [182]. Nigenda *et al.*, by means of Pulsed Laser Pyrolysis (870-900 K), determined that decomposition of NDMA leads to the irreversible formation of the imine (CH_3NCH_2), from DMA after H extrusion.

The UV absorption spectrum of NDMA was obtained by Geiger *et al.* [212]. As discussed previously, it consists of two bands: (i) a weak one at 363.5 nm displaying vibrational structure and an oscillator strength of 0.009 a.u., and

(ii) a strong unstructured band at 227 nm with an oscillator strength of 0.12 a.u. These authors also studied the reactivity of NDMA after excitation at the wavelengths of its UV spectrum. By means of isotopic exchange with ^{15}NO, excitation at S_1 (363.5 nm) was shown to yield dissociation of NDMA into DMA an NO with a quantum yield of unity. It was observed the radical association to reform NDMA, suggesting a long-lived DMA radical. On the contrary, excitation at S_2 (248.1 nm) gives rise to a wide manifold of DMA derivatives following two primary processes:

$$(CH_3)_2N \rightarrow CH_2NH_3 + H$$
$$(CH_3)_2N \rightarrow CH_2NH + CH_3$$

however, formation of CH_2NH could not be ascertained.

Dubs *et al.* studied dissociation products of NDMA decomposition at 363.5 nm by means of LIF experiments [224]. Their results can be summarized as follows: (i) after dissociation NO fragment preserves 18.4 kcal/mol, 44.5 % of the available energy, while DMA preserves 23.0 kcal/mol, (ii) experimental evidences are consistent with a fast dissociation process, but slower than a vibrational period, and (iii) dissociation occurs through a planar structure. Lavi *et al.* studied the directional properties of the photoproducts after excitation at S_1 y S_2 [219, 225]. Their results are in contradiciton to those of Dubs *et al.* [224] They found that dissociation after 363.5 nm takes place through a non-planar structure. Additionally, dissociation after irradiation at 250 nm is faster and is produced through a planar geometry. These authors asigned A'' and A' character to S_1 and S_2, respectively. Computational studies support the results by Lavi *et al.* [219], Persico *et al.* [218] by means of dynamic trajectories calculations on S_1 *ab initio* potential energy surface determined that NDMA adopts a *quasi* pyramidalized geometry without exit barrier for the dissociation reaction.

With respect to the first triplet state, Chow and coworkers [216] reported the possibility of direct $S_0 \rightarrow T_1$ excitation at 453 nm (2.74 eV). The corresponding band was shown to blue-shift as the solvent polarity was increased. Additionally, after excitation of NDMA in EPA glass at 77 K, phosphorescence emission was recorded at 550 nm (52 kcal/mol).

5.7.1. Computational Details

The study of NDMA reactivity has been performed in a similar way than that of nitrosamine. The active space is analogous: CAS(14,10), [Figure 11.1], and the study of the tautomerizations requires an enlargement of the active space to CAS(16,12), by inclusion of the corresponding σ_{CH} and its virtual. In order to accelerate calculations, all of the geometrical optimizations have been performed at the CASSCF/6-31G* level, and all the energies have been recomputed at the CASPT2/ANO-L level, with the contraction scheme C, N, O [3s2p1d]/ H [2s1p]. Moreover, the characterization of all the stationary points have been performed by means of the CASSCF/6-31G* harmonic vibration frequencies. On the other hand, in the characterization of the vibrational modes at the Franck-Condon points, the ANO-L basis sets has been used.

MENÚ SALIR

With respect to DMA chemistry, the active space must be flexible enough to describe its reactions, (eqs. 5.2 and 5.2). Thus the following valence orbitals have been included: σ_{CN}, in-plane σ_{CH}, np_N, $n\sigma_N$, and the corresponding virtuals. Additionally, the active space for the DMA fragments has been obtained by progressive reduction from the parent DMA active space.

5.7.2. Ground State Geometry and Vertical Transitions

NDMA equilibrium geometry has been studied by means of different levels of theory. The geometrical parameters have been collected in Table 11.1. As observed, the more correlated methods (DFT and CASPT2) provide a planar C_2NNO framework. On the contrary, CASSCF calculations predict a slight deviation from planarity. In order to test the geometries obtained by means of multiconfigurational levels, vertical transitions have been performed, [Table 11.2]. As derived from these values, differences in terms of relative energies or oscillator strengths are not very significant. Consequently, the use of a CASSCF/6-31G* geometry is justified.

Following the results by Chow and coworkers [216], the blue-shift of the singlet-triplet transition has been reproduced by means of PCM calculations. Table 11.3 collects the results.

5.7.3. NDMA dissociation on S_1 and S_2 surfaces

Figure 11.2 displays the relevant critical points, and Table 11.4 collects the MS-CASPT2 energies of these points.

The homolytic dissociation on ground state has been studied by means of a C_1 linear interpolation between $M1$ and the corresponding adiabatic products: $(CH_3)_2N(1^2A_1)+NO(X^2\Pi)$, [Figure 11.3 (a)]. As it is common to nitrosamine, no exit barrier is present, the energy difference between products and reagents being 48.6 kcal/mol.

Franck-Condon point on S_1 occurs at 75.9 kcal/mol (3.29 eV). This surface possesses a dissociative character, the transition state for N-N bond breaking ($Sd1$) is in agreement with the experimental data by Lavi *et al.* [225] and the theoretical results on NH_2NO. Figure 11.3 (b) presents the C_1 energy profiles for dissociation on S_1.

On the other hand, the reactivity on S_2 is governed by the occurrence of an S_2/S_1 planar conical intersection, $Ci1$, [Figure 11.3 (c)]. Its main feature is the stretched N-N internuclear distance of 2.206 Å, and the fact that both GD and NAC vectors point towards dissociation. Hence, this is a dissociative conical intersection. This critical point is illustrated by means of: (i) a C_s linear interpolation between the Franck-Condon point (optimized as C_2) and $Ci1$, [Figure 11.3 (c)]; (ii) a MEP SA-CASSCF/ANO-L calculation starting at the Franck-Condon point on S_2 along the direction of its higher frequency imaginary mode, [Figure 11.4 (a)]. It is remarkable that both paths are barrierless, and agree nicely with the experimental results of Dubs *et al.* [224]. Therefore, the

MENÚ SALIR

major channel after excitation at S_2 is nonradiative crossing to S_1 followed by homolytic dissociation into: $(CH_3)_2N(1^2B_1) + NO(X^2\Pi)$. Consequently, the same major photoproducts are obtained after excitation at S_1 or S_2. Minor channels will be addressed in the next paragraphs.

Adiabatically, S_2 surface correlates with DMA (1^2A_1). The only critical point on this first excited doublet state of DMA radical is an D_1/D_0 $(1^2A_1/1^2B_1)$ conical intersection, in a similar way to $NH_2(1^2A_1)$. Hence, internal conversion to D_1 (1^2B_1) is very like to occur and thus, the photoproducts are generated in their ground electronic state: $(CH_3)_2N(1^2B_1) + NO(X^2\Pi)$.

In addition, other stationary points coexist on S_2: two minima, $M2$ y $M3$, [Figures 11.2 (d) and (e)], and a first order saddle point $Sd2$, [Figure 11.2 (f)]. Adiabatic dissociation from $M2$ to $(CH_3)_2N(D_1/D_0) + NO(X^2\Pi)$, studied by means of a linear interpolation, [Figure 11.3 (d)], yields an energy barrier (upper limit) of 13.4 kcal/mol, thus it is energetically allowed. With respect to $M3$, it has been found to be connected to an S_2/S_1 conical intersection, $Ci1b$, through $Sd2$, as shown by a MEP calculation, [Figure 11.4 (b)].

5.7.4. DMA radical chemistry

Upon irradiation at 363.5 nm, NDMA dissociates into DMA and NO with a quantum yield of unity, a reassociation of the products to regenerate NDMA being followed. Hence, no global process is observed. On the other hand, if NDMA is irradiated at 248.1 nm, a wide variety of products are generated [212]. The proposed mechanisms for NDMA photodecomposition indicate that, independently of the excitation wavelength, the same photoproducts are formed. As a consequence, topological information is clearly insufficient to explain this differential behaviour. Therefore, dynamical results must be analyzed, in particular we will refer to the experimental work of Dubs *et al.* [224]. Figure 11.5 presents the geometries of all the critical points of DMA and its decomposition products on ground state (1^2B_1) and first doublet excited state (1^2A_1). The relative energies are collected in Table 11.5.

At the experimental wavelengths, DMA can be formed in two electronic states, ground state 1^2B_1 and first excited doublet state 1^2A_1. The minimum energy point on this latter surface is an D_1/D_0 conical intersection (Ci_{DMA}) at 40.2 kcal/mol over M_{DMA}. Both points are connected, either on D_1 or on D_0 through a barrierless path, as shown in Figure 11.6 (a). Consequently, the major process on D_1 is non radiative decay to D_0.

In agreement to experimental results [212], two routes have been identified on $D_0(1^2B_1)$:

(i) H abstraction: a one-step reaction with a transition state (Ts_H) at 41.3 kcal/mol above M_{DMA}, [Figure 11.6 (b)].

(ii) CH_3 extrusion: a two-step process: (1) initial 1,2-H migration to generate the intermediate CH_3NHCH_2 through $Ts_{1,2H}$ (44.0 kcal/mol), and (2) CH_3 extrusion through Ts_{CH3} (31.5 kcal/mol) to yield $CH_2NH + CH_3$, [Figura 11.6 (c)].

The precedent data indicate that H abstraction is favoured against methyl radical extrusion.

In accordance to the experimental energy distributions [224], after dissociation of NDMA at 363.5 nm, the total available energy of DMA radical is 23.0 kcal/mol, that is, ∼20 kcal/mol under $Ts_{1,2H}$ or ∼11 kcal/mol under Ts_{CH3}. This result is in total agreement with the observed long lifetime of DMA radical and subsequent reassociation. On the contrary, if dissociation is started on S_2, the available energy of the fragments is 46 kcal/mol over that of S_1. This fact clearly indicates that DMA is formed with an energy distribution such that H abstraction and CH_3 extrusion are energetically allowed processes.

5.7.5. Phosphorescence and T_1 chemistry

The geometries and energies of all the critical points on T_1 are presented in Figure 11.7 and Table 11.6.

The phosphorescence emission band recorded by Chow and coworkers [216], corresponds to the superposition of two close bands, at 530 nm (54 kcal/mol) and 560 nm (51 kcal/mol). On this surface, two minima have been found, $M4$ at 51.3 kcal/mol ,over $M1$, and $M5$ at 49.8 kcal/mol, over $M1$ (ZPE included). In both cases, the spin-orbit coupling constants are relatively high, 72.8 cm^{-1} and 73.4 cm^{-1}, respectively. These data indicate that these minima are responsible for the phosphorescence emission: (i) their energies agree with the experimental band centres; (ii) thus the energy difference between these two points agrees with that of the overlapped bands, and (iii) they present high spin-orbit coupling constants.

With respect to the reactiviy on this surface, the transition state for the homolytic dissociation ($Sd3$) occurs at 3.1 kcal/mol over $M5$. Hence, after $S_0 \rightarrow T_1$ excitation, adiabatic excitation is very probable. Figures 11.8 (a) and (b), present the linear interpolations corresponding to the major paths on T_1. Additionally, the decomposition reactions of the nitrene isomer $M6$ have been studied. Singlet surfaces on this region are dissociative, [Figure 11.8 (c)]. On the other hand, dissociation on T_1 is a very low energy process. The energy barrier ($Sd4$) is 1.2 (7.2) kcal/mol at the CASSCF(CASPT2) level, over $M6$, [Figure 11.8 (d)].

5.7.6. NDMA Tautomerizations

In Figure 11.9 the geometries and energies of all the stationary points, related to NDMA tautomerizations are presented. This Figure summarizes the reaction channels and indicate the energetically forbidden ones.

As observed, the relative energies of the transition states Ts_{OH} (36.9 kcal/mol) and Ts_{NHO} (65.4 kcal/mol) indicate that H migration to the nitroso N atom is not a favoured process, on the contrary H migration to the nitroso O atom is energetically possible. Additionally, interconversion $M_{OH} \leftrightarrow M_{NHO}$ is a very high energy path, its transition state occurs at 80.7 kcal/mol. Therefore, the

MENÚ SALIR

only energetically accesible tautomer is M_{OH}.

Nevertheless, several facts indicate that its influence can be discarded: (i) the most favourable process is $M_{OH} \rightarrow M1$, with an energy barrier of 10.3 kcal/mol over M_{OH}, (ii) adiabatic decomposition of M_{OH} presents a barrier (upper limit) of 74.5 kcal/mol. Furthermore, heterolytic dissociation to yield triplet NOH is not favoured due to the low values of the spin-orbit coupling constants (4.3 cm^{-1}).

5.8. Conclusions

In this Thesis, we have studied the photochemical reaction mechanisms of nitromethane, nitramide, nitrosamine, and N,N-dimethylnitrosamine by means of quantum chemical methods. The following conclusions have been derived:

1.- The photochemical reaction mechanisms of nitromethane, nitrosomethane, nitramide, nitrosamine, and N,N-nitrosodimethylamine, have been established. The respective potential energy surfaces have been studied in terms of: vertical transition calculations, critical points, in particular surface crossings, adiabatic dissociation products, and the topology of the relevant regions.

2.- A CASPT2//CASSCF based procedure has been used to study the chemistry of these systems. In this context, linear interpolations in internal coordinates have been shown to be very useful tools for visualization of the topology of the potential energy hypersurfaces.

3.- Mono- and multiconfigurational methods have been compared. It is remarkable that monoconfigurational methods fail to describe those regions of the potential energy surfaces where several configurations contribute to the wave function. Additionally, it has been proven that B3LYP functional is unable to describe the homolytic dissociation processes of these molecules. This constitutes the first example of *inverse symmetry breaking* of an heteronuclear bond. On the other hand, CASPT2//CASSCF methodology has been shown to yield results in nice agreement with experiment.

4.- With respect to thermal reactivity, it has been shown that NO_2 or NO extrusion reactions do not present exit barrier.

5.- All the analyzed processes involve valence electronic states. On these surfaces the main paths correspond to homolytic C-N or N-N bond cleavage. A good agreement between calculated Rydberg states energies and experimental values has been obtained.

6.- It has been observed that non adiabatic processes play a major role in the photodecomposition of these molecules. At this respect, it has been demonstrated that the photochemical generation of the nitrosoderivative from the corresponding nitrocompound, involves a conical intersection.

MENÚ SALIR

7.- The occurrence of a conical intersection has been shown to distort the potential energy surfaces in such a way that adiabatic reactions may be prevented. This feature explains why nitromethane isomerization to methylnitrite is a concerted reaction, while the equivalent reaction on nitramide is a two-step process involving dissociation and reassociation of the corresponding radicals.

Capítulo 6

Dióxido de Nitrógeno

6.1. Introducción

Dióxido de nitrógeno (NO_2) es una molécula relevante en la química atmosférica y constituye un buen ejemplo de radical estable de pequeño tamaño [90, 91]. El NO_2 es descompuesto por la luz solar según:

$$NO_2 + h\nu \rightarrow NO + O \tag{6.1}$$

A este proceso sigue la reacción de combinación de oxígeno atómico con oxígeno molecular para dar ozono:

$$O + O_2 \rightarrow O_3 \tag{6.2}$$

lo que constituye la única fuente conocida de ozono troposférico [92].

El espectro electrónico de dióxido de nitrógeno consiste en una compleja serie de bandas que abarcan desde el infrarrojo cercano ($\sim$ 1030 nm) hasta el ultravioleta de vacío ($\sim$ 135 nm). El máximo de absorción se presenta en la región del visible ($\sim$ 400 nm) [16].

En relación con su reactividad fotoquímica, se han estudiado los productos de su descomposición, ec. (6.1), a varias longitudes de onda de excitación. Atkinson y colaboradores analizaron su disociación homolítica en $NO + O$ tras irradiación con luz de longitudes de onda entre 398 nm (3.11 eV) y 244 nm (5.08 eV) [94]. Observaron que, hasta 244 nm, sólo se generan $NO(X^2\Pi)$ y $O(^3P)$, siendo el rendimiento cuántico de $O(^3P)$ aproximadamente igual a la unidad. Asimismo, comprobaron que a 244 nm el canal $NO(X^2\Pi) + O(^1D)$ está permitido energéticamente. Por su parte, Uselman y Lee [95] analizaron la relación $O(^1D)/O(^3P)$ en el proceso de disociación de NO_2 con longitudes de onda comprendidas entre 252 y 214 nm. A 252 nm (4.92 eV), encontraron que dicha relación es cero y aumenta progresivamente hasta alcanzar un máximo de $\sim$ 0.5 a 243 nm (5.10 eV); a frecuencias mayores disminuye y, finalmente, vuelve a alcanzar un máximo ($\sim 0.5 \pm 0.1$) a 214 nm (5.79 eV). De acuerdo con Ritchie y colaboradores [96], en este intervalo de longitudes de onda, el proceso fotodisociativo parece comenzar desde el estado B^2B_1. Mediante irradiación a

157.6 nm (7.86 eV), Taherian y colaboradores [97] determinaron que, a longitudes de onda menores a 170 nm (7.29 eV), la fotodisociación de NO_2 produce $O(^1S)$ con un rendimiento cuántico $< 1\,\%$, así como $O(^1D)$ con un rendimiento cuántico $> 10\,\%$. Por último, Sun y colaboradores [98] obtuvieron un valor de 0.55 para la razón de formación de $O(^1D)/O(^3P)$ a 193 nm (6.42 eV).

El objetivo del presente capítulo es la determinación de los estados de menor energía del NO_2, así como el estado electrónico de los productos de su disociación homolítica en $NO+O$. Dicha información será relevante para el estudio posterior de las reacciones de fotodisociación de los nitro- y nitrosocompuestos que serán analizados: CH_2NO_2, NH_2NO_2, CH_2NO, NH_2NO y $(CH_3)_2NNO$.

6.2. Detalles computacionales

La base electrónica utilizada para estudiar NO_2 ha sido ANO-L con el esquema de contracción C, N, O $[4s3p2d1f]$/ H $[3s2p1d]$. Según lo expuesto en el capítulo 4, el espacio activo necesario para estudiar NO_2 consta de 13 electrones distribuidos entre 10 orbitales, [Figura 6.2]. De este modo, se consigue una función de onda exenta de rotura de simetría [85]. Las geometrías de mínima energía de NO_2 han sido optimizadas con el método CASPT2, por cálculo de gradientes numéricos.

La molécula NO_2 (C_{2v}) ha sido orientada de acuerdo con el convenio estándar propuesto por Mulliken [99]: el eje de simetría (eje z) pasa por el átomo de N y la molécula se encuentra contenida en el plano yz, [Figura 6.1]. De acuerdo con esta orientación, la tabla de carácteres resulta:

Tabla 6.1: Tabla de carácteres del grupo puntual C_{2v}.

C_{2v}	E	$C_2(z)$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$
A_1	1	1	1	1
A_2	1	1	-1	-1
B_1	1	-1	1	-1
B_2	1	-1	-1	1

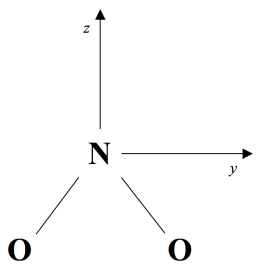


Figura 6.1: Orientación de la molécula de dióxido de nitrógeno.

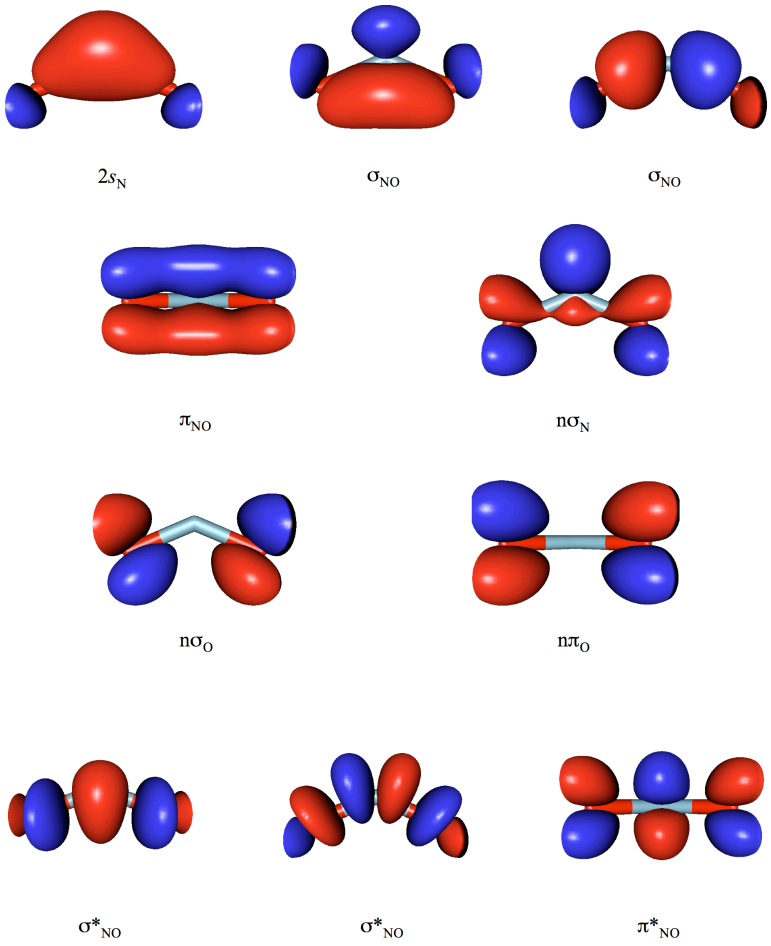


Figura 6.2: Orbitales moleculares de dióxido de nitrógeno incluidos en el espacio activo.

6.3. Transiciones verticales

El cruce entre las superficies 1^2A_1 y 1^2B_2 es bien conocido [82, 91]. Así, para ángulos ONO inferiores a ∼110°, el estado de menor energía es el 1^2B_2, mientras que, para ángulos mayores, el estado fundamental es 1^2A_1 [91]. Por tal motivo, se han optimizado los mínimos correspondientes a ambas superficies mediante CASPT2. Los parámetros correspondientes se recogen en la Tabla 6.2.

Tabla 6.2: Parámetros CASPT2 de los mínimos de NO_2 en las dos superficies dobletes de menor energía.

Estado	$d_{NO}{}^a$	$A_{ONO}{}^b$	E^b
1^2A_1	1.1998	134.46	-204.77580
1^2B_2	1.2646	101.42	-204.72874

[a]Distancia internuclear en Å.
[b]Ángulo de valencia en grados.
[c]Energía absoluta CASPT2 en hartrees. Función de referencia CASSCF(13,10). El tratamiento perturbativo incluye la técnica de *level shifting* imaginario igual a 0.1.

El mínimo 1^2A_1 se toma como geometría de referencia pues es el de menor energía. Las transiciones verticales MS-CASPT2 con funciones de orden cero SA-CASSCF(13,10) promediadas a 9 estados de simetría A' y 9 de simetría A'', [Tabla 6.3]. El motivo de la elección de este número de estados estriba en la necesidad de describir la disociación de NO_2 en NO y O, en sus estados de menor energía: $NO(X^2\Pi)$ y $O(^3P,^1D,^1S)$. Es decir, para cada simetría, A' o A'', tres estados correlacionan adiabáticamente con $O(^3P)$, cinco con $O(^1D)$ y uno con $O(^1S)$, esto es, 9 estados de cada simetría, 18 en total.

De igual modo, se han determinado las energías de los primeros estados Rydberg mediante un cálculo MS-CASPT2 sobre una función SA-CASSCF(13,11) promediada a 10 estados de cada simetría. Este espacio activo se forma a partir del anterior, CAS(13,10), incluyendo una función difusa, [Tabla 6.4].

De los resultados obtenidos se extrae que:

- los estados Rydberg aparecen a energías superiores a 7.72 eV;
- y los estados dobletes de valencia de menor energía son: 1^2A_1 (S_0), 1^2B_1 (S_1), 1^2B_2 (S_2), 1^2A_1 (S_3) y 2^2B_2 (S_4).

Por consiguiente, el NO_2 producido en la fotodescomposición en fase gas de nitrocompuestos a las energías de excitación habituales, 193 nm (6.42 eV), se genera siempre en uno de los estados de valencia anteriores.

6.4. Disociación $NO_2 \rightarrow NO + O$

Para finalizar, se ha realizado la interpolación lineal correspondiente a la disociación homolítica $NO_2(1^2A_1) \rightarrow NO(X^2\Pi) + O$. El vector de interpolación se ha formado a partir de las geometrías del mínimo $NO_2(1^2A_1)$ y la de los fragmentos $NO(X^2\Pi) + O$, con una separación N-O (atómico) de 5.50 Å. A

Tabla 6.3: Transiciones verticales MS-CASPT2 de dióxido de nitrógeno desde el mínimo 1^2A_1.

Estado					
C_s	C_{2v}	Configuración	$\Delta E(eV)^a$	$\Delta E(nm)^a$	f^b
$1^2A'$	1^2A_1	$(n\sigma_N)^1$	0.0	0.0	-
$2^2A'$	1^2B_2	$(n\sigma_O)^1$	3.371	367.8	$0.114{\cdot}10^{-1}$
$3^2A'$	2^2B_2	$(n\sigma_N)^1(n\pi_O)^1(\pi^*_{NO})^1$	5.868	211.3	$0.512{\cdot}10^{-2}$
$4^2A'$	3^2B_2	$(n\sigma_N)^1(n\pi_O)^1(\pi^*_{NO})^1$	7.621	162.7	0.2151
$5^2A'$	2^2A_1	$(\sigma_{NO})^1$	7.916	156.6	$0.265{\cdot}10^{-1}$
$6^2A'$	3^2A_1	$(n\sigma_N)^1(\pi_{NO})^1(\pi^*_{NO})^1$	9.232	134.3	$0.563{\cdot}10^{-3}$
		$(n\sigma_O)^1(n\pi_O)^1(\pi^*_{NO})^1$			
$7^2A'$	4^2B_2	$(n\sigma_O)^1$	9.550	129.8	$0.115{\cdot}10^{-2}$
$8^2A'$	4^2A_1	$(n\sigma_N)^1(\pi_{NO})^1(\pi^*_{NO})^1$	11.362	109.1	$0.257{\cdot}10^{-1}$
		$(n\sigma_O)^1(n\pi_O)^1(\pi^*_{NO})^1$			
$9^2A'$	5^2B_2	$(\sigma_{NO})^1(n\pi_O)^1(\pi^*_{NO})^1$	12.237	101.3	$0.107{\cdot}10^{-3}$
		$(n\sigma_O)^1(\pi_{NO})^1(\pi^*_{NO})^1$			
$1^2A''$	1^2B_1	$(n\sigma_N)^0(\pi^*_{NO})^1$	2.891	428.8	$0.154{\cdot}10^{-2}$
$2^2A''$	1^2A_2	$(n\sigma_N)^2(n\pi_O)^1$	3.843	322.7	0.0
$3^2A''$	2^2A_2	$(n\sigma_O)^1(n\sigma_N)^1(\pi^*_{NO})^1$	5.446	227.7	0.0
$4^2A''$	3^2A_2	$(n\sigma_O)^1(n\sigma_N)^1(\pi^*_{NO})^1$	6.682	185.5	0.0
$5^2A''$	2^2B_1	$(n\sigma_N)^2(\pi_{NO})^1$	8.012	154.8	$0.594{\cdot}10^{-2}$
$6^2A''$	3^2B_1	$(\sigma_{NO})^1(n\sigma_N)^1(\pi^*_{NO})^1$	9.795	126.6	$0.215{\cdot}10^{-2}$
		$(n\sigma_N)^2(\pi^*_{NO})^1$			
$7^2A''$	4^2A_2	$(n\sigma_N)^0(n\pi_O)^1(\pi^*_{NO})^2$	10.059	123.3	0.0
$8^2A''$	4^2B_1	$(\sigma_{NO})^1(n\sigma_N)^1(\pi^*_{NO})^1$	10.241	121.1	$0.356{\cdot}10^{-2}$
$9^2A''$	5^2A_2	$(n\sigma_O)^1(\sigma_{NO})^1(n\sigma_N)^2(\pi^*_{NO})^1$	12.977	95.5	0.0

[a] Diferencias de energía CASPT2 con *level shift* imaginario igual a 0.1. Función de referencia CASSCF(13,10)/ANO-L. Energía CASPT2 de referencia -204.77580 hartrees.
[b] Fuerza del oscilador en unidades atómicas.

Tabla 6.4: Transiciones verticales MS-CASPT2 de dióxido de nitrógeno desde la geometría 1^2A_1 con el espacio activo CAS(13,11).

Estado					
C_s	C_{2v}	Configuración	$\Delta E(eV)$	$\Delta E(nm)$	f
$1^2A'$	1^2A_1	$(n\sigma_N)^1$	0.0	0.0	-
$2^2A'$	1^2B_2	$(n\sigma_O)^1(n\sigma_N)^2$	3.271	379.07	$0.974{\cdot}10^{-2}$
$3^2A'$	2^2B_2	$(n\pi_O)^1(\pi^*_{NO})^1$	5.814	213.2	$0.466{\cdot}10^{-2}$
$4^2A'$	3^2B_2	$(n\pi_O)^1(\pi^*_{NO})^1$	7.498	165.35	0.164
$5^2A'$	2^2A_1	$(n\sigma_N)^0(3s)^1$	7.719	160.6	$0.253{\cdot}10^{-1}$
$6^2A'$	3^2A_1	$(\sigma_{NO})^1(n\sigma_N)^2$ $(n\sigma_N)^0(3s)^1$	8.185	151.47	$0.115{\cdot}10^{-1}$
$7^2A'$	4^2B_2	$(\pi_{NO})^1(\pi^*_{NO})^1$ $(n\pi_O)^1(\pi^*_{NO})^1(n\sigma_O)^1(n\sigma_N)^2$	9.149	135.5	$0.350{\cdot}10^{-3}$
$8^2A'$	4^2A_1	$(n\sigma_O)^1(n\sigma_N)^0(\pi^*_{NO})^2$	9.484	130.7	$0.224{\cdot}10^{-4}$
$9^2A'$	5^2B_2	$(n\sigma_O)^1(3s)^1$	10.488	118.2	$0.667{\cdot}10^{-1}$
$10^2A'$	6^2B_2	$(n\sigma_O)^1(3s)^1$	11.586	107.0	$0.522{\cdot}10^{-2}$
$1^2A''$	1^2B_1	$(n\sigma_N)^0(\pi^*_{NO})^1$	2.829	438.25	$0.116{\cdot}10^{-2}$
$2^2A''$	1^2A_2	$(n\sigma_N)^2(n\pi_O)^1$	3.730	332.36	0.0
$3^2A''$	2^2A_2	$(n\sigma_O)^1(\pi^*_{NO})^1$	5.398	229.67	0.0
$4^2A''$	3^2A_2	$(n\sigma_O)^1(\pi^*_{NO})^1$	6.620	187.3	0.0
$5^2A''$	2^2B_1	$(n\sigma_N)^2(\pi_{NO})^1$	7.907	156.8	$0.889{\cdot}10^{-2}$
$6^2A''$	3^2B_1	$(n\sigma_N)^0(n\pi_O)^1(\pi^*_{NO})^2$	9.713	127.65	$0.20{\cdot}10^{-2}$
$7^2A''$	4^2B_1	$(n\sigma_O)^0(n\sigma_N)^2(\pi^*_{NO})^1$	9.937	124.76	0.0
$8^2A''$	5^2B_1	$(\sigma_{NO})^1(\pi^*_{NO})^1$	10.182	121.77	$0.447{\cdot}10^{-2}$
$9^2A''$	4^2A_2	$(3s)^1(n\pi_O)^1$	10.845	114.3	0.0
$10^2A''$	5^2A_2	$(3s)^1(n\pi_O)^1$	11.147	111.2	0.0

[a]Diferencias de energía CASPT2 con *level shift* imaginario igual a 0.1. Función de referencia CASSCF(13,11)/ANO-L. Energía CASPT2 de referencia -204.77297 hartrees.
[b]Fuerza del oscilador en unidades atómicas.

esta distancia, se comprueba que el O atómico no posee carga residual.

La molécula de óxido nítrico (NO) ha sido optimizada mediante el método CASPT2, siendo la función de referencia CAS(9,7). El espacio activo utilizado incluye todos los orbitales de valencia, excepto el $2s_O$, así como los correspondientes virtuales. De este modo se ha obtenido una distancia internuclear $d_{NO} =$ 1.155 Å. La transición vertical de menor energía $NO(X^2\Pi) \rightarrow NO(A^2\Sigma^+)$ ocurre a 7.34 eV. Asimismo, un cálculo CAS(6,4) para el átomo de oxígeno indica que el estado $O(^1S)$ aparece a 4.16 eV. Como consecuencia, en el límite de disociación $NO + O$ sólo se produce la excitación del O atómico, permaneciendo el NO en su estado fundamental $X^2\Pi$. Este resultado está de acuerdo con los datos experimentales.

Tal y como ha sido comentado, se han realizado dos cálculos con una función de onda CASSCF(13,10) promediada a 9 estados de simetría A' y a 9 de simetría A''. Debe considerarse que cualquier proceso unimolecular de un sistema triatómico, como el NO_2, *necesariamente* se produce en un plano, es decir posee geometría C_s. En la Figura 6.3 se presentan las disociaciones homolíticas (C_s) del NO_2.

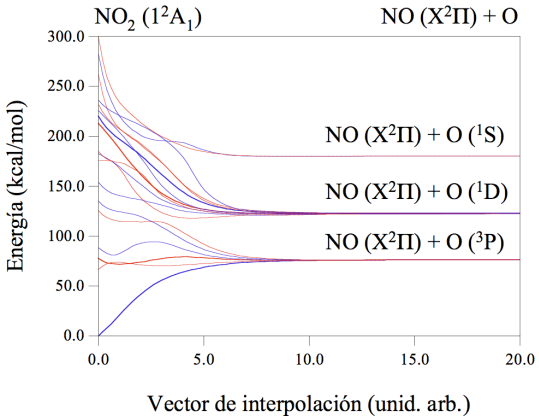


Figura 6.3: Curvas de energía potencial MS-CASPT2 para los estados dobletes de valencia de menor energía en la disociación: $NO_2 \rightarrow NO + O$.

Capítulo 7

Nitrometano

7.1. Introducción

En este capítulo se analiza la reactividad térmica y fotoquímica de nitrometano (CH_3NO_2) que, por su relevancia como reactivo en síntesis [100], material energético [101] o su interés biológico [102] ha sido ampliamente estudiada. Nitrometano es la molécula más simple de la familia de los nitroalcanos además de un material energético prototípico. A pesar de ser una sustancia explosiva, requiere una fuerte ignición para detonarla y por ello un cuidado moderado es suficiente para manejar este líquido volátil [103]. Su sencillez estructural contrasta con la rica química que muestra tanto en el estado fundamental como en estados excitados.

Térmicamente, dos son sus principales reacciones: (i) la disociación homolítica en radical metilo (CH_3) y dióxido de nitrógeno (NO_2), ec. (7.1), y la disociación a radical metoxilo (CH_3O) y óxido nítrico (NO), ec. (7.2), previa isomerización a metilnitrito (CH_3ONO):

$$CH_3NO_2 \rightarrow CH_3 + NO_2 \tag{7.1}$$

$$CH_3NO_2 \rightarrow CH_3ONO \rightarrow CH_3O + NO \tag{7.2}$$

como fue demostrado inicialmente por Dewar y colaboradores mediante cálculos semiempíricos MINDO/3 [104] y, posteriormente, confirmado mediante Disociación Infrarroja Multifotónica (IRMPD)[1] por Wodtke, Hintsa y Lee [105]. De este último estudio, se desprende que la producción de NO_2 y NO ocurre prácticamente sin liberación de energía traslacional, hecho que concuerda con una rotura de enlace simple sin barrera extra de salida. Asimismo, había sido sugerida con anterioridad una tercera ruta que competiría con la formación del radical metoxilo [106]:

$$CH_3NO_2 \rightarrow CH_3ONO \rightarrow H_2CO + HNO \tag{7.3}$$

Sin embargo, los experimentos de Wodtke, Hintsa y Lee no ofrecieron evidencias de la misma. Debe señalarse que no existe consenso acerca de la naturaleza

[1] Infrared MultiPhoton Dissociation.

MENÚ SALIR

del estado de transición para la isomerización. Se proponen dos posibilidades: (i) un estado de transición *cuasi*disociado, en el que el enlace C-N se rompe antes de que el enlace C-O comience a formarse, por lo que se produce por interacción de dos radicales [107, 108] y (ii) un estado de transición rígido en el que no se produciría tal disociación previa [104].

Respecto a la dilucidación de los mecanismos de reacción fotoquímicos es necesario, en primer lugar, la determinación de los estados electrónicos accesibles tras irradiación de nitrometano. Se dispone de diversas fuentes de información, resultando de particular interés: (i) el espectro de absorción ultravioleta cercano de nitrometano en fase gas [109], (ii) los espectros de impacto electrónico [110, 111] así como los espectros fotoelectrónicos ultravioleta [112]. Es reseñable que el gran número de estados electrónicos implicados en la fotodisociación de nitrometano ha dificultado el establecimiento de su mecanismo.

El espectro de absorción ultravioleta cercano de nitrometano ha sido obtenido por Walker y Fluendy [109]. Presenta una banda intensa centrada alrededor de 6.25 eV, abarcando un intervalo de energías desde 5.5 a 7.5 eV, y una banda poco intensa entre 3.5 y 5.0 eV, centrada a 4.59 eV. La banda intensa se asignó a una transición $\pi_{NO} \rightarrow \pi^*_{NO}$ y la menos intensa se asignó a una transición $\sigma_{CN} \rightarrow \pi^*_{NO}$.

A partir de los espectros fotoelectrónicos y de impacto electrónico se obtiene información adicional acerca de los estados electrónicos excitados. Flicker y colaboradores [110] registraron el espectro de impacto electrónico de nitrometano para energías comprendidas entre 2.7 y 12.7 eV. Dichos autores destacan la presencia de una banda a 3.8 eV, asignada a un tránsito singlete-triplete prohibido por las reglas de espectroscopía óptica. Este tránsito desempeñaría un papel central en la fotoquímica de nitrometano, ya que la disociación homolítica tendría lugar en la superficie triplete.

A pesar de los numerosos estudios acerca de la dinámica de fotodescomposición de nitrometano, no existe aún una descripción unificada de dicho proceso [115]. Los experimentos indican que, tras la irradiación a 193 nm, el proceso fotolítico primario es [103, 116–118]:

$$CH_3NO_2 + h\nu \rightarrow CH_3 + NO_2 \tag{7.4}$$

y de acuerdo con Moss y colaboradores existen dos rutas que contribuyen al mismo [118]:

- Canal principal:

$$CH_3NO_2 + h\nu \rightarrow CH_3 + NO_2(1^2B_2) \tag{7.5}$$

- Canal menor:

$$CH_3NO_2 + h\nu \rightarrow CH_3 + NO_2(2^2B_2) \tag{7.6}$$

MENÚ SALIR

Estos mismos autores resumieron las principales evidencias experimentales de la fotólisis de nitrometano:

- La distribución de energía traslacional del radical metilo, determinada a partir de medidas de tiempo de vuelo (TOF),[2] presenta dos picos, lo que indica dos rutas de disociación.
- La energía de excitación interna del fragmento metilo es relativamente pequeña.
- Los productos secundarios del canal principal son $NO(X^2\Pi) + O(^3P)$ y sus distribuciones de energía interna y traslacional son consistentes con una disociación en una superficie de carácter repulsivo.
- Como producto secundario del canal menor se obtiene $NO(A^2\Sigma)$, molécula que requiere dos fotones de 193 nm para su formación.

Por otra parte, la descomposición de nitrometano tras la excitación con radiación de energía correspondiente a la banda menos intensa de su espectro de absorción electrónico conlleva la formación de dióxido de nitrógeno en su estado fundamental NO_2 (1^2A_1) [119, 120] junto con pequeñas cantidades del mismo en un estado electrónico excitado no identificado [120]. Rajchenbach y colaboradores han observado la existencia de un importante canal de desactivación no radiativa en la fotólisis de nitrometano líquido a 299 nm (95.6 kcal/mol) [121].

Por último, debe indicarse que existe también evidencia de otros procesos menores [122–124]:

$$CH_3NO_2 + h\nu \rightarrow CH_3NO + O \tag{7.7}$$
$$CH_3NO_2 + h\nu \rightarrow CH_2O + HNO \tag{7.8}$$

7.2. Detalles Computacionales

En este trabajo [125–128] se ha hecho uso de la base de orbitales atómicos naturales (ANO-L) con el esquema de contracción C, N, O $[4s3p2d1f]$/ H$[3s2p1d]$ [75]. Las geometrías de todos los puntos críticos han sido obtenidas con el método CASSCF [65] y sus energías recalculadas al nivel CASPT2 [68] o MS-CASPT2 [69] según se indique. Los puntos estacionarios han sido caracterizados por medio de sus frecuencias armónicas de vibración analíticas obtenidas por diagonalización de la matriz hessiana. Además, los puntos estacionarios implicados en la disociación homolítica e isomerización a metilnitrito, en el estado fundamental, han sido optimizados con: (i) el funcional de correlación de intercambio no local B3LYP [132] y (ii) el método CASPT2, mediante el cálculo de gradientes de energía numéricos [68]. En los cálculos CASPT2 se han mantenido inalterados los orbitales del core, $1s_O$, $1s_N$, $1s_C$.

El espacio activo, de acuerdo con el utilizado por Blahous y colaboradores [85] para el NO_2, consta de 14 electrones distribuidos en 11 orbitales, esto es,

[2] Time Of Flight.

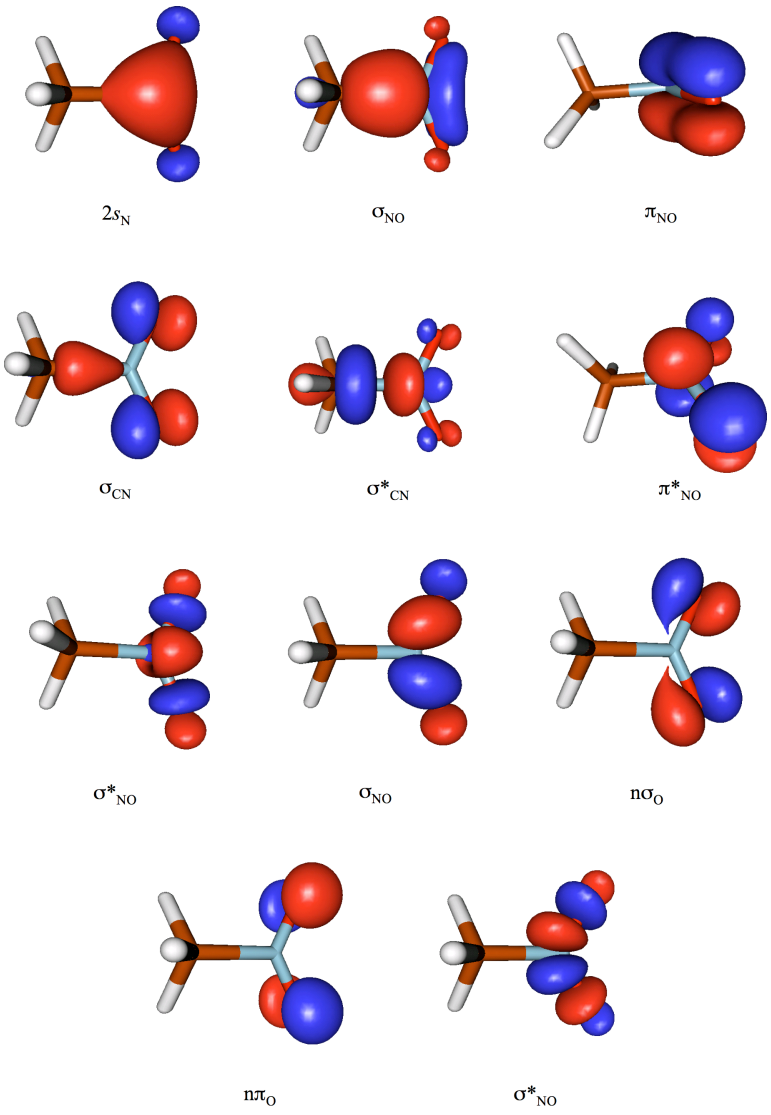


Figura 7.1: Orbitales moleculares de nitrometano incluidos en el espacio activo.

MENÚ SALIR

se incluyen todos los orbitales de valencia, excepto los $2s_O$, σ_{CH}, y sus correspondientes virtuales, σ^*_{CH}, [Figura 7.1].

Las integrales del momento de transición de dipolo, necesarias para la obtención de las fuerzas del oscilador, se han calculado haciendo uso del procedimiento de interacción de estados CAS (CASSI)[3] [133] con funciones de referencia CAS modificadas perturbativamente, procedentes de combinaciones lineales de todos los estados implicados en el cálculo MS-CASPT2.

Las constantes de acoplamiento de espín-órbita, que son los elementos matriciales que representan el acoplamiento entre dos estados de diferente multiplicidad, ec. (2.77), han sido calculadas usando un operador hamiltoniano de espín-órbita monoelectrónico efectivo de tipo Fock [42], por medio del programa RASSI implementado en el paquete de cálculo MOLCAS. Para evitar el cálculo de integrales multicéntricas se han utilizado integrales de campo atómico medio (AMFI)[4] [134]. Las integrales de acoplamiento entre autovectores de interacción de configuraciones del hamiltoniano efectivo constituyen una matriz hermítica y, dado que la base es real y el operador de espín-órbita es complejo, todas las constantes de acoplamiento espín-órbita son no diagonales y los elementos diagonales son las energías de interacción de configuraciones sin acoplamiento espín-órbita. Mediante la diagonalización de esta matriz se obtienen estados espín-órbita acoplados. Para estimar la interacción de espín-órbita entre dos estados de diferente multiplicidad se ha hecho uso de la expresión [39]:

$$SOC = \left(\sum_{M_s} Re^2 \left(\left\langle \hat{H}_{SO} \right\rangle_{J,M_s} \right) + Im^2 \left(\left\langle \hat{H}_{SO} \right\rangle_{J,M_s} \right) \right)^{1/2} \tag{7.9}$$

7.3. Disociación térmica e isomerización

En su estado electrónico fundamental ($1^1A'$), nitrometano presenta dos conformaciones prácticamente isoenergéticas, alternada y eclipsada. La diferencia de entalpía de formación entre ambas es favorable al confórmero alternado en $\Delta H = 0.6$ kcal/mol, a pesar de que su energía electrónica es más alta que la del eclipsado, (Tabla 7.4). En la presente discusión sólo se hará referencia al confórmero alternado ya que es el único presente en estados excitados, singletes y tripletes, además del más conveniente desde el punto de vista computacional. Con respecto a metilnitrito, en su estado fundamental presenta cuatro confórmeros según la disposición relativa del hidrógeno del plano molecular y los enlaces C-O y N-O: (i) *cis-cis*, (ii) *cis-trans*, (iii) *trans-cis* y (iv) *trans-trans*, siendo este último el de mayor relevancia para este estudio pues es el primero en formarse. El confórmero más estable es el *cis-trans*-metilnitrito. Por otra parte, al nivel CASSCF, el isómero *cis-cis* corresponde a un punto de ensiladura.

En la Figura 7.2 se representan las geometrías CASPT2 de los puntos estacionarios de nitrometano relacionados con las reacciones de disociación homolítica ($CH_3NO_2 \rightarrow CH_3 + NO_2$) e isomerización a metilnitrito ($CH_3NO_2 \rightarrow$

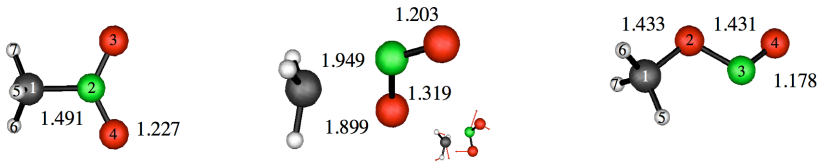
[3] CAS State Interaction.
[4] Atomic Mean Field Integrals.

Tabla 7.1: Parámetros geométricos de nitrometano.

Geom.[a,b]	a-CH_3NO_2[c]	e-CH_3NO_2[d]	a-CH_3NO_2[e]	Exp.[f]
R_{21}	1.491	1.491	1.499	1.491±0.005
R_{32}	1.227	1.227	1.227	1.224±0.005
R_{42}	1.227	1.228	1.228	1.224±0.005
R_{51}	1.085	1.081	1.092	1.089[g]
R_{61}	1.082	1.084	1.088	1.089
R_{71}	1.082	1.084	1.088	1.089
A_{321}	117.1	116.4	117.0	117.3±0.5
A_{421}	117.1	117.7	117.0	117.3±0.5
A_{512}	106.7	108.2	106.8	107.4±0.5
A_{612}	107.9	107.1	108.0	107.4
A_{712}	107.9	107.1	108.0	107.4
D_{4213}	-178.4	180.0	-178.1	
D_{5123}	89.2	180.0	89.1	
D_{6125}	118.8	121.0	118.8	
D_{7125}	-118.8	-121.0	-118.8	

[a] Numeración de acuerdo con la Figura 7.2 (a).
[b] R, distancia internuclear en Å; A, ángulo de valencia en grados; D ángulo diedro en grados.
[c] Geometría alternada CASPT2/ANO-L.
[d] Geometría eclipsada CASPT2/ANO-L.
[e] Geometría alternada B3LYP/6-31G*.
[f] Valores extraídos de referencia [129].
[g] Valor asumido.

CH_3ONO): (i) mínimo alternado (C_s), [Figura 7.2 (a)]; (ii) punto de ensilladura de primer orden correspondiente al estado de transición para la isomerización Ts_{isom} (C_1), [Figura 7.2 (b)] y (iii) mínimo *trans-trans*-metilnitrito (C_s), [Figura 7.2 (c)]. Los parámetros geométricos de estos puntos se recogen en las Tablas 7.1, 7.2 y 7.3 y las energías correspondientes en la Tabla 7.4.



(a) (b) (c)

Figura 7.2: Puntos estacionarios CASPT2 de nitrometano relacionados con su disociación e isomerización a metilnitrito en el estado electrónico fundamental: (a) mínimo nitrometano; (b) estado de transición para la isomerización; (c) mínimo *trans-trans*-metilnitrito. La estructura de menor tamaño corresponde al modo imaginario asociado a (b).

MENÚ SALIR

Partiendo de las geometrías que se muestran en la Figura 7.2 se han generado interpolaciones lineales CASPT2 de simetría C_s para las eliminaciones de NO_2 y NO en la superficie S_0:

$$CH_3NO_2 \rightarrow CH_3(1^2A_1) + NO_2(1^2A_1) \tag{7.10}$$

$$CH_3ONO \rightarrow CH_3O(1^2A') + NO(X^2\Pi) \tag{7.11}$$

y se representan en la Figura 7.3. Es destacable que: (i) para la convergencia de la función de onda en el límite asintótico en la eliminación de NO, se requiere la inclusión de dos raíces puesto que, en su estado fundamental, NO es doblemente degenerado ($X^2\Pi$); (ii) ninguna de las curvas presenta barrera extra de energía, esto es, ambos procesos carecen de estado de transición y (iii) el estado S_1 de CH_3ONO posee carácter disociativo.

Para comparar el comportamiento de los métodos B3LYP y CASPT2 se han preparado las interpolaciones correspondientes a la disociación homolítica de nitrometano y su isomerización a metilnitrito, [Figura 7.4]. Se observa que existe una diferencia fundamental entre ambas curvas. Mientras que con el método CASPT2 se alcanza el límite asintótico, el método B3LYP predice un crecimiento continuo de la energía a medida que se separan los fragmentos.

Tabla 7.2: Parámetros geométricos de metilnitrito (I).

Geom.[a,b]	t-t[c]	t-c[d]	Exp.[e,f]	Exp.[f,g]	Ts_{CH3}[h]
R_{21}	1.433	1.430	1.436(5)	1.435	1.949
R_{31}	2.324	2.341			1.899
R_{32}	1.431	1.437	1.415(5)	1.451(8)	1.319
R_{43}	1.178	1.176	1.164(5)	1.170(15)	1.203
R_{51}	1.084	1.088		1.099(18)	1.078
R_{61}	1.087	1.086		1.099(18)	1.081
R_{71}	1.087	1.086		1.099(18)	1.082
A_{321}	108.5	109.5	109.9(5)	107.8(5)	67.9
A_{432}	110.8	110.9	111.8(5)	110.2(13)	118.5
A_{512}	105.6	109.7		102.2(18)	102.5
A_{612}	110.8	108.7		111.0(10)	84.6
A_{712}	110.8	108.7		111.0(10)	123.2
D_{4321}	180.0	180.0			143.2
D_{5123}	180.0	0.0			88.6
D_{6125}	118.8	120.1		118.1(10)	114.7
D_{7125}	-118.8	-120.1			-130.8

[a] Numeración de acuerdo a la Figura 7.2 (c).
[b] R, distancia internuclear en Å; A, ángulo de valencia en grados; D ángulo diedro en grados.
[c] Geometría *trans-trans*-metilnitrito CASPT2/ANO-L.
[d] Geometría *trans-cis*-metilnitrito CASPT2/ANO-L.
[e] Valores extraídos de la referencia [130].
[f] Entre paréntesis incertidumbre de la medida.
[g] Valores extraídos de la referencia [131].
[h] Geometría CASPT2/ANO-L.

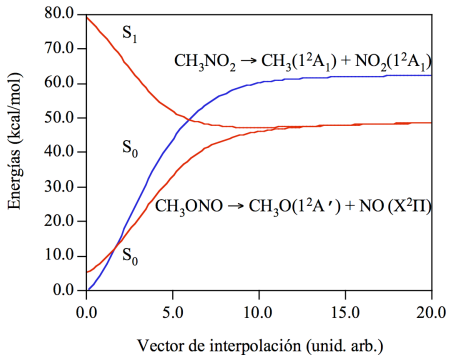


Figura 7.3: Curvas de disociación CASPT2 de simetría C_s para nitrometano (azul) y *trans-trans*-metilnitrito (rojo).

La energía B3LYP de los fragmentos aislados es 62 kcal/mol mientras que en la interpolación se sobreestima dicho valor en más de 30 kcal/mol, en total desacuerdo con los experimentos, [Figura 7.4 (a)]. Asimismo, mediante un análisis de población de Mulliken se concluye que en el límite de disociación CASPT2 los productos son eléctricamente neutros, (carga nula en el fragmento

Tabla 7.3: Parámetros geométricos de metilnitrito (II).

Geom.[a,b]	*c-t*[c]	*c-c*[d]	Exp.[e,f]	Exp.[f,g]
R_{21}	1.433	1.433	1.437(5)	1.436(6)
R_{31}	2.387	2.443		
R_{32}	1.412	1.433	1.398(5)	1.418(8)
R_{43}	1.187	1.182	1.182(5)	1.181(5)
R_{51}	1.083	1.086	1.09	1.089
R_{61}	1.087	1.086	1.10	1.094
R_{71}	1.087	1.086	1.10	1.094
A_{321}	114.1	117.0	114.7(5)	114.5(4)
A_{432}	114.3	115.8	114.8(5)	114.3(5)
A_{512}	104.7	110.9	101.8	102.6(6)
A_{612}	110.7	107.9	109.9	110.4(3)
A_{712}	110.7	107.9	109.9	110.4(3)
D_{4321}	0.0	0.0		
D_{5123}	180.0	0.0		
D_{6125}	119.4	120.4		120.7(2)
D_{7125}	-119.4	-120.4		

[a] Numeración de acuerdo a la Figura 7.2 (c).
[b] R, distancia internuclear en Å; A, ángulo de valencia en grados; D ángulo diedro en grados.
[c] Geometría *cis-trans*-metilnitrito CASPT2/ANO-L.
[d] Geometría *cis-cis*-metilnitrito CASPT2/ANO-L.
[e] Valores extraídos de la referencia [130].
[f] Entre paréntesis incertidumbre de la medida.
[g] Valores extraídos de la referencia [131].

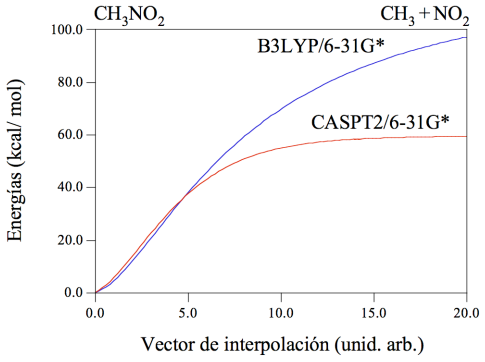
Tabla 7.4: Energías de los puntos críticos de nitrometano relacionados con su disociación homolítica e isomerización a metilnitrito en el estado electrónico fundamental.

Geometría[a]	CASPT2[b]	ZPE[c,d]	TC[d,e]	ΔH^f	Exp.[g]
a-CH_3NO_2	-244.62077	29.2	2.3	0.0	
		(30.2)[g]	(2.2)[g]	(0.0)[g]	
e-CH_3NO_2	-244.62079	29.2	2.8	0.6	
t-*t*-CH_3ONO	-244.61224	28.1	3.2	5.2	
t-*c*-CH_3ONO	-244.61265	28.1	2.6	4.3	
c-*t*-CH_3ONO	-244.61449	28.5	2.9	3.9	1.36
c-*c*-CH_3ONO	-244.61154	28.2	2.5	5.1	
Ts_{isom}	-244.50964	26.6	3.0	67.8	
$CH_3 + NO_2$[i]	-244.51966	22.0	4.0	58.6	60.89[j]
		(23.5)[g]	(3.7)[g]	(58.8)[g]	
$CH_3O + NO$[i]	-244.54208	23.0	3.7	43.9	41.87[j]

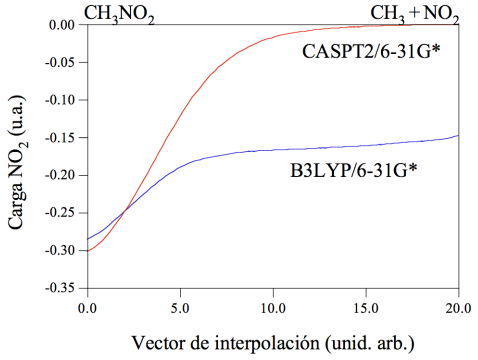
[a] *a*, alternada; *e*, eclipsada; *t*, trans; *c*, cis.
[b] Energías CASPT2/ANO-L en hartrees.
[c] Energía de Punto Cero en kcal/mol.
[d] Frecuencias vibracionales escaladas en 0.90.
[e] Corrección térmica (298.15 K) en kcal/mol.
[f] Entalpías relativas en kcal/mol con relación a *a*-CH_3NO_2.
[g] Valores del *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 67th ed., 1986-1987; Weast, R. D., Ed.; CRC Press: Boca Raton, FL., 1986.*
[h] Entre paréntesis valores obtenidos incluyendo las frecuencias experimentales.
[i] Distancia entre los fragmentos 10 Å.
[j] Energía de disociación calculada según: $D^\circ = \sum \Delta_f H^\circ(prod) - \sum \Delta_f H^\circ(react)$.

NO_2), de acuerdo con el resultado experimental. Sin embargo, en el límite de disociación B3LYP cada fragmento conserva una carga residual artificial, [Figura 7.4 (b)]. Este comportamiento de los métodos basados en el funcional de la densidad electrónica fue descrito originalmente por Bally y Sastry [135] y se denominó *efecto de rotura de simetría inverso*. Brevemente, los autores observaron que funcionales DFT de muy extendido uso, como B3LYP, presentan graves deficiencias en la descripción de la disociación de radicales iónicos. En particular, en la disociación de las especies H_2^+ y He_2^+ dichos métodos generan un estado de transición ficticio y proporcionan una energía irreal para el canal asintótico. Según se ha podido comprobar en la literatura, los presentes resultados constituyen el primer ejemplo publicado del efecto de rotura de simetría inversa en un enlace heteronuclear.

En relación con la isomerización de nitrometano a *trans-trans*-metilnitrito, los cálculos IRC B3LYP [Figura 7.5 (a)] y CASSCF [Figura 7.5 (b)] son coincidentes y muestran claramente que el proceso es concertado y ocurre a través de un estado de transición enlazado (Ts_{isom}). La interpolación lineal CASSCF entre ambas estructuras pasando por el estado de transición correspondiente [Figura 7.5 (c)] genera un perfil de reacción idéntico al de las citadas IRC. Con ambos métodos se obtiene una barrera de energía similar: 69.1 kcal/mol (B3LYP/6-31G*) y 67.8 kcal/mol (CASPT2/ANO-L).



(a)

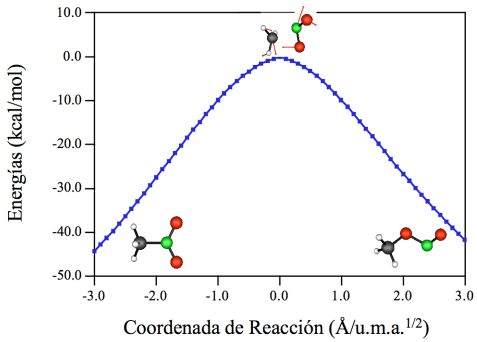


(b)

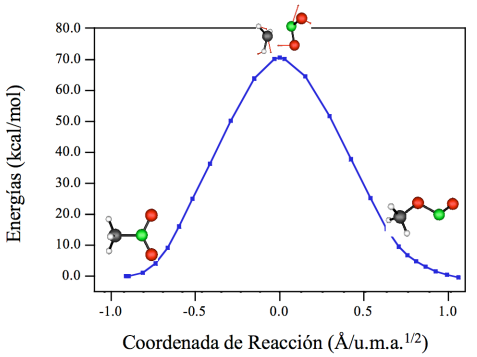
Figura 7.4: Curvas de energía potencial para la disociación homolítica de nitrometano en el estado electrónico fundamental al nivel: (a) B3LYP/6-31G* y CASPT2/6-31G*, (b) carga residual del fragmento NO_2 a lo largo de la misma.

El valor de la barrera difiere sustancialmente del obtenido por medio de experimentos IRMPD (55.5 kcal/mol) [105], sin embargo, de acuerdo con McKee [108] el dato de IRMPD podría ser muy bajo debido a la infravaloración del factor preexponencial de Arrhenius para la isomerización. De hecho, el cálculo más preciso, CASPT2/ANO-L, corrobora los valores computacionales.

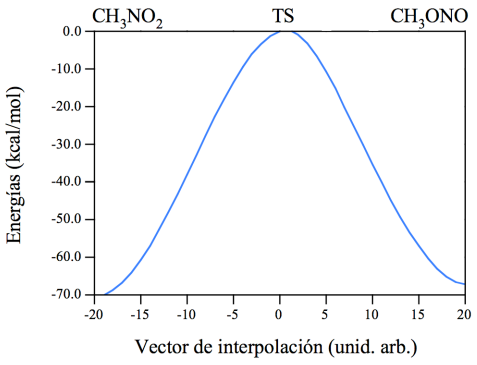
MENÚ SALIR



(a)



(b)



(c)

Figura 7.5: Perfiles de energía correspodientes a: (a) camino intrínseco de reacción B3LYP/6-31G* para la isomerización de nitrometano a *trans-trans*-metilnitrito; (b) camino intrínseco de reacción CASSCF/ANO-L para la isomerización de nitrometano a *trans-trans*-metilnitrito; (c) interpolación lineal CASSCF/6-31G* entre las geometrías optimizadas a este nivel.

MENÚ SALIR

7.4. Transiciones verticales

El estudio de los mecanismos de reacción fotoquímicos conlleva la determinación inicial de los estados electrónicos accesibles tras excitación a las energías correspondientes a las bandas de absorción del espectro electrónico. En particular, nitrometano presenta una banda intensa a 6.25 eV y una banda débil a 4.59 eV.

Atendiendo a los resultados experimentales [110] es necesario estudiar la posible implicación de estados Rydberg, para ello se ha seguido la metodología desarrollada por Roos y colaboradores [136]. Se han generado funciones difusas a partir de la contracción $[8s, 8p] \rightarrow (1s, 1p)$ y han sido colocadas en el centro geométrico del grupo NO_2 correspondiente a la geometría del mínimo $^1A_1$. El espacio activo que se utiliza en este cálculo consiste en 12 electrones distribuidos en 12 orbitales, esto es, todos los orbitales de valencia (excepto el $2s_N$) y los difusos 3s y 3p.

La Tabla 7.5 recoge las energías MS-CASPT2 para las transiciones singletes y tripletes de valencia y las transiciones Rydberg hasta 9.84 eV, junto a las correspondientes fuerzas del oscilador. Se observa que existe un excelente acuerdo entre los cálculos y los resultados experimentales en términos de energía del tránsito y fuerza del oscilador de las transiciones permitidas. Es destacable la coincidencia de estos resultados con los de Flicker [110]. Según los cálculos, el pico del espectro de impacto electrónico a 3.8 eV corresponde a un tránsito singlete-triplete. Asimismo, se comprueba que todas las transiciones singlete-triplete de valencia se encuentran comprendidas en el intervalo de energías de 3.5 a 4.2 eV. El tránsito más intenso se reasigna de $\pi_{NO} \rightarrow \pi^*_{NO}$ a $n\pi_O \rightarrow \pi^*_{NO}$. Por último, se demuestra que todos los estados Rydberg aparecen a energías superiores a 7.00 eV con lo que queda justificado el uso de orbitales de valencia para el estudio de la fotodisociación de nitrometano a energías de excitación inferiores a 193 nm.

7.5. Disociaciones adiabáticas

Los resultados anteriores indican que, tras excitación a 193 nm, sólo son accesibles cuatro estados singletes de valencia: $1^1A'(S_0)$, $1^1A''(S_1)$, $2^1A'(S_2)$ y $2^1A''(S_3)$ y tres estados tripletes: $1^3A''(T_1)$, $2^3A''(T_2)$, $1^3A'(T_3)$, también de valencia. En la Figura 7.6 se presentan los puntos estacionarios CASSCF: mínimos, puntos de ensilladura y estados de transición, que participan en las disociaciones adiabáticas en los estados electrónicos accesibles tras excitación a 193 nm: (i) mínimo $M1$ alternado, S_0 $(1^1A')$, [Figura 7.6 (a)]; (ii) mínimo $M1b$ eclipsado, S_0 $(1^1A')$, [Figura 7.6 (b)]; (iii) mínimo $M2$, T_1 $(1^3A'')$ [Figura 7.6 (c)]; (iv) punto de ensilladura de primer orden $Sd1$, S_1 $(1^1A'')$, [Figura 7.6 (d)]; (v) punto de ensilladura de primer orden $Sd2$, T_2 $(2^3A'')$ [Figura 7.6 (e)]; (vi) mínimo $M3$, T_3 $(1^3A')$, [Figura 7.6 (f)]; (vii) mínimo $M4$, S_2 $(2^1A')$, [Figura 7.6 (g)]; (viii) punto de ensilladura de primer orden $Sd3$, S_3 $(2^1A'')$, [Figura 7.6 (h)]; (ix) punto de ensilladura de primer orden $Sd4$, T_1 $(1^3A'')$, [Figura 7.6 (i)]; (x) punto de ensilladura de segundo orden $Sd5$, S_1 $(1^1A'')$, [Figura 7.6 (j)]; (xi) punto de ensilladura de primer orden $Sd6$, T_2 $(2^3A'')$, [Figura 7.6 (k)]; (xii) punto

Tabla 7.5: Transiciones verticales MS-CASPT2 de nitrometano.

Estado	Configuración	Peso[a]	E^b_{VT}	E^c_{exp}	f^d
$1^1A'$	G.S.	0.90			
$2^1A'$	$\sigma_{CN} \rightarrow \pi^*_{NO}$	0.84	4.35	4.45	$0.2034{\cdot}10^{-3}$
$3^1A'$	$\sigma_{CN} \rightarrow 3s$	0.79	7.66	7.8±0.1	$0.2676{\cdot}10^{-1}$
$4^1A'$	$n\sigma_O \rightarrow 3p_x$	0.79	8.62	8.85±0.1	$0.5528{\cdot}10^{-3}$
$5^1A'$	$(n\sigma_O)^0 \rightarrow [\pi^*_{NO}]^{2,e}$	0.50	9.17	-	$0.1806{\cdot}10^{-4}$
	$[\sigma_{CN}]^0 \rightarrow [\pi^*_{NO}]^{2,e}$	0.46			
$6^1A'$	$n\pi_O \rightarrow 3p_x$	0.86	9.26	9.43	$0.7825{\cdot}10^{-2}$
$7^1A'$	$(n\pi_O)^0 \rightarrow [\pi^*_{NO}]^{2,e}$	0.42	9.84	9.43	$0.5683{\cdot}10^{-1}$
	$\pi_{NO} \rightarrow \pi^*_{NO}$	0.45			
$1^1A''$	$n\sigma_O \rightarrow \pi^*_{NO}$	0.88	4.07	-	$0.8983{\cdot}10^{-7}$
$2^1A''$	$n\pi_O \rightarrow \pi^*_{NO}$	0.81	6.36	6.23	0.2070
$3^1A''$	$n\sigma_O \rightarrow 3s$	0.81	7.52	7.8±0.1	$0.2054{\cdot}10^{-1}$
$4^1A''$	$n\pi_O \rightarrow 3s$	0.86	8.14	8.3±0.1	$0.1205{\cdot}10^{-3}$
$5^1A''$	$\sigma_{CN} \rightarrow 3p_x$	0.79	8.84	8.85±0.1	$0.2112{\cdot}10^{-2}$
$1^3A'$	$\sigma_{CN} \rightarrow \pi^*_{NO}$	0.88	4.15	-	
$2^3A'$	$\sigma_{CN} \rightarrow 3s$	0.80	7.60	7.8±0.1	
$3^3A'$	$\pi_{NO} \rightarrow \pi^*_{NO}$	0.91	8.61	8.85±0.1	
$4^3A'$	$n\sigma_O \rightarrow 3p_x$	0.78	8.62	8.85±0.1	
$5^3A'$	$n\pi_O \rightarrow 3p_x$	0.86	9.26	9.43	
$1^3A''$	$n\pi_O \rightarrow \pi^*_{NO}$	0.93	3.74	3.8±0.1	
$2^3A''$	$n\sigma_O \rightarrow \pi^*_{NO}$	0.88	3.81	3.8±0.1	
$3^3A''$	$n\sigma_O \rightarrow 3s$	0.81	7.47	7.8±0.1	
$4^3A''$	$n\pi_O \rightarrow 3s$	0.87	8.09	8.3±0.1	
$5^3A''$	$\sigma_{CN} \rightarrow 3p_x$	0.80	8.86	8.85±0.1	

[a] Peso de la configuración en el cálculo MS-CASPT2.
[b] Función de referencia CASSCF(12,12)/ANO-L con esquema de contracción C,N,O[4*s*3*p*2*d*]/H[3*s*2*p*1*d*]. El tratamiento perturbativo incluye la técnica de *level shifting* igual a 0.1. Energía de referencia -244.54217 hartrees.
[c] Valores experimentales de los espectros de impacto electrónico [110]. El error en la medida experimental es de ±0.05 eV, si no se indica otro valor.
[d] Fuerza del oscilador en unidades atómicas.
[e] Excitación doble.

de ensilladura de segundo orden $Sd7$, T_3 ($1^3A'$), [Figura 7.6 (l)]; (xiii) punto de ensilladura de primer orden $Sd8$, S_2 ($2^1A'$), [Figura 7.6 (m)]; y (xiv) punto de ensilladura de segundo orden $Sd9$, S_2 ($2^1A''$), [Figura 7.6 (n)]. Las energías correspondientes a estos puntos se presentan en la Tabla 7.6.

Para conocer la topología de las superficies se han preparado interpolaciones lineales correspondientes a las disociaciones adiabáticas. Para ello, se ha utilizado como geometría de partida un punto estacionario y como geometría final la de los fragmentos optimizados, en el estado electrónico correspondiente, separados por una distancia de 4.5 Å. La expresión *estado electrónico correspondiente* hace referencia al estado electrónico del conjunto de los fragmentos que correlaciona adiabáticamente con un punto de Franck-Condon determinado.

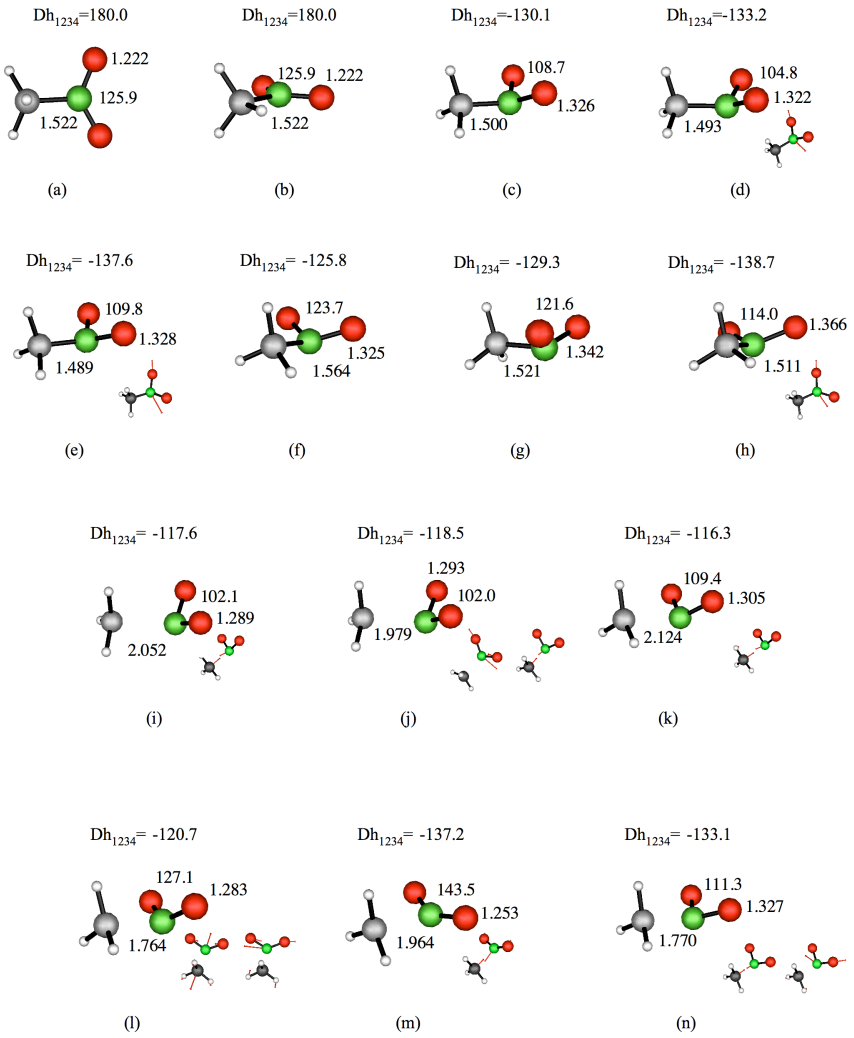


Figura 7.6: Puntos estacionarios de nitrometano relacionados con las disociaciones adiabáticas en los estados electrónicos singletes y tripletes accesibles tras la excitación a 193 nm: (a) mínimo alternado $M1$, S_0 ($1^1A'$), (b) mínimo eclipsado $M1b$, S_0 ($1^1A'$), (c) mínimo $M3$, T_1 ($1^3A''$), (d) punto de ensilladura de primer orden $Sd1$, S_1 ($1^1A''$), (e) punto de ensilladura de primer orden $Sd2$, T_2 ($2^3A''$), (f) mínimo $M3$, T_3 ($1^3A'$), (g) mínimo $M4$, S_2 ($2^1A'$), (h) punto de ensilladura de primer orden $Sd3$, S_3 ($2^1A''$), (i) punto de ensilladura de primer orden $Sd4$, T_1 ($1^3A''$), (j) punto de ensilladura de segundo orden $Sd5$, S_1 ($1^1A''$), (k) punto de ensilladura de primer orden $Sd6$, T_2 ($2^3A''$), (l) punto de ensilladura de segundo orden $Sd7$, T_3 ($1^3A'$), (m) punto de ensilladura de primer orden $Sd8$, S_2 ($2^1A'$), (n) punto de ensilladura de segundo orden $Sd9$, S_3 ($2^1A''$). Los modos imaginarios se representan en las estructuras de menor tamaño.

MENÚ SALIR

Tabla 7.6: Energías MS-CASPT2 de las transiciones verticales de nitrometano y de los puntos críticos relacionados con la disociación adiabática en las superficies de energía potencial accesibles tras excitación a 193 nm.

Geometría[a]	Configuración	$\Delta E(eV)^b$	$\Delta E(kcal/mol)^b$
$M1$, $1^1A'$	G.S.	0.00	0.0
$M1$ vt, $1^1A''$	$n\sigma_O \rightarrow \pi^*_{NO}$	3.97	91.5
$M1$ vt, $2^1A'$	$\sigma_{CN} \rightarrow \pi^*_{NO}$	4.29	99.0
$M1$ vt, $2^1A''$	$n\pi_O \rightarrow \pi^*_{NO}$	6.15	141.8
$M1$ vt, $1^3A''$	$n\sigma_O \rightarrow \pi^*_{NO}$	3.75	86.4
$M1$ vt, $2^3A''$	$n\pi_O \rightarrow \pi^*_{NO}$	3.78	87.1
$M1$ vt, $1^3A'$	$n\sigma_{CN} \rightarrow \pi^*_{NO}$	4.11	94.8
$M2$, $1^3A''$	$n\pi_O \rightarrow \pi^*_{NO}$	2.70	62.1
$Sd1$, $1^1A'$	$n\sigma_O \rightarrow \pi^*_{NO}$	2.84	65.4
$Sd2$, $2^3A''$	$n\sigma_O \rightarrow \pi^*_{NO}$	2.98	68.8
$M3$, $1^3A'$	$\sigma_{CN} \rightarrow \pi^*_{NO}$	3.37	77.7
$M4$, $2^1A'$	$\sigma_{CN} \rightarrow \pi^*_{NO}$	3.62	83.4
$Sd3$, $2^1A''$	$n\pi_O \rightarrow \pi^*_{NO}$	5.08	117.0
$Sd4$, $1^3A''$	$n\pi_O \rightarrow \pi^*_{NO}$	3.92	90.5
$Sd5$, $1^1A''$	$n\sigma_O \rightarrow \pi^*_{NO}$	4.04	93.1
$Sd6$, $2^3A''$	$n\sigma_O \rightarrow \pi^*_{NO}$	4.94	114.0
$Sd7$, $1^3A'$	$\sigma_{CN} \rightarrow \pi^*_{NO}$	3.53	81.4
$Sd8$, $2^1A'$	$\sigma_{CN} \rightarrow \pi^*_{NO}$	4.51	104.0
$Sd9$, $2^1A''$	$n\pi_O \rightarrow \pi^*_{NO}$	5.61	129.4
$D1$, $1^1A'$	NO_2 (1^2A_1)	2.66	61.4
$D2$, $1^1A''$	NO_2 (1^2B_2)	3.92	90.5
$D3$, $2^1A'$	NO_2 (1^2B_1)	4.37	100.7
$D4$, $2^1A''$	NO_2 (1^2A_2)	4.93	113.7
$D5$, $2^1A'$	$CH_3NO(1^3A'') + O(^3P)$	4.93	113.6

[a] Mn, Sdn, Dn y vt representan mínimo, punto de ensilladura, disociación y transición vertical; n es un ordinal.
[b] Diferencia de energía con respecto a $M1$ en las unidades indicadas.

En el caso de nitrometano, se comprueba experimentalmente que la energía de excitación interna del grupo metilo es pequeña [118]. Además, los cálculos de transiciones verticales muestran que todos los estados electrónicos considerados se generan por excitaciones electrónicas al orbital π^*_{NO}. Parece, por tanto, una hipótesis razonable el considerar que, en el límite de disociación adiabático, todas las excitaciones ocurrirán igualmente en el fragmento NO_2. La Figura 7.7 presenta las geometrías CASSCF de dióxido de nitrógeno y del radical metilo que correlacionan con los productos de disociación en las distintas superficies.

MENÚ SALIR

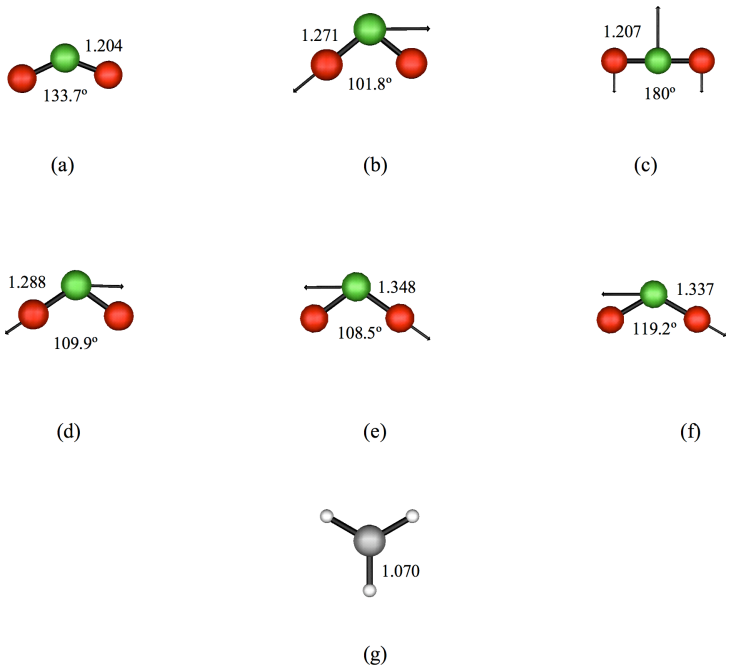


Figura 7.7: Estados electrónicos CASSCF de dióxido de nitrógeno y radical metilo implicados en la fotodisociación de nitrometano: (a) 1^2A_1, mínimo; (b) 1^2B_2, punto de ensilladura de primer orden; (c) 1^2B_1, punto de ensilladura de primer orden; (d) 1^2A_2, punto de ensilladura de primer orden; (e) 2^2A_2, punto de ensilladura de primer orden; (f) 2^2B_2, punto de ensilladura de primer orden; (g) 1^2A_1, mínimo de radical metilo.

Para la preparación de estas interpolaciones se han impuesto varias restricciones: (i) la distancia final C-N es de 4.5 Å, ya que para el estado electrónico fundamental, a esta distancia la carga de los fragmentos es cero y además el gradiente de energía es prácticamente nulo; (ii) la geometría del fragmento metilo al final de cada interpolación es la calculada para su estado electrónico fundamental (ROHF), pues las excitaciones ocurren en el fragmento NO_2; (iii) por último, el ángulo diedro formado por los planos que contienen los fragmentos CH_3 y NO_2 es de 90°. Se han realizado las siguientes interpolaciones:

$$CH_3NO_2(M1;M3) \rightarrow CH_3(1^2A_1) + NO_2(1^2A_1) \tag{7.12}$$
$$CH_3NO_2(Sd1;Sd4) \rightarrow CH_3(1^2A_1) + NO_2(1^2B_2) \tag{7.13}$$
$$CH_3NO_2(M4) \rightarrow CH_3(1^2A_1) + NO_2(1^2B_1) \tag{7.14}$$
$$CH_3NO_2(Sd3;Sd2) \rightarrow CH_3(1^2A_1) + NO_2(1^2A_2) \tag{7.15}$$

y se recogen en la Figura 7.8. Debe enfatizarse que cada una de las curvas representadas se genera a partir de un vector de interpolación diferente, esto es, geometrías iniciales y finales distintas. Por consiguiente, la gráfica no debe interpretarse como un corte de la hipersuperficie de nitrometano en la dirección de un único vector de interpolación determinado.

Varias son las conclusiones que se extraen: (i) en primer lugar, como se supuso, todas las excitaciones tienen lugar en el fragmento NO_2; (ii) en todas las curvas se alcanza la región del mínimo asintótico o, lo que es equivalente, la geometría de mínima energía de los productos de disociación en la superficie en cuestión; (iii) la energía de la supermolécula en el límite de disociación es independiente de la multiplicidad del estado electrónico de partida; y (iv) excepto el estado electrónico fundamental, todos los demás presentan barrera extra de salida para el proceso de disociación.

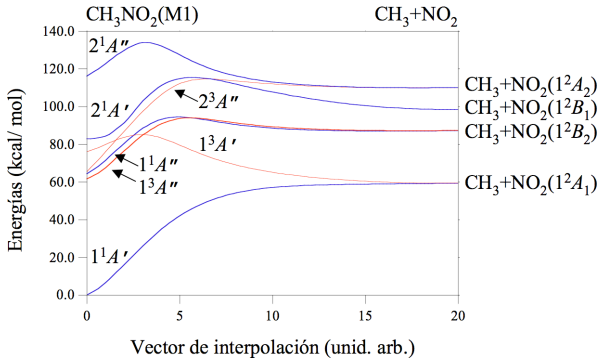


Figura 7.8: Curvas de energía potencial correspondientes a las disociaciones en CH_3 y NO_2 en los estados de valencia accesibles tras excitación a 193 nm.

7.6. Mecanismo de fotodescomposición

Los cálculos anteriores han permitido comprobar que al excitar nitrometano a 6.36 eV, los cuatro primeros estados singletes de valencia son energéticamente accesibles: S_0 ($1^1A'$), S_1 ($1^1A''$), S_2 ($2^1A'$) y S_3 ($2^1A''$). Asimismo, se ha establecido el estado electrónico de los productos de fragmentación primarios (CH_3 y NO_2) en cada una de estas superficies y se han caracterizado los puntos estacionarios implicados en el proceso de fotodisociación. Sin embargo, el camino que sigue la molécula tras la excitación depende en gran medida de la topología de la superficie de energía potencial correspondiente, en particular, de los cruces entre superficies.

En la Figura 7.9 se presentan las geometrías de las intersecciones cónicas y cruces entre sistemas de nitrometano relacionados con su fotodescomposición: (i) intersección cónica $Ci1$, S_1/S_0, [Figura 7.9 (a)]; (ii) intersección cónica $Ci2$, S_2/S_1, [Figura 7.9 (b)]; (iii) intersección cónica $Ci3$, S_2/S_1, [Figura 7.9 (c)]; (iv) intersección cónica $Ci4$, S_3/S_2, [Figura 7.9 (d)]; (v) cruce entre sistemas $Isc1$, T_1/S_0, [Figura 7.9 (e)]; (vi) cruce entre sistemas $Isc2$, T_2/S_1, [Figura 7.9 (f)]; (vii) cruce entre sistemas $Isc3$, T_3/S_1, [Figura 7.9 (g)] y (viii) cruce entre sistemas $Isc4$, T_4/S_2, [Figura 7.9 (h)]. Las energías y configuraciones electrónicas de estos puntos se recogen en la Tabla 7.7.

Entre las intersecciones cónicas anteriores existe una importante diferencia que aparece reflejada en la naturaleza de los vectores de diferencia de gradientes

Tabla 7.7: Energías MS-CASPT2 de las intersecciones cónicas y cruces entre sistemas relacionados con el mecanismo de fotodescomposición de nitrometano.

Geometría[a]	Configuración	$\Delta E(eV)^b$	$\Delta E(kcal/mol)^b$
$Ci1$	S_1/S_0	3.18	73.4
$Ci2$	S_2/S_1	3.64	84.0
$Ci3$	S_2/S_1	4.40	101.4
$Ci4$	S_3/S_2	4.84	111.7
$Isc1$	T_1/S_0	2.79	64.3
$Isc2$	T_2/S_1	3.12	71.9
$Isc3$	T_3/S_1	3.24	74.7
$Isc4$	T_4/S_2	5.29	121.9

[a] Cin e $Iscn$ representan intersección cónica y cruce entre sistemas; n es un ordinal.
[b] Diferencia de energía con respecto a $M1$ en las unidades indicadas.

y de acoplamiento no adiabático, (Fig. 7.9). Mientras que en $Ci1$, $Ci2$ y $Ci3$ dichos vectores implican procesos puramente fotofísicos, es decir, no dan lugar a reacciones directas, no ocurre así con el cónico $Ci4$. Según se observa, su vector de acoplamiento no adiabático apunta hacia la extrusión de oxígeno para dar $CH_3NO + O$.

En la Figura 7.10 se presentan las curvas de energía potencial que unen los cónicos: (a) $Ci1$, (b) $Ci2$ y (c) $Ci3$, con la geometría de Franck-Condon. En todas ellas destaca la ausencia de barrera. La Figura 7.11 presenta: (a) los perfiles de energía entre el punto de Franck-Condon y Ci4 y (b) los perfiles de energía correspondientes a la extrusión de oxígeno desde la geometría Ci4 (111.7 kcal/mol). Esta última ruta, conducente a la formación de nitrosometano CH_3NO ($1^3A''$) y oxígeno atómico O (^3P), posee una barrera tan sólo de 10 kcal/mol, es decir, menor que la energía de la excitación vertical inicial (141.8 kcal/mol). Según se observa, nitrosometano se forma en su primer estado excitado triplete ($1^3A''$) en el que existe una barrera de 27.2 kcal/mol para la disociación homolítica en $CH_3 + NO$, (capítulo 8).

El proceso de extrusión de oxígeno parte del cónico $Ci4$ (S_3/S_2) y tiene lugar en una superficie singlete, por ello la multiplicidad de la función de onda que describe el sistema debe ser singlete. Para la determinación del estado electrónico de los fragmentos se han analizado los determinantes de Slater correspondientes a los productos en el límite de la disociación, (Tabla 7.8).

Según la Tabla 7.8, la multiplicidad global es singlete, si bien los fragmentos individuales son tripletes. La función de onda del estado 1 es:

$$\Psi_1 = 0.83 \cdot [\alpha(4)\beta(6)\alpha(8)\beta(10)] - 0.48 \cdot [\alpha(4)\alpha(6)\beta(8)\beta(10)] \tag{7.16}$$

donde se ha obviado toda referencia a los orbitales doblemente ocupados. Si se realiza el intercambio de las columnas 4 por 10 en el segundo determinante resulta:

$$\Psi_1 = 0.83 \cdot [\alpha(4)\beta(6)\alpha(8)\beta(10)] + 0.48 \cdot [\beta(4)\alpha(6)\beta(8)\alpha(10)] \tag{7.17}$$

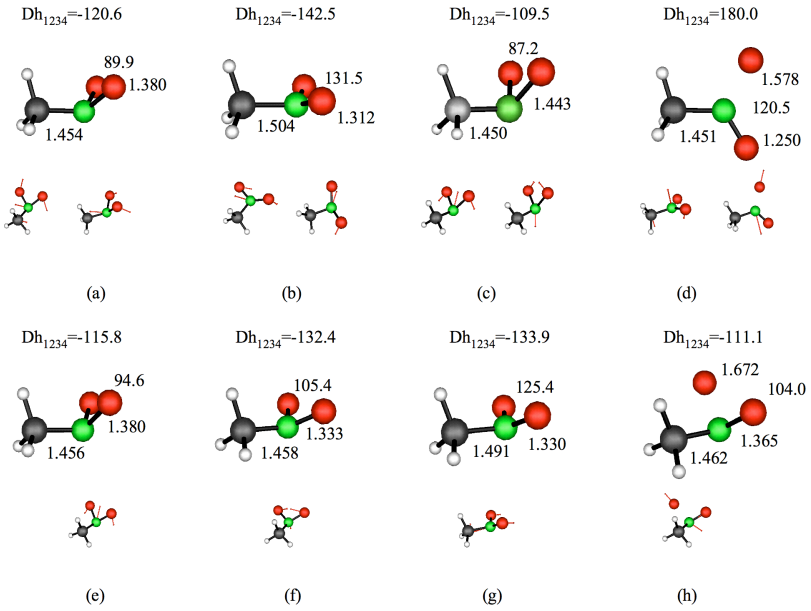


Figura 7.9: Geometrías de las intersecciones cónicas y cruces entre sistemas de nitrometano implicados en su fotodescomposición localizados al nivel CASSCF(14,10)/6-31G*. (a) intersección cónica $Ci1$, S_1/S_0; (b) intersección cónica $Ci2$, S_2/S_1; (c) intersección cónica $Ci3$, S_2/S_1; (d) intersección cónica $Ci4$, S_3/S_2; (e) cruce entre sistemas $Isc1$, T_1/S_0; (f) cruce entre sistemas $Isc2$, T_2/S_1;(g) cruce entre sistemas $Isc3$, T_3/S_1; (h) cruce entre sistemas $Isc4$, T_4/S_2. Las estructuras de menor tamaño representan los vectores de diferencia de gradientes y de acoplamientos no adiabáticos en las intersecciones cónicas y los vectores de diferencia de gradientes en los cruces entre sistemas.

Tabla 7.8: Ocupación de los orbitales activos en el límite de disociación $CH_3NO + O$ en superficies singletes.

Estado	Coeficiente[a]	Determinante[a,b]	Configuración
1	0.83	222u2d2u0d0	$CH_3NO(1^3A'') + O(^3P)$
	-0.48	222u2u2d0d0	
2	0.83	u2222d2u0d0	$CH_3NO(1^3A'') + O(^3P)$
	-0.48	u2222u2d0d0	
3	0.96	u22u2d2d020	$CH_3NO(1^3A'') + O(^3P)$
4	-0.76	22222022000	$CH_3NO(1^1A') + O(^1D)$
	0.48	22202022020	

[a]Coeficientes de los determinantes de la función CASPT1.
[b]Convenio del programa MOLCAS: 2=orbital doblemente ocupado; u=orbital semiocupado (espín α); d=orbital semiocupado (espín β). Orden de los orbitales en el espacio activo: $p_O, \sigma_{NO}, 2s_N, p_O, \sigma_{CN}, \pi^*_{NO}, \pi_{NO}, n\sigma_O, \sigma^*_{NO}, p_O, \sigma^*_{CN}$.

En términos de los fragmentos individuales, dicha función corresponde a $O(^3P)$ $(\alpha(4)\beta(10) + \beta(4)\alpha(10))$ y a $CH_3NO(1^3A'')$ $(\beta(6)\alpha(8) + \alpha(6)\beta(8))$, que son las funciones tripletes de cada uno de los fragmentos [48].

Igualmente, para la segunda raíz, los orbitales semiocupados son 1 (p_O), 6 (π^*_{NO}), 8 $(n\sigma_O)$ y 10 (p_O) resultando una función de onda:

$$\Psi_2 = 0.83 \cdot [\alpha(1)\beta(6)\alpha(8)\beta(10)] - 0.48 \cdot [\alpha(1)\alpha(6)\beta(8)\beta(10)] \tag{7.18}$$

y cambiando las columnas 1 por 10, se obtiene:

$$\Psi_2 = 0.83 \cdot [\alpha(1)\beta(6)\alpha(8)\beta(10)] + 0.48 \cdot [\beta(1)\alpha(6)\beta(8)\alpha(10)] \tag{7.19}$$

que también corresponde a $CH_3NO(1^3A'') + O(^3P)$.

Respecto a la tercera raíz, su configuración indica directamente el carácter $CH_3NO(1^3A'') + O(^3P)$, pues para ambos fragmentos los electrones poseen espines paralelos:

$$\Psi_3 = 0.96 \cdot [\alpha(1)\alpha(4)\beta(6)\beta(8)] \tag{7.20}$$

siendo 1 (p_O), 4 (p_O), 6 (π^*_{NO}) y 8 $(n\sigma_O)$.

Con toda la información anterior, puntos críticos, topología de la superficie entre ellos y carácter de los productos de disociación adiabáticos puede establecerse el mecanismo de fotodescomposición de nitrometano tras excitación a 193 nm. Para ello, se toma como punto de partida la geometría de Franck-Condon en S_3.

El análisis de su hessiana proyectada indica que posee tres frecuencias imaginarias. El modo normal asociado a la mayor de ellas (en valor absoluto) apunta hacia la zona del cruce $Ci4$ (S_3/S_2) que además constituye el punto de menor energía en la superficie S_3. En esta misma superficie se localiza un punto de ensilladura de primer orden, $Sd3$, [Figura 7.6 (h)], cuyo modo imaginario también apunta a la intersección cónica S_3/S_2.

MENÚ SALIR

Por consiguiente, tras la excitación a 193 nm las rutas de reacción más probables deben conducir a $Ci4$:

(i) directa, $M1\ (vt, S_3) \rightarrow Ci4\ (S_3/S_2)$

(ii) indirecta, $M1\ (vt, S_3) \rightarrow Sd3 \rightarrow Ci4\ (S_3/S_2)$

donde vt representa el punto de Franck-Condon.

Con relación a la disociación adiabática en $CH_3 + NO_2\ (1^2A_2)$ debe remontarse la barrera de energía correspondiente al estado de transición $Sd9$. Teniendo en cuenta que no existe barrera para el cónico $Ci4$, la disociación anterior es un proceso poco probable.

Una vez que ha tenido lugar la desactivación no radiativa, existen cuatro posibles rutas en S_2: (1) la disociación adiabática a través de $Sd8$ para generar $NO_2(1^2B_1)$; (2) la disociación en $CH_3NO\ (1^3A'')$ y $O(^3P)$; (3) la desactivación a S_1 a través del cónico $Ci2\ (S_2/S_1)$; y (4) la desactivación a S_1 a través del cónico $Ci3\ (S_2/S_1)$. Como se demuestra en la siguiente discusión las rutas más probables son la (2) y la (3).

De acuerdo con lo expuesto en el capítulo 2, en una molécula poliatómica, con N grados de libertad, una intersección cónica aparece cuando dos estados de la misma multiplicidad se cruzan. Al representar la energía de ambos estados en función de los vectores de diferencia de gradientes (GD) y de acoplamiento no adiabático (NAC) se obtiene la figura de un doble cono. Si la molécula efectúa un desplazamiento en cualquiera de las $(N-2)$ direcciones restantes, ortogonales al plano formado por ambos vectores, se mantiene la degeneración. Las intersecciones cónicas constituyen canales eficientes de desactivación no radiativa. Cuando la molécula alcanza la región de la intersección cónica, su momento se orienta en una dirección aproximadamente paralela al vector de GD. Tras el cruce, la molécula proseguirá en la dirección del vector de GD sólo si atraviesa la intersección cónica *exactamente* por el vértice del cono [137, 138]. Sin embargo, la mayoría de las trayectorias decaerán a través de la región circundante y, en este caso, como demostraron Tully y Preston [139], la diferencia de energía entre las dos superficies en el punto de decaimiento se distribuye en la dirección del vector NAC. Como consecuencia, tras el salto entre las superficies, la molécula se desplazará en el plano formado por los vectores GD y NAC con un momento que será combinación del inicial y del vector NAC.

En la Figura 7.9 (d) se reproducen los vectores GD y NAC para el cónico $Ci4$. Se observa que comprenden las regiones del cónico $Ci2\ (S_2/S_1)$, [Figura 7.9 (b)], (o la del mínimo de S_2, $M4$ [Figura 7.6 (g)]), y la de la extrusión de oxígeno. Por tanto, tras la desactivación a través del cónico $Ci4\ (S_3/S_2)$, las rutas más probables son el decaimiento no radiativo por el cruce $Ci2\ (S_2/S_1)$ y la disociación en $CH_3NO(1^3A'')$ y $O(^3P)$.

En caso de que se poblara la región del mínimo $M4$ tendría lugar un proceso de redistribución vibracional interna (IVR)[5] con lo que quedarían abiertas

[5]Intramolecular Vibrational energy Redistribution.

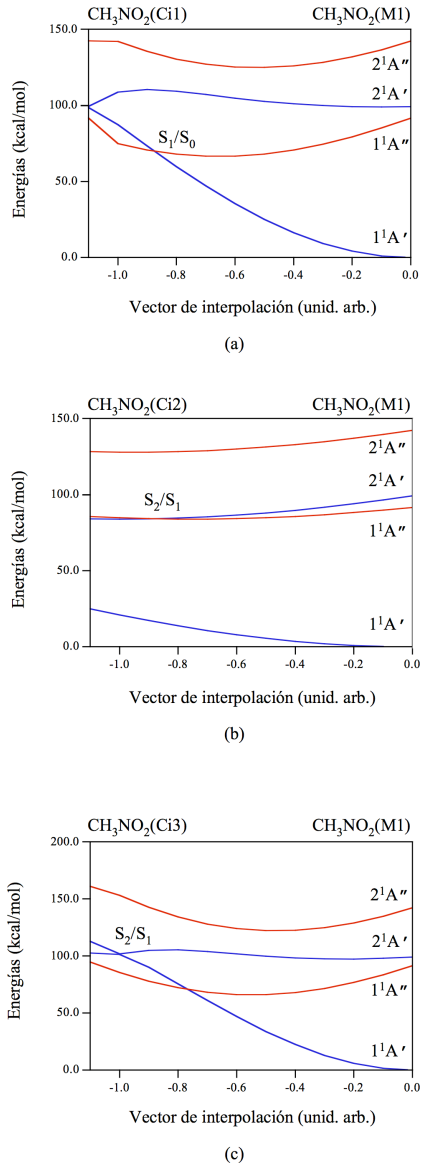
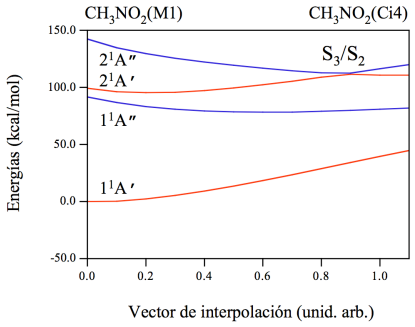
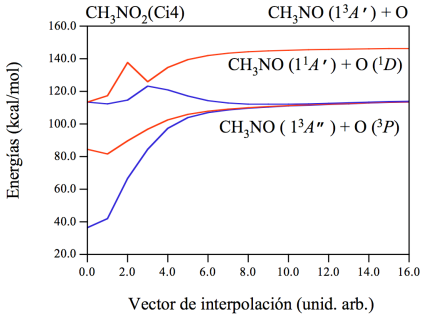


Figura 7.10: Interpolaciones MS-CASPT2 de simetría C_s en estados singletes entre el punto de Franck-Condon y: (a) el cónico $Ci1$, S_1/S_0; (b) el cónico $Ci2$, S_2/S_1; (c) el cónico $Ci3$, S_2/S_1. Se han incluido dos estados de misma simetría en cada cálculo MS-CASPT2.



(a)



(b)

Figura 7.11: Interpolaciones MS-CASPT2 de simetría C_s en estados singletes entre: (a) el punto de Franck-Condon y la intersección cónica $Ci4$, S_3/S_2; (b) el cónico $Ci4$, S_3/S_2, y los productos de la extrusión de oxígeno, CH_3NO $(1^3A'')$ + $O(^3P)$.

otras posibles rutas que poseen aproximadamente la misma barrera de energía, la desactivación a través de $Ci3$ [Figura 7.9 (c)] o la disociación adiabática en CH_3 + NO_2 (1^2B_1). La desactivación a través de la intersección cónica $Ci2$ [Figura 7.9 (b)] va acompañada de la distribución del momento de la molécula en las direcciones de sus vectores GD y NAC, esto es, la molécula es dirigida a un nuevo cruce, $Ci1$ (S_1/S_0) [Figura 7.9 (a)] o, a través de $Sd5$, se dirige hacia la disociación adiabática para generar CH_3 y NO_2 (1^2B_2).

Una vez que el sistema ha alcanzado el estado electrónico fundamental a través de $Ci1$, la molécula posee energía suficiente para disociarse en CH_3 y NO_2 (1^2A_1). A este respecto, $NO_2(1^2A_1)$ debe corresponder a un estado excitado y no al fundamental. Es bien conocido el cruce entre los estados 1^2A_1 y 1^2B_2 a lo largo de un camino de reacción C_{2v}, (véase cap. 6). La hipótesis del estado excitado viene apoyada por la concordancia entre el tiempo de vida estimado para la transición $1^2A_1 \rightarrow 1^2B_2$ (25 μs) y el obtenido por Butler y colaboradores [116] en la detección de emisión fluorescente en la fotodisociación de nitrometano a 193 nm (35 μs). Por el contrario, el tiempo de vida del estado 1^2B_2 es dos órdenes de magnitud inferior (0.2 μs). Se concluye pues que el dióxido de nitrógeno se forma principalmente en sus dos estados de menor energía: 1^2B_2 y 1^2A_1.

MENÚ SALIR

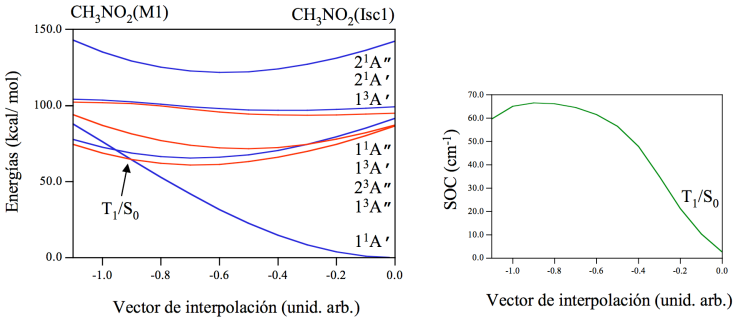
7.7. Disociación en superficies tripletes

En las superficies tripletes se han localizado los siguientes puntos estacionarios: (i) mínimo $M2$, T_1 ($1^3A''$) [Figura 7.6 (c)], (ii) punto de ensilladura de primer orden $Sd4$, T_1 ($1^3A''$), [Figura 7.6 (j)] que conduce a la disociación en $CH_3(1^2A_1) + NO_2(1^2B_2)$, (iii) punto de ensilladura de primer orden $Sd2$, T_2 ($2^3A''$), [Figura 7.6 (e)] que es la geometría de menor energía en esta superficie, (iv) punto de ensilladura de primer orden $Sd6$, T_2 ($2^3A''$), [Figura 7.6 (k)] que corresponde al estado de transición para la disociación en $CH_3(1^2A_1)+NO_2(1^2A_2)$, (v) mínimo $M3$, T_3 ($1^3A'$), [Figura 7.6 (f)], (vi) punto de ensilladura de segundo orden $Sd7$, T_3 ($1^3A'$), [Figura 7.6 (l)] que correlaciona adiabáticamente con los productos de disociación $CH_3(1^2A_1) + NO_2(1^2A_1)$. Asimismo, se han localizado los siguientes cruces entre sistemas: (vii) T_1/S_0, $Isc1$, [Figura 7.9 (e)], (viii) T_2/S_1, $Isc2$, [Figura 7.9 (f)], (ix) T_3/S_1, $Isc3$, [Figura 7.9 (g)], (x) T_4/S_2, $Isc4$, [Figura 7.9 (h)]. Las energías MS-CASPT2 de estos puntos se encuentran recogidas en las Tablas 7.6 y 7.7.

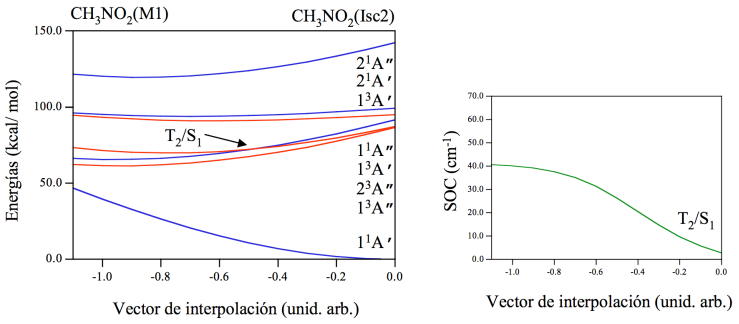
En la Figura 7.12 se representan las interpolaciones en superficies singletes y tripletes entre la geometría de Franck-Condon y la geometría de los cruces $Isc1$, $Isc2$ e $Isc3$, junto con las constantes de acoplamiento de espín-órbita a lo largo de las mismas. La curva de energía potencial entre la geometría de nitrometano en su estado fundamental y el cruce entre sistemas $Isc4$ (T_4/S_2) se muestra en la Figura 7.13 (a), junto con la variación del valor de la constante de acoplamiento de espín-órbita a lo largo de la interpolación. Por último, en la Figura 7.13 (b), se presenta la curva de energía potencial para la extrusión de oxígeno a partir de la geometría del cruce $Isc4$.

El análisis de la influencia de los cruces entre sistemas en los mecanismos de reacción requiere no sólo el conocimiento de las superficies de energía potencial y los correspondientes acoplamientos espín-órbita, sino también estudios dinámicos. Por ello, se abordará el estudio de la probabilidad del cruce entre superficies singletes y tripletes desde una perspectiva cualitativa.

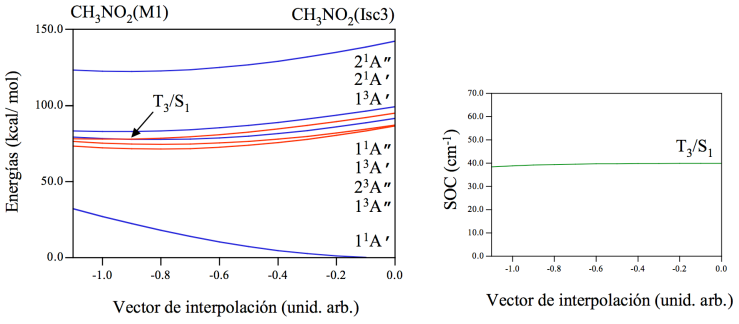
En principio, la influencia de los cruces $Isc2$ e $Isc3$ puede ser descartada debido a que coexisten con dos intersecciones cónicas, $Ci1$ y $Ci2$ (equivalentes en geometría y energía) pues el proceso de conversión interna es más eficiente que el de cruce entre sistemas. Sin embargo, no es éste el caso del cruce entre las superficies S_0 y T_1. De acuerdo con el modelo modificado de Landau-Zener [50] la probabilidad del cruce depende de las constantes de acoplamiento espín-órbita, la velocidad nuclear y la topología local de la superficie de energía potencial, reflejada en el gradiente de la diferencia de energías de ambos estados, ec. (2.151). Dado que el cruce entre sistemas $Isc1$ aparece en una región cercana a un punto de retorno clásico, [Figura 7.12 (a)], la velocidad nuclear no debe ser muy elevada. Además, las constantes de acoplamiento espín-órbita poseen valores altos y el gradiente de ambas superficies es parecido. Por consiguiente es de esperar una alta probabilidad para el cruce $Isc1$. Para el caso de $Isc4$ se puede aplicar el mismo razonamiento. En primer lugar, las constantes de acoplamiento espín-órbita son relativamente elevadas y, según se observa en la Figura 7.13 (a), la región también corresponde a un punto de retorno.



(a)

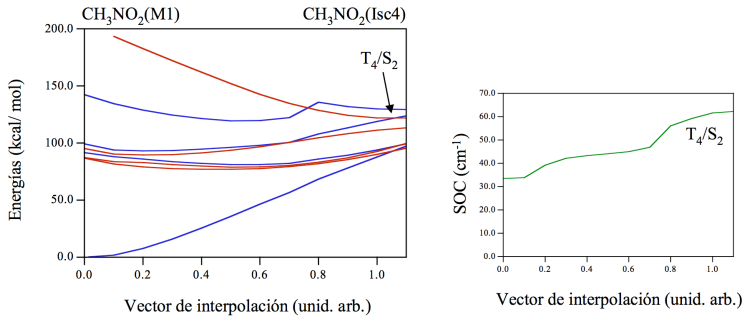


(b)

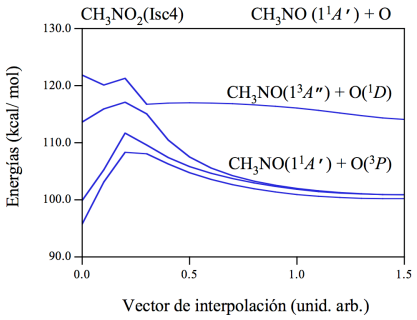


(c)

Figura 7.12: Interpolaciones MS-CASPT2 de simetría C_s en estados singletes y tripletes entre la geometría de Franck-Condon y: (a) el cruce entre sistemas $Isc1$, T_1/S_0; (b) el cruce entre sistemas $Isc2$, T_2/S_1; (c) el cruce entre sistemas $Isc3$, T_3/S_1. Se han incluido dos estados de misma simetría en cada cálculo MS-CASPT2 excepto en el T_3 para el que se ha incluido sólo una raíz. Las magnitudes de las constantes de acoplamiento de espín-órbita se presentan en las gráficas de menor tamaño a la derecha de la gráfica principal.



(a)



(b)

Figura 7.13: Interpolaciones MS-CASPT2 de simetría C_1 en estados singletes y tripletes entre: (a) el punto de Franck-Condon y el cruce entre sistemas $Isc4$; (b) el cruce entre sistemas $Isc4$ y los productos de disociación $CH_3NO + O$. Se han incluido cuatro estados de misma simetría en cada cálculo MS-CASPT2. La magnitud de las constantes de acoplamiento de espín-órbita se presenta en la gráfica de menor tamaño en (a).

7.8. Radical anión nitrometano

En esta sección se presentan los resultados obtenidos mediante los métodos CASSCF y MS-CASPT2 para los estados de valencia del radical anión de nitrometano en términos de: (i) caminos de reacción correspondientes a las disociaciones homolíticas $CH_3 + NO_2^-$ y $CH_3O^- + NO$; (ii) reacciones de isomerización a radical anión metilnitrito. Experimentalmente se demuestra que la molécula de nitrometano en su estado electrónico fundamental puede atrapar un electrón y dar lugar a un estado enlazado por dipolo o un estado aniónico de valencia [141, 142]. Mediante experimentos de transferencia de electrones por colisión con átomos Rydberg de xenón, Lecomte y colaboradores [142] demostraron que ambas formas del radical anión de nitrometano son fácilmente interconvertibles de modo que el anión enlazado por dipolo constituye un paso previo a la formación del anión convencional.

Un factor decisivo en la unión de un electrón por parte de una molécula neutra es su momento dipolar. Fermi y Teller [143] predijeron que un dipolo fijo (no rotante) podría enlazar un electrón siempre y cuando su momento dipolar fuese mayor a 1.625 D. Posteriormente, Crawford y Garrett establecieron que una molécula de momento dipolar mayor a 2.5 D enlazaría permanentemente un electrón [144]. Dado que el momento dipolar de nitrometano neutro es 3.46 D [145], un valor muy por encima del umbral, es posible producir el correspondiente radical anión a partir de la molécula neutra. Para ello se ha hecho uso de diversas técnicas: (i) impacto electrónico [109, 146], (ii) colisión con átomos en estados Rydberg muy excitados [141, 142, 146, 147] o (iii) colisión con átomos de elementos alcalinos [148]. Asimismo, Gruzdkov y Gupta [149] propusieron que el radical anión de nitrometano es producto intermedio de la descomposición de nitrometano sensibilizado por aminas, cuando es sometido a altas presiones del orden de 12-17 GPa.

Gutsev y Barlett, mediante el funcional de la densidad electrónica B3LYP, mediante cálculos MBPT(2), así como mediante la teoría *Electron-Attached Equation of Motion Coupled-Cluster* (EA-EOMCC) [150], estudiaron el estado aniónico de valencia y el estado enlazado por dipolo de nitrometano. De acuerdo con sus resultados, el estado de menor energía del anión unido por dipolo posee una geometría muy similar a la de nitrometano neutro mientras que la geometría del estado aniónico de valencia presenta una disposición tetraédrica en el átomo de nitrógeno.

Las medidas de las afinidades electrónicas experimentales relacionadas con el estado de valencia y el estado enlazado por dipolo poseen un valor de 0.26±0.08 eV y 12±3 meV, respectivamente [141]. Sin embargo, mediante métodos teóricos se han obtenido resultados contradictorios. En relación con el anión radical de valencia, mediante el método MBPT(2) no ha sido posible obtener una estructura enlazada. Por otra parte, los métodos Coupled-Cluster han demostrado ser muy dependientes de la elección de la base monoelectrónica, por ejemplo un método tan preciso como el CCSD(T) produce errores cercanos a 0.3 eV incluso usando una base electrónica de gran tamaño complementada con funciones difusas. Por el contrario, el método B3LYP proporciona un valor de 0.22 eV, muy de acuerdo con el experimental. Con relación al estado enlazado por dipolo,

los cálculos han podido ser convergidos con bases difusas a distintos niveles de teoría. Así, el método EA-EOMCC proporciona un valor de 13 meV, concordante con el valor experimental de 12 meV [141]. Gutsev, Jena y Bartlett [151] estudiaron el estado de valencia del radical anión metilnitrito (CH_3ONO^-) con los métodos anteriores y caracterizaron, al nivel MBPT(2), dos isómeros estables, el *cis* y el *trans* en los que destaca la anómala distancia CH_3O-NO obtenida (1.95 Å). La afinidad electrónica adiabática calculada para metilnitrito (0.60 eV al nivel B3LYP) es mayor que la de nitrometano.

La simetría del estado fundamental de valencia del radical anión de nitrometano es C_s con una conformación tetraédrica del átomo de nitrógeno, [Figura 7.14 (a)]. Para su estudio, se hace uso de un espacio activo idéntico al de la molécula neutra. Se incluyen todos los orbitales de valencia con sus correspondientes virtuales a excepción de los $2s_O$ y los σ_{CH}. El electrón adicional se sitúa en el orbital π^*_{NO}, el LUMO de nitrometano neutro. Por consiguiente, el espacio activo consta de 15 electrones distribuidos en 11 orbitales.

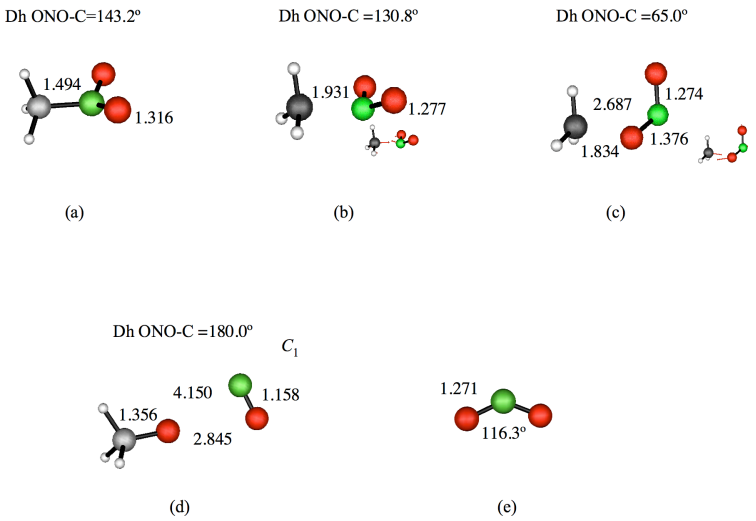


Figura 7.14: Puntos estacionarios del radical anión de nitrometano relacionados con las disociaciones adiabáticas en $CH_3 + NO_2^-$ y $CH_3O^- + NO$ e isomerización a CH_3ONO^- en superficies dobletes: (a) mínimo del radical anión de nitrometano (A); (b) estado de transición para la disociación en $CH_3 + NO_2^-$ (Ts_{CH_3}); (c) estado de transición para la disociación en $CH_3O^- + NO$ (Ts_{CH_3O}); (d) complejo de van der Waals entre el anión metóxido y el radical óxido nítrico (VdW); (e) anión nitrito NO_2^-. Las estructuras de menor tamaño representan los modos imaginarios.

Debe reseñarse que el método CASSCF sobreestima la energía de los radicales aniones referidas a la de las especies neutras a pesar de proporcionar soluciones enlazadas de valencia [153–155]. Por este motivo, todas las energías serán recalculadas al nivel CASPT2 tal y como fue sugerido por Roos y colaboradores [156]. Los puntos críticos implicados en los procesos de disociación homolítica e isomerización son: (i) mínimo del radical anión de nitrometano (A),

de geometría tetraédrica [Figura 7.14 (a)]; (ii) estado de transición para la disociación en $CH_3+NO_2^-$ (Ts_{CH_3}), [Figura 7.14 (b)]; (iii) estado de transición para la disociación en $CH_3O^- + NO$ (Ts_{CH_3O}), [Figura 7.14 (c)]; (iv) complejo de van der Waals entre el anión metóxido y el radical óxido nítrico (VdW), [Figura 7.14 (d)] y (v) anión nitrito NO_2^-, [Figura 7.14 (e)]. La energías CASPT2 de todos estos puntos están recogidas en la Tabla 7.9 junto con las correcciones de energía de punto cero. La afinidad electrónica y la afinidad electrónica vertical de $CH_3NO_2^-$ han sido calculadas por medio de las expresiones ec. (7.21) y (7.22):

$$EA = E_{el}(N) + ZPE_N - E_{el}(A) - ZPE_A = \Delta E_{el} + \Delta E_{nuc} \quad (7.21)$$

$$VEA = E_{el}(N) + ZPE_N - E_{el}(N^-) - ZPE_{N^-} = \Delta E_{el} + \Delta E_{nuc} \quad (7.22)$$

donde N y A hacen referencia a las geometrías de mínima energía de la molécula neutra y del anión. De igual modo $E_{el}(N^-)$ representa la energía electrónica del anión con la geometría de la molécula neutra, N [Figura 7.6 (a)]. El cálculo de la corrección ZPE de N^-, punto no estacionario, requiere la eliminación de contribuciones traslacionales, rotacionales y gradiente de la matriz hessiana correspondiente, tal y como se ha explicado en el capítulo 4.

Tabla 7.9: Energías MS-CASPT2 de los puntos críticos del radical anión de nitrometano en las superficies dobletes.

Geometría	Peso[a]	Energía[b]	ZPE[c]	ΔE
N	0.86	-244.62022	3.24	0.00
	(0.86)[e]	(-244.62022)[e]		
A	0.83	-244.62640	3.06	-0.18[f]
Ts_{CH_3}	0.82	-244.58405	2.75	0.96
Ts_{CH_3O}	0.82[e]	-244.58063[e]	2.68	1.05
VdW	0.84	-244.60926	2.70	0.27
$CH_3 + NO_2^-$	0.83	-244.59319	2.39	0.70
VEA	0.83[e]	-244.60498[e]	2.87	0.40[f]

[a] Peso de la función de onda CASSCF en el cálculo perturbativo.
[b] Base ANO-L, función de referencia CASSCF(15,11).
[c] Energía de punto cero en eV.
[d] Diferencia de energía referida a nitrometano neutro. ZPE incluida.
[e] Técnica de *level shift* imaginario aplicada, (LS=0.1).
[f] La afinidad electrónica debe tomarse con el signo inverso.

Como se observa en la Tabla 7.9, la afinidad electrónica vertical MS-CASPT2 de nitrometano es negativa (-0.40 eV), por consiguiente la unión de un electrón al sistema no está favorecida. Por el contrario, la afinidad electrónica adiabática posee un valor positivo de 0.18 eV y por ello el anión de valencia es más estable que el compuesto neutro. Este valor está de acuerdo con los valores experimentales de 0.26±0.08 eV [141]. Además, a diferencia de otros métodos computacionales como MBPT(2) o CCSD(T), el valor MS-CASPT2 es estable frente los cambios en la base monoelectrónica. La eliminación de las funciones de polarización f en los átomos pesados (C, N, O) tan sólo reduce el valor de la afinidad

electrónica adiabática en 0.16 eV. De igual modo se han realizado pruebas en el sentido inverso aumentando el número de funciones difusas. Al añadir en el centroide de carga de la molécula funciones difusas sin contraer se han encontrado variaciones en el comportamiento de los estados aniónicos MS-CASPT2. Se han variado sistemáticamente los coeficientes de las primitivas. Se ha comenzado con un conjunto de exponentes similar al usado en el estudio de transiciones Rydberg de baja energía [156] (de 0.024 a 0.0006) y se ha escalado progresivamente, según los factores: 0.5, 0.1 y 0.01 [152]. Como resultado se ha obtenido que la solución más baja, el estado enlazado por dipolo, es extremadamente dependiente de los exponentes empleados, por el contrario el estado aniónico de valencia es estable en un intervalo de 0.05 eV [165]. Este hecho se debe al uso de las funciones ANO-L que han demostrado gran precisión en la descripción de diferentes sistemas aniónicos de valencia [153–155].

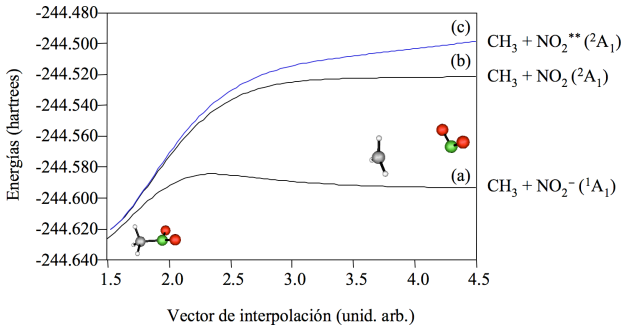


Figura 7.15: Curvas de energía potencial CASPT2 del estado enlazado de valencia del radical anión nitrometano ($^2A'$) y nitrometano neutro ($^1A'$) para la disociación en CH_3 y NO_2^- o NO_2, respectivamente: (a) superficie doblete para el proceso $CH_3NO_2^- \rightarrow CH_3 + NO_2^-$; (b) superficie singlete para el proceso $CH_3NO_2 \rightarrow CH_3 + NO_2$; (c) superficie singlete para las geometrías de la molécula neutra y $CH_3^+ + NO_2^-$, debe observarse que, a pesar de usar estas geometrías finales, el estado electrónico de los fragmentos es neutro.

Las curvas de energía potencial CASPT2 (C_s) para las disociaciones de nitrometano neutro y el radical anión de valencia, se presentan en la Figura 7.15: (a) disociación del radical anión de nitrometano en $CH_3 + NO_2^-$ en superficie doblete, (b) disociación homolítica de nitrometano neutro en $CH_3 + NO_2$ en superficie singlete. Como ya ha sido demostrado, [Figura 7.3], la disociación homolítica de nitrometano neutro es un proceso que carece de barrera extra de salida, por el contrario, la disociación del radical anión presenta una barrera de salida cuyo estado de transición Ts_{CH_3} se encuentra 18 kcal/mol sobre el mínimo de $CH_3NO_2^-$ y 14 kcal/mol por encima de la afinidad electrónica vertical. En consecuencia, el anión radical de valencia se encuentra estabilizado frente a la disociación. Asimismo, se ha estudiado la disociación heterolítica en superficie singlete por medio de una interpolación lineal entre la geometría de nitrometano neutro y las geometrías de mínima energía de los fragmentos CH_3^+ y NO_2^-. Se obtiene que, en fase gaseosa, no es un proceso favorable pues a pesar de la restricción geométrica impuesta, el estado electrónico de los productos de

disociación corresponde al de los fragmentos neutros ($CH_3 + NO_2$).

Con relación a la posibilidad de isomerización entre el radical anión de nitrometano y el radical anión metilnitrito surge la cuestión de la existencia de esta última especie. Como se ha indicado, los resultados B3LYP apoyan su existencia. Según éstos, el radical anión metilnitrito presenta un mínimo, [Figura 7.16 (d)], con una distancia O-NO excesivamente larga 1.890 Å. Mediante otros métodos como EA-EOMCCSD o MBPT(2) se obtiene un resultado similar [151].

Por el contrario, la geometría optimizada CASSCF [Figura 7.14 (d)] no corresponde al mínimo convencional de una molécula, sino a un complejo de van der Waals. Varias razones apoyan esta afirmación: (i) la distancia entre los centros de ambos fragmentos es muy grande, 4 Å, (ii) su análisis vibracional muestra frecuencias muy bajas para varios modos y (iii) existe una perfecta separación de carga entre ambos fragmentos, el NO es neutro y el fragmento metóxido presenta carga -1. Debe indicarse que una descripción cuantitativa de la naturaleza de este complejo requeriría un mayor nivel de teoría, lo que queda fuera de los objetivos del presente trabajo.

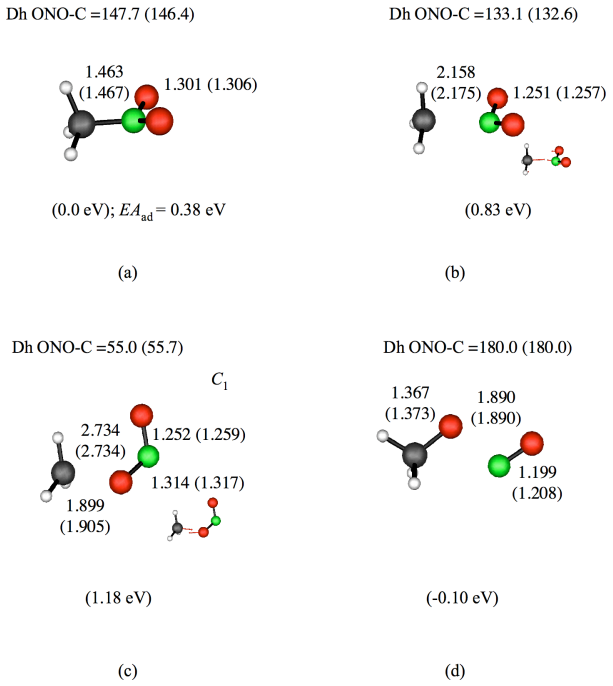


Figura 7.16: Puntos estacionarios del radical anión nitrometano en las superficies dobletes B3LYP/aug-cc-pVTZ: (a) mínimo radical anión de nitrometano; (b) estado de transición para la disociación $CH_3 + NO_2^-$; (c) estado de transición $TsDFT_{CH_3O}$ para el proceso de asociación bimolecular; (d) *trans*-metilnitrito. Entre paréntesis parámetros geométricos B3LYP/aug-cc-pVDZ.

Para aclarar la diferencia de comportamiento entre las superficies obtenidas mediante distintos niveles de cálculo se ha realizado la interpolación lineal corres-

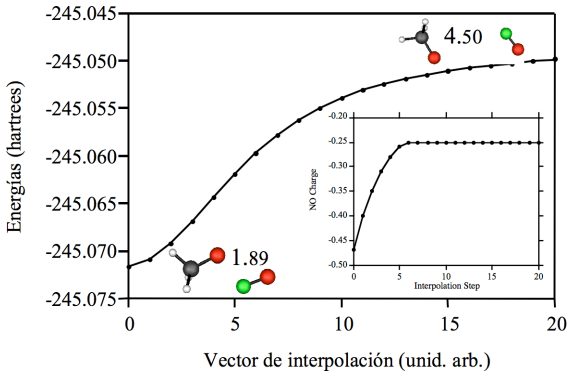


Figura 7.17: Interpolación lineal B3LYP/aug-cc-pVDZ entre *cis*-metilnitrito y los productos de disociación: anión metóxido y óxido nítrico. En la gráfica pequeña se presenta la carga residual de NO a lo largo de la curva.

pondiente a la disociación B3LYP/aug-cc-pVDZ del anión CH_3ONO^-, *trans*-metilnitrito, [Figura 7.17]. La energía electrónica para el proceso presenta un comportamiento monótono creciente sin alcanzar un límite asintótico. Asimismo, en el interior de la figura se ha representado la variación de la carga del fragmento NO a lo largo de dicha interpolación y se observa un comportamiento completamente artificial, de modo que los productos conservan una carga residual al alcanzar el límite de disociación. Estas dos características responden de nuevo al *efecto de rotura de simetría inversa*, análogo al que aparece en la disociación homolítica B3LYP de nitrometano. Se puede concluir pues que el mínimo DFT de metilnitrito no corresponde a un resultado con significado físico, sino a un artificio debido a la deficiencia del método B3LYP.

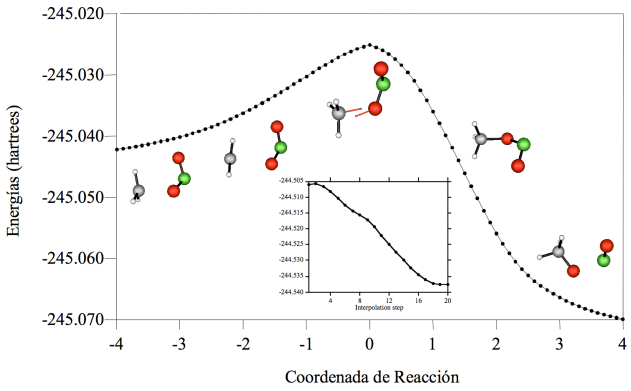


Figura 7.18: Curva IRC B3LYP/aug-cc-pVDZ para el estado de transición $TsDFT_{CH_3O}$. El sentido positivo corresponde a la formación de *trans*-metilnitrito y el negativo a los productos $CH_3 + NO_2^-$. En la gráfica de menor tamaño se presenta la curva de energía potencial CASPT2 entre Ts_{CH_3O} y el complejo de van der Waals.

MENÚ SALIR

Por otra parte, en la región de la isomerización entre el radical anión nitrometano y el radical anión metilnitrito se ha localizado el estado de transición Ts_{CH_3O}, [Figura 7.14 (c)] al nivel CASSCF y el correspondiente estado de transición $TsDFT_{CH_3O}$, [Figura 7.16 (c)], mediante métodos DFT (B3LYP). Ambos puntos son equivalentes en geometría y energía. En la Figura 7.18 se muestra el cálculo IRC (B3LYP/aug-cc-pVDZ) que parte de la geometría $TsDFT_{CH_3O}$. En la dirección positiva se alcanza la región del mínimo anión de metilnitrito, mientras que la dirección negativa conduce a los productos de disociación $CH_3 + NO_2^-$. En la misma figura se representa la interpolación lineal CASPT2 que comienza en la geometría del estado de transición Ts_{CH_3O} y termina en el complejo de van der Waals precursor de la disociación en $CH_3O^- + NO$. Por tanto, el estado de transición Ts_{CH_3O} corresponde al estado de transición para el proceso de asociación bimolecular:

$$CH_3 + NO_2^- \rightarrow [CH_3 - O - NO]^- \rightarrow CH_3O^- + NO$$

A modo de resumen, la Figura 7.19 presenta los principales resultados obtenidos con relación al radical anión nitrometano.

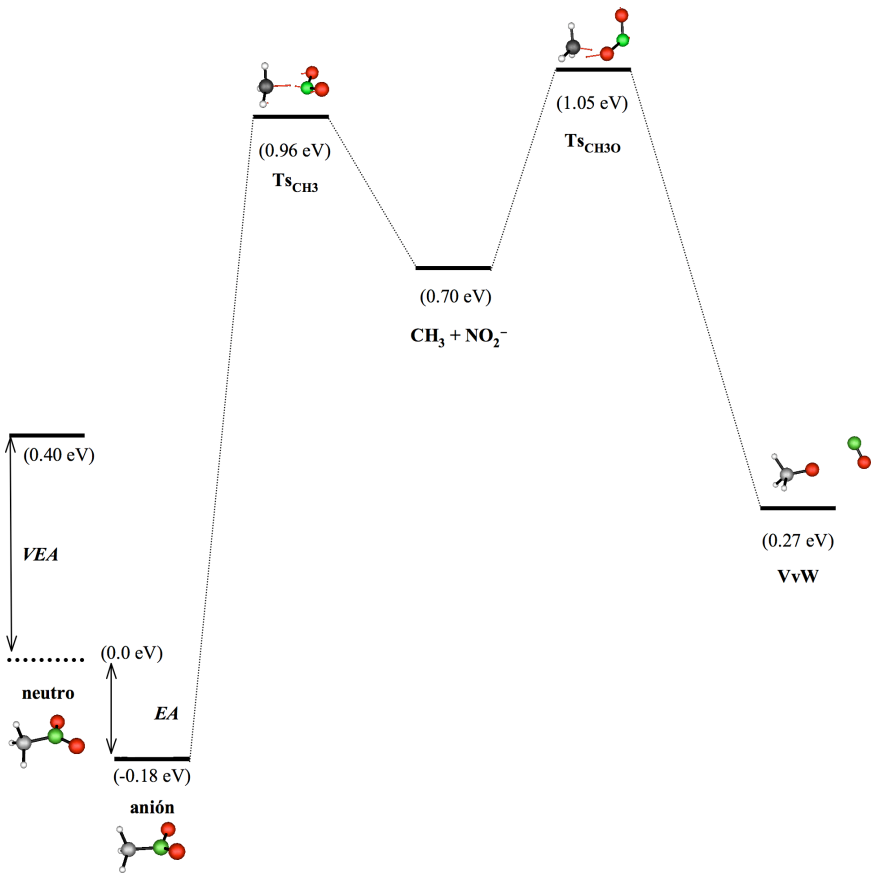


Figura 7.19: Resumen de los principales procesos del radical anión nitrometano.

Capítulo 8

Nitrosometano

8.1. Introducción

Los nitroso derivados son compuestos de gran importancia debido a su aplicabilidad en muy diversos campos. Por ejemplo, son utilizados como reactivos en síntesis orgánicas y como materiales energéticos [157]. Desde el punto de vista bioquímico, resultan de interés pues forman complejos estables con hemo enzimas de hierro (III) tras la degradación de nitroalcanos alifáticos, un proceso que parece estar implicado en su actividad carcinogénica [158]. Además, se generan por fotólisis de nitrocompuestos, en particular nitrosometano procede de la fotólisis de nitrometano tras excitación a 193 nm.

Los monómeros de nitrosoalcanos han sido poco estudiados experimentalmente en comparación con compuestos relacionados como son los haluros de nitrosilo a causa de su baja estabilidad y la rapidez con que isomerizan a oximas, o dimerizan [159]. En relación con sus características químicas, nitrosometano en su forma monomérica posee color azul en disolventes poco polares, mientras que en disoluciones acuosas es incoloro. Por el contrario, en fase sólida es de color blanco y se comprueba que su estructura es dimérica debido a una interacción N-N dando lugar a dióxidos de diazeno, de los cuales se conocen las formas *cis* y *trans* [157, 158, 161]. Por calentamiento de *cis*-$(CH_3NO)_2$ a 80°C se obtiene formaldehido oxima (CH_2NOH), mientras que si se alcanzan los 95°C el principal producto es el monómero [162]. Por otra parte, al calentar el sólido *trans*-$(CH_3NO)_2$ a 28°C se obtiene el dímero *trans* en lugar del monómero [162].

El espectro de absorción UV-visible de nitrosometano fue registrado por primera vez por Dixon y Kroto [160]. Como principal característica presenta una banda de baja intensidad con estructura vibracional entre 600 y 700 nm [159]. Ernsting y colaboradores [163] demostraron que dicha estructura correspondía a un tránsito electrónico acompañado del paso de una geometría eclipsada a una alternada. El estudio de las reacciones fotoquímicas de nitrosometano en fase gaseosa ha sido llevado a cabo por excitación con radiación de longitudes de onda correspondientes a su espectro de absorción. Se observa que la reacción principal es la rotura del enlace C-N para generar CH_3 y NO [164]. Por otra parte se ha comprobado que las tautomerizaciones de nitrosometano a formaldehido oxima

ocurren fácilmente en disolución acuosa en presencia de grupos hidroxilos, lo que sugiere una catálisis ácido-base efectiva por parte de disolventes próticos [157].

8.2. Detalles computacionales

En este estudio [165] se ha hecho uso de tres bases electrónicas distintas: (i) la base ANO-L, C,N,O $[3s2p1d]$/H $[2s1p]$, denominada ANO-L(I), para los cálculos de los puntos estacionarios relevantes, así como en todas las curvas de energía potencial; (ii) la base anterior suplementada con funciones difusas $1s3p$ contraidas a partir de ocho primitivas de cada tipo, denominada ANO-L(II), para el estudio de las transiciones a estados Rydberg; y (iii) la base cc-pVDZ para la localización de los cruces entre superficies.

La optimización de los puntos estacionarios se ha llevado a cabo mediante dos métodos: (i) optimización CASSCF por medio del cálculo de gradientes analíticos y (ii) optimización por medio de la teoría de perturbaciones de segundo orden multiconfiguracional (CASPT2) con cálculo numérico de los gradientes. En los cálculos CASPT2 se mantienen inalterados los orbitales del core electrónico, $1s$. Por otra parte, la localización de los cruces entre superficies se ha realizado al nivel de cálculo CASSCF. Todos los puntos estacionarios, mínimos y puntos de ensilladura, han sido caracterizados por medio de sus frecuencias armónicas de vibración, obtenidas por diagonalización de la matriz de constantes de fuerza cartesianas ponderadas en masa. En el caso del análisis de frecuencias de puntos no estacionarios, las contribuciones rotacionales, traslacionales y de gradiente son eliminadas por proyección de la matriz hessiana (capítulo 4).

La configuración electrónica de nitrosometano en el estado electrónico fundamental ($1^1A'$) es:

$$a' : 1s_O, 1s_N, 1s_C, 2s_O, \sigma_{CH_3}, 2s_N, \sigma_{NO}, \sigma_{CN}, \sigma_{CH_3}, n\sigma_O$$
$$a'' : \pi_{NO}, \sigma_{CH_3}$$

El espacio activo, [Figura 8.1], comprende los siguientes orbitales de valencia: $2s_O$, $2s_N$, σ_{NO}, σ_{CN}, $n\sigma_O$, π_{NO}, σ^*_{NO}, σ^*_{CN} y π^*_{NO}, resultando 12 electrones distribuidos en 9 orbitales, CAS(12,9). Para el estudio de los posibles estados Rydberg se suplementa el espacio activo de valencia con un orbital tipo s y dos orbitales tipo p con lo que resulta una función CAS(12,12).

El cálculo de fuerzas del oscilador y constantes de acoplamiento espín-órbita ha sido llevado a cabo como se ha descrito en capítulos previos.

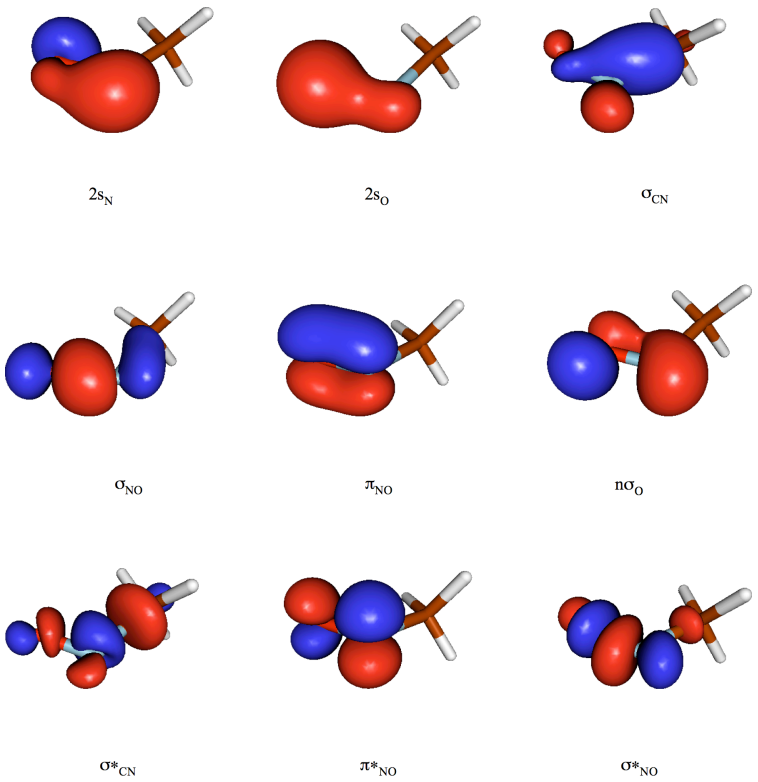


Figura 8.1: Orbitales moleculares de nitrosometano incluidos en el espacio activo.

MENÚ SALIR

8.3. Transiciones verticales

Experimentalmente, ha sido demostrado que nitrosometano posee varios estados Rydberg de baja energía [159] que pueden estar implicados en su fotoquímica. Por consiguiente, es necesario determinar la naturaleza de los estados excitados de menor energía relacionados con sus procesos de fotodescomposición. Como se indica en la sección anterior, para estudiar las posibles transiciones a estados Rydberg se han utilizado las funciones de base ANO-L(II). La Tabla 8.1 recoge las energías MS-CASPT2, con función de referencia CASSCF(12,12), de las transiciones verticales de menor energía de nitrosometano. Estos resultados están de acuerdo con los estudios previos de Lacombe y colaboradores [159]. Asimismo, concuerdan con el trabajo experimental de Ernsting y colaboradores [163] según el cual el origen del tránsito vertical prohibido $A' \rightarrow A''$ se sitúa a 1.79 eV. Los presentes cálculos arrojan un valor de 1.76 eV (40.6 kcal/mol), también comparable con el obtenido por Toniolo y Persico de 39.7 kcal/mol [164] (b). Por último, debe enfatizarse el hecho de que los cuatro estados de menor energía son de valencia lo que implica que, tal y como ocurre en nitrometano, un espacio activo que incluya sólamente orbitales de valencia es suficiente para estudiar la fotoquímica de nitrosometano a las longitudes de onda utilizadas experimentalmente.

Tabla 8.1: Energías y fuerzas del oscilador MS-CASPT2 de las transiciones verticales de nitrosometano.

Estado	Configuración	Peso[a]	ΔE[b]	f[c]
$1^1A'$	G.S.	0.89	0.00	-
$2^1A'$	$(n\sigma_O)^0 \rightarrow (\pi^*_{NO})^2$	0.88	4.96	$7.65{\cdot}10^{-5}$
			(4.75)	$(8.16{\cdot}10^{-5})$
$3^1A'$	$n\sigma_O \rightarrow 3p$	0.61	6.54	$8.64{\cdot}10^{-3}$
	$n\sigma_O \rightarrow 3s$	0.29		
$4^1A'$	$n\sigma_O \rightarrow 3p$	0.29	7.20	$3.75{\cdot}10^{-2}$
	$n\sigma_O \rightarrow 3s$	0.61		
$5^1A'$	$\pi_{NO} \rightarrow \pi^*_{NO}$	0.87	9.44	$3.08{\cdot}10^{-5}$
$1^1A''$	$n\sigma_O \rightarrow \pi^*_{NO}$	0.89	1.76	$5.12{\cdot}10^{-4}$
			(1.66)	$(5.92{\cdot}10^{-3})$
$2^1A''$	$\sigma_{NO} \rightarrow \pi^*_{NO}$	0.67	6.29	$1.51{\cdot}10^{-3}$
	$(n\sigma_O)(\pi_{NO}) \rightarrow (\pi^*_{NO})^2$	0.26	(6.09)	$(6.00{\cdot}10^{-3})$
$3^1A''$	$n\sigma_O \rightarrow 3p$	0.87	7.37	$1.77{\cdot}10^{-2}$

[a] Peso de la función de referencia CASSCF en el cálculo perturbativo.
[b] Diferencia de energía MS-CASPT2 con la base ANO-L (II) en eV. La geometría utilizada es la optimizada al nivel CASPT2 con la base ANO-L (I). Se ha empleado la técnica del *level shift* imaginario con un valor igual a 0.1. Los valores entre paréntesis son los obtenidos al nivel CASPT2/ANO-L(I).
[c] Fuerza del oscilador en unidades atómicas. Los valores entre paréntesis son los obtenidos al nivel CASPT2/ANO-L(I).

8.4. Disociación $CH_3NO \rightarrow CH_3 + NO$

En esta sección se presentan los cálculos y resultados relativos a la descomposición de nitrosometano en radical metilo y óxido nítrico, en superficies singletes y tripletes. En la Figura 8.2 se presentan las geometrías los puntos críticos implicados en dicho proceso, mínimos, puntos de ensilladura, intersecciones cónicas, cruces entre sistemas y puntos no estacionarios denotados por Mn, Sdn, Cin, $Iscn$ y Nsn, respectivamente, siendo n un ordinal. Sus energías CASPT2 se recogen en la Tabla 8.2. Debe indicarse que los parámetros geométricos obtenidos están de acuerdo con los calculados por otros autores [164, 166], siendo las diferencias que se observan atribuibles a los distintos espacios activos utilizados en cada trabajo.

Tabla 8.2: Energías CASPT2 de los puntos críticos relacionados con la disociación de nitrosometano en radical metilo y óxido nítrico en las superficies singletes y tripletes.

Geometría	Estado[a]	Configuración	ΔE[b]
$M1$	$1^1A'$	G.S.	0.0
$M2$	$1^1A''$	$n\sigma_O \rightarrow \pi^*_{NO}$	34.4
$Sd1$	$1^1A''$	$n\sigma_O \rightarrow \pi^*_{NO}$	47.4
$M3$	$2^1A'$	$(n\sigma_O)^0 \rightarrow (\pi^*_{NO})^2$	72.0
$M4$	$2^1A''$	$\sigma_{NO} \rightarrow \pi^*_{NO}$	110.0
$M5$	$1^3A''$	$n\sigma_O \rightarrow \pi^*_{NO}$	14.4
$M6$	$1^3A'$	$\pi_{NO} \rightarrow \pi^*_{NO}$	80.6
$Sd2$	$1^3A''$	$n\sigma_O \rightarrow \pi^*_{NO}$	41.6
$Isc1$	$1^3A''/1^1A'$	T_1/S_0	17.8
$Isc1b$	$1^1A''/1^3A''$	S_1/T_1	82.0
$Ci0$	$1^1A''/1^1A'$	S_1/S_0	49.0

[a]Función de referencia CASSCF(12,9)/ANO-L(I).
[b]Diferencia de energía en kcal/mol respecto a $M1$.

En la Figura 8.3 se muestran los perfiles de energía correspondientes a las interpolaciones lineales (C_s) para la disociación de nitrosometano en radical metilo y óxido nítrico en los cuatro estados singletes de valencia de menor energía. El mínimo de nitrosometano en la superficie S_0 posee una geometría eclipsada $M1$, [Figura 8.2(a)], y su disociación homolítica en $CH_3(1^2A_1) + NO(X^2\Pi)$ no presenta barrera extra de salida, resultado que concuerda con el de Zhang y colaboradores [167]. La energía de disociación es de 39 kcal/mol, un valor muy cercano al obtenido computacionalmente por Toniolo y Persico (38.3 kcal/mol) [164] (b), al experimental de Wollf y Wagner (39 kcal/mol) [168] y al de Jodkowski y colaboradores (40.3 kcal/mol) [169].

Por otra parte, el estado S_1 de nitrosometano posee una conformación alternada $M2$, [Figura 8.2 (b)], como demostraron experimentalmente Ernsting y colaboradores [163]. El proceso de disociación homolítica C-N en este estado presenta una barrera de energía de 13 kcal/mol, que corresponde a la diferencia de energía entre el mínimo $M2$ y el estado de transición para dicho proceso $Sd1$, [Figura 8.2 (c)]. La energía de enlace es de 4.5 kcal/mol, valor que difiere ligeramente de las -0.3 kcal/mol propuestas en la referencia [164] (b). Con relación

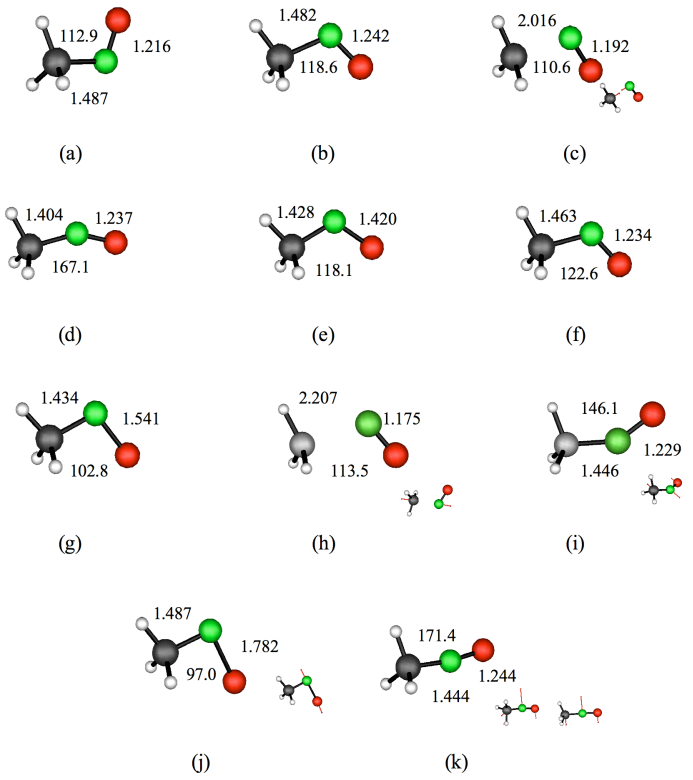


Figura 8.2: Puntos críticos CASPT2 de nitrosometano implicados en su disociación homolítica en CH_3 y NO en su estado electrónico fundamental y los tres estados excitados de menor energía: (a) mínimo $M1$, S_0 ($1^1A'$); (b) mínimo $M2$, S_1 ($1^1A''$); (c) estado de transición $Sd1$, S_1 ($1^1A''$); (d) mínimo $M3$, S_2 ($2^1A'$); (e) mínimo $M4$, S_3 ($2A''$); (f) mínimo $M5$, T_1 ($1^3A''$); (g) mínimo $M6$, T_2 ($1^3A'$); (h) estado de transición $Sd2$, T_1; (i) cruce entre sistemas (CASSCF) $Isc1$, T_1/S_0; (j) cruce entre sistemas (CASSCF) $Isc1b$, S_1/T_1; (k) intersección cónica (CASSCF) $Ci0$, S_1/S_0. Las estructuras de menor tamaño representan (i) modos imaginarios, para los puntos estacionarios; (ii) vectores de diferencia de gradientes y de acoplamiento no adiabático, para las intersecciones cónicas.

al estado electrónico de los fragmentos se observa que, al igual que sucede en nitrometano, el radical metilo se genera siempre en su estado electrónico fundamental (1^2A_1) por lo que las excitaciones tienen lugar en el radical óxido nítrico. Adiabáticamente, las superficies S_0 y S_1 correlacionan con el estado $NO(X^2\Pi)$, análogamente, las superficies S_2 y S_3 correlacionan con $NO(A^2\Sigma^+)$.

Para estas dos últimas superficies, tal y como se observa en la Figura 8.3, las barreras de energía para la disociación son bastante elevadas.

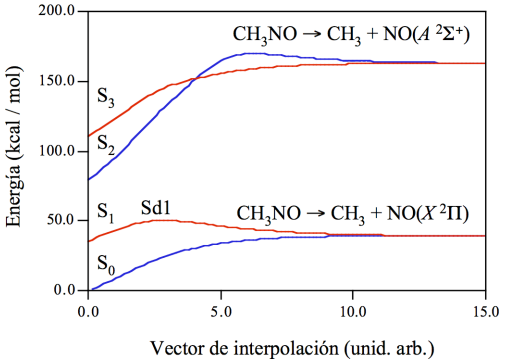
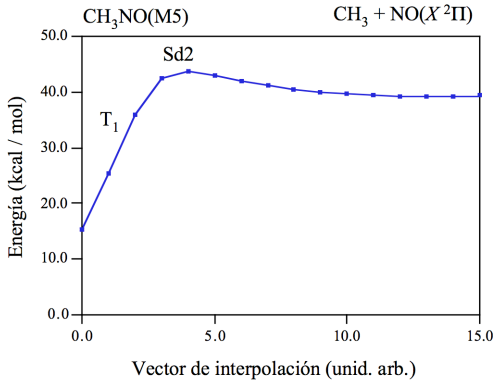


Figura 8.3: Interpolaciones lineales MS-CASPT2 de simetría C_s para el proceso de disociación homolítica de nitrosometano en CH_3 y NO en el estado electrónico fundamental y los tres estados singletes excitados de menor energía. La geometría inicial en todos los casos es la de nitrosometano en el mínimo correspondiente a cada estado.

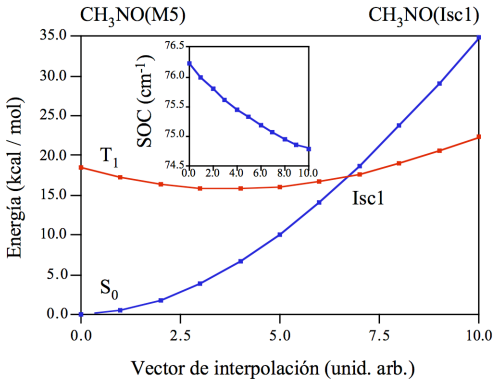
Nitrosometano posee un único estado triplete de baja energía, el $1^3A''$ a 14.4 kcal/mol, que presenta un mínimo con conformación alternada $M5$, [Figura 8.2 (f)]. El mínimo del siguiente estado triplete ($1^3A'$), $M6$ [Figura 8.2 (g)], ha sido localizado a 80.6 kcal/mol por lo que no resulta relevante para la presente discusión. En la Figura 8.4 (a) se muestra el perfil de energía potencial para la disociación homolítica de nitrosometano en la superficie T_1 ($1^3A'$). Su barrera de energía, desde $M5$, es de 27.3 kcal/mol y se corresponde con la geometría del estado de transición $Sd2$ [Figura 8.2 (h)]. La energía de disociación de enlace es $\sim$ 25 kcal/mol, un valor no muy superior al obtenido en la referencia [164] (b) de $\sim$ 19 kcal/mol.

Se ha podido localizar el punto de mínima energía de un cruce entre las superficies S_0 y T_1, $Isc1$ [Figura 8.2 (i)], que se encuentra tan solo a 17.8 kcal/mol por encima del mínimo $M1$. La interpolación lineal entre este mínimo y el cruce $Isc1$, junto con el valor de las constantes de acoplamiento espín-órbita a lo largo de la interpolación se representan en la [Figura 8.4 (b)]. La baja energía del cruce $Isc1$ y los altos valores de las constantes de acoplamiento espín-órbita, parecen sugerir un cruce entre sistemas muy efectivo, esto es, desempeñaría un papel importante en la disociación homolítica de nitrosometano. Este hipotético mecanismo constaría de dos etapas: (1) cruce entre sistemas $S_0 \rightarrow T_1$ y (2) disociación $CH_3 + NO$ en T_1. Sin embargo, cálculos dinámicos al nivel MP2 indican

que el proceso no es muy probable puesto que la molécula de nitrosometano no alcanza la región del cruce [165].



(a)



(b)

Figura 8.4: Interpolaciones lineales CASPT2 de simetría C_s para: (a) la disociación de nitrosometano en el estado triplete de menor energía; (b) interpolación lineal en las superficies S_0 y T_1 entre las geometrías del mínimo de nitrosometano y el cruce $Isc1$. En el interior de la misma se representa la magnitud del acoplamiento de espín-órbita a lo largo de la interpolación.

Asimismo, han sido localizados dos puntos críticos adicionales: (i) un cruce entre sistemas $Isc1b$, [Figura 8.2 (j)], a 82.0 kcal/mol sobre $M1$ que debido a su elevada energía y el pequeño valor de las constantes de acoplamiento espín-órbita que presenta (1-2 cm^{-1}) no parece influir en el mecanismo de disociación de nitrosometano y (ii) una intersección cónica $Ci0$, [Figura 8.2 (k)] localizada a 49 kcal/mol sobre $M1$, esta diferencia de energía sugiere que la desactivación no radiativa conducente a S_0 puede ser posible.

MENÚ SALIR

Por último, debe indicarse que el valor elevado de las energías calculadas, en comparación con las experimentales, puede deberse a que la transición $S_0 \rightarrow S_1$ procede de una banda caliente, como fue propuesto por Dixon y Kroto [160], así como por las limitaciones propias del método CASPT2.

8.5. Tautomerización $CH_3NO \rightarrow CH_2NOH$

En esta sección se presentan los resultados obtenidos para la reacción de tautomerización de nitrosometano a formaldehido oxima. La Figura 8.5 muestra las geometrías CASPT2 de los puntos críticos de nitrosometano, implicados en dicho proceso, para el estado electrónico fundamental y el primer estado singlete excitado. El espacio activo debe incluir además los orbitales σ_{CH} y σ^*_{CH} del hidrógeno que migra, con lo que resulta una función de onda CASSCF(14,11). En la Tabla 8.3 se presentan las energías de dichos puntos.

Los puntos críticos relevantes para este proceso son: (i) el mínimo $M1$, [Figura 8.2 (a)], (ii) *s-cis*-formaldehido oxima $M7$, [Figura 8.5 (a)], (iii) *s-trans*-formaldehido oxima $M8$, [Figura 8.5 (b)] y (iv) el estado de transición para la migración de hidrógeno y formación de *s-cis*-formaldehido oxima $Sd3$, [Figura 8.5 (c)]. La barrera para esta última reacción en el estado fundamental es de 61.0 kcal/mol. El estado S_1 de nitrosometano posee una conformación alternada $M2$, [Figura 8.2 (b)], sin embargo no existe ningún punto estacionario correspondiente a formaldehido oxima en S_1. Una optimización restringida, de simetría C_s, conduce a $Ns1$ [Figura 8.5 (d)], un punto no estacionario cuyo único modo imaginario asociado (dirección de máxima pendiente) apunta hacia la intersección cónica $Ci1$ [Figura 8.5 (e)]. De la Figura 8.6 se extrae que la tautomerización en S_1 no es un proceso muy probable; en primer lugar, es destacable la presencia de la intersección cónica $Ci1$ entre productos y reactivos. En particular, el paso del mínimo de nitrosometano S_1 hacia este cruce presenta una barrera de 78.0 kcal/mol sobre $M1$ que se corresponde con el estado de transición $Sd4$ [Figura 8.5 (f)]. En segundo lugar, se observa que la región de formaldehido oxima en la superficie S_1 conduce directamente a $Ci1$. En este punto, las direcciones de los vectores de diferencia de gradientes y de acoplamiento no adiabático sugieren que tras la desactivación no radiativa pueden poblarse tanto la región de nitrosometano como la de formaldehido oxima.

8.6. Tautomerización $CH_3NO \rightarrow CH_2NHO$

En este apartado se estudia la reacción de tautomerización debida a la migración de uno de los hidrógenos del metilo hacia el nitrógeno del grupo nitroso, la isomerización de nitrosometano a nitrona. En la Figura 8.7 se representan las geometrías CASPT2 de los puntos críticos implicados en dicho proceso. En el estado electrónico fundamental se han localizado: (i) un mínimo nitrona $M9$ [Figura 8.7 (a)] y (ii) el estado de transición que comunica nitrosometano $M1$ con nitrona $M9$, $Sd5$ [Figura 8.7 (b)], que posee una barrera de energía de 50.9 kcal/mol, valor que concuerda con los propuestos por diversos autores, 50

MENÚ SALIR

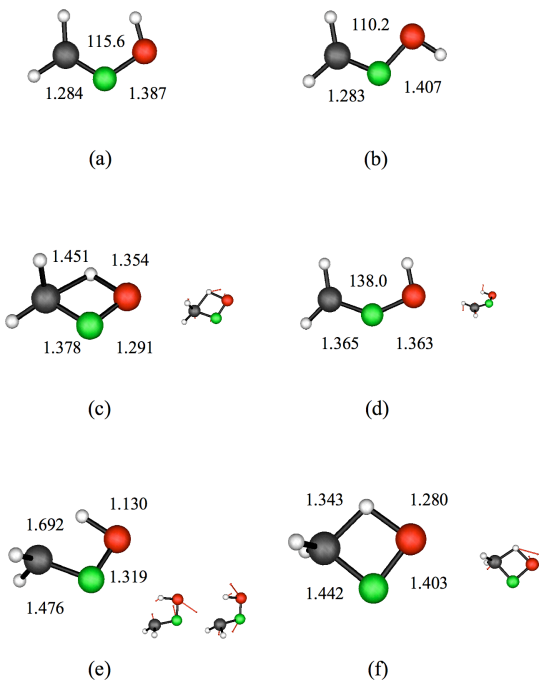


Figura 8.5: Puntos críticos CASPT2 implicados en la isomerización de nitrosometano a formaldehido oxima en S_0 y S_1: (a) *s-cis*-formaldehido oxima $M7$, S_0 (C_s); (b) *s-trans*-formaldehido oxima $M8$, S_0 (C_s); (c) estado de transición para isomerización nitroso-oxima $Sd3$, S_0 (C_1); (d) punto no estacionario *s-cis*-formaldehido oxima $Ns1$, geometría optimizada restringida a simetría C_s en S_1; (e) intersección cónica (CASSCF) S_1/S_0, $Ci1$; (f) estado de transición para isomerización nitroso-oxima $Sd4$, S_1 (C_s). Las estructuras de menor tamaño corresponden a (i) modos imaginarios para los puntos estacionarios y (ii) vectores de diferencia de gradientes y de acoplamiento no adiabático para las intersecciones cónicas.

Tabla 8.3: Energías CASPT2 de los puntos críticos implicados en la tautomerización $CH_3NO \rightarrow CH_2NOH$.

Geometría[a]	Estado	Configuración	ΔE^b
$M1$	$1^1A'$	G.S.	0.0
$M7$	$1^1A'$	G.S.	-8.4
$M8$	$1^1A'$	G.S.	-13.6
$Sd3$	$1^1A'$	G.S.	61.0
$Ns1$	$1^1A''$	$n\sigma_O \rightarrow \pi^*_{CN}$	112.3
$Ci1$	$1^1A''/1^1A'$	S_1/S_0	79.3
$Sd4$	$1^1A''$	$n\sigma_O \rightarrow \pi^*_{NO}$	77.9

[a]Función de referencia CASSCF(14,11)/ANO-L(I).
[b]Diferencia de energía en kcal/mol respecto a $M1$.

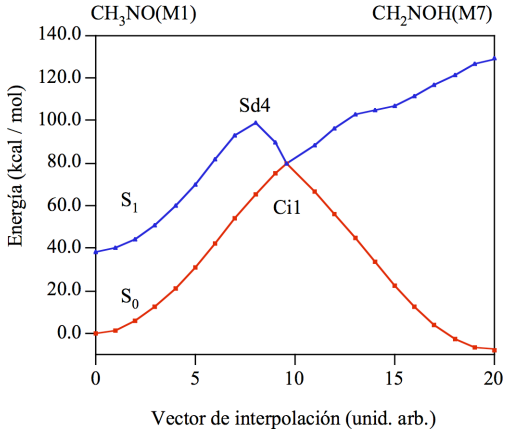


Figura 8.6: Interpolaciones lineales entre nitrosometano y formaldehido oxima para los estados S_0 y S_1. El punto central corresponde a la intersección cónica $Ci1$.

kcal/mol a 298 K de Polasek y Turecek [170] mediante la metodología G2(MP2), 47 kcal/mol de Alcami y colaboradores [171] al nivel B3LYP/6-311G+(2df,2p) y 51 kcal/mol de Vladimiroff [172] al nivel B3LYP/6-311G**. La Tabla 8.4 recoge las energías de todos los puntos implicados en la tautomerización a nitrona.

Al igual que ocurre con formaldehido oxima, la superficie S_1 en la región de la nitrona no presenta ningún punto estacionario. Por tanto, para determinar la dirección de máxima pendiente se realiza una nueva optimización restringida a simetría C_s obteniéndose el punto no estacionario $Ns2$ [Figura 8.7 (c)]. Por proyección de su matriz hessiana se encuentra que posee un único modo imaginario que apunta hacia la intersección cónica $Ci2$ [Figura 8.7 (d)]. Es decir, la superficie S_1 en la región de nitrona presenta características muy similares a las de la región equivalente en formaldehido oxima. La ruta más favorable es la desactivación a través de la intersección cónica (Ci2). La isomerización directa

MENÚ SALIR

Tabla 8.4: Energías CASPT2 de los puntos críticos implicados en la tautomerización $CH_3NO \rightarrow CH_2NHO$.

Geometría[a]	Estado	Configuración	ΔE[b]
$M1$	$1^1A'$	G.S.	0.0
$M9$	$1^1A'$	G.S.	-3.0
$Sd5$	$1^1A'$	G.S.	50.9
$Ns2$	$1^1A''$	$n\sigma_O \rightarrow \pi^*_{CN}$	82.8
$Ci2$	$1^1A''/1^1A'$	S_1/S_0	60.3
$Sd6$	$1^1A''$	$n\sigma_O \rightarrow \pi^*_{NO}$	41.6

[a]Función de referencia CASSCF(14,11)/ANO-L(I).
[b]Diferencia de energía en kcal/mol respecto a $M1$.

desde nitrosometano hasta nitrona implicaría remontar una barrera (límite superior) de 95 kcal/mol, para posteriormente decaer a S_0 a través de $Ci2$. Por tanto, no es un proceso favorable. La isomerización de nitrona ($M9$) a *s-trans*-formaldehido oxima ($M8$) ocurre a través del estado de transición $Sd6$, [Figura 8.7 (e)], que corresponde a una barrera de energía de 44.6 kcal/mol sobre nitrona $M9$. Por último, mediante una interpolación lineal, se ha estimado que el proceso de disociación de nitrona a metileno y ácido hiponitroso presenta una barrera de 105 kcal/mol, una energía muy elevada.

8.7. Isomerización $CH_3NO \rightarrow CH_3ON$

Para finalizar, se considera la reacción de isomerización a metoxinitreno (CH_3ON) de la que no hay evidencias experimentales. Sin embargo, su estudio es relevante a causa de que la molécula más simple de esta clase, hidroxinitreno (HON), ha sido recientemente detectada y se cree que puede desempeñar un importante papel en procesos de combustión así como en química atmosférica [173].

La Figura 8.8 recoge todos los puntos críticos relacionados con la isomerización a metoxinitreno. Se han localizado tres mínimos: (i) S_0, $M10$ [Figura 8.8 (a)], (ii) S_1, $M11$ [Figura 8.8 (b)], (iii) S_2, $M12$ [Figura 8.8 (c)]. De igual modo, en las superficies tripletes se han encontrado dos mínimos: (iv) T_1, $M13$ [Figura 8.8 (d)] y (v) T_2, $M14$ [Figura 8.8 (e)]. El estado fundamental de metoxinitreno es un estado triplete con conformación alternada ($M13$) a unas 30 kcal/mol sobre el mínimo de nitrosometano $M1$. Los perfiles de energía correspondientes a las isomerizaciones en S_0, S_1 y T_1, [Figura 8.9 (a)], muestran unas barreras de energía de considerable magnitud para los procesos de isomerización directos, respectivamente: en S_0 $Sd7$ a 57.7 kcal/mol, en S_1 $Sd8$ a 39.8 kcal/mol y en T_1 $Sd9$ a 43.8 kcal/mol. Los valores anteriores son demasiado altos en comparación con los correspondientes a la disociación homolítica C-N o las tautomerizaciones. Como consecuencia, el proceso de isomerización directa es poco probable.

En esta región, se han localizado tres cruces, una intersección cónica $Ci3$, [Figura 8.8 (i)], y dos cruces entre sistemas, $Isc2$ e $Isc3$ [Figuras 8.8 (j) y (k)].

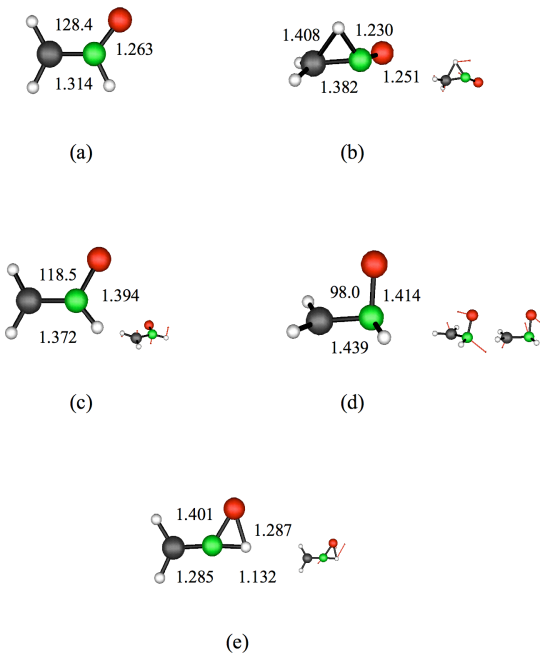


Figura 8.7: Puntos críticos CASPT2 implicados en la isomerización de nitrosometano a nitrona en S_0 y S_1: (a) nitrona $M9$, S_0 (C_s); (b) estado de transición para la isomerización nitroso-nitrona $Sd5$, S_0 (C_1); (c) punto no estacionario de nitrona $Ns2$, geometría optimizada restringida a simetría C_s en S_1; (d) intersección cónica (CASSCF) S_1/S_0, $Ci1$; (e) estado de transición para isomerización nitrona-*s-trans*-formaldehido oxima $Sd6$, S_1 (C_s). Las estructuras de menor tamaño corresponden a (i) modos imaginarios para los puntos estacionarios y (ii) vectores de diferencia de gradientes y de acoplamiento no adiabático para las intersecciones cónicas.

MENÚ SALIR

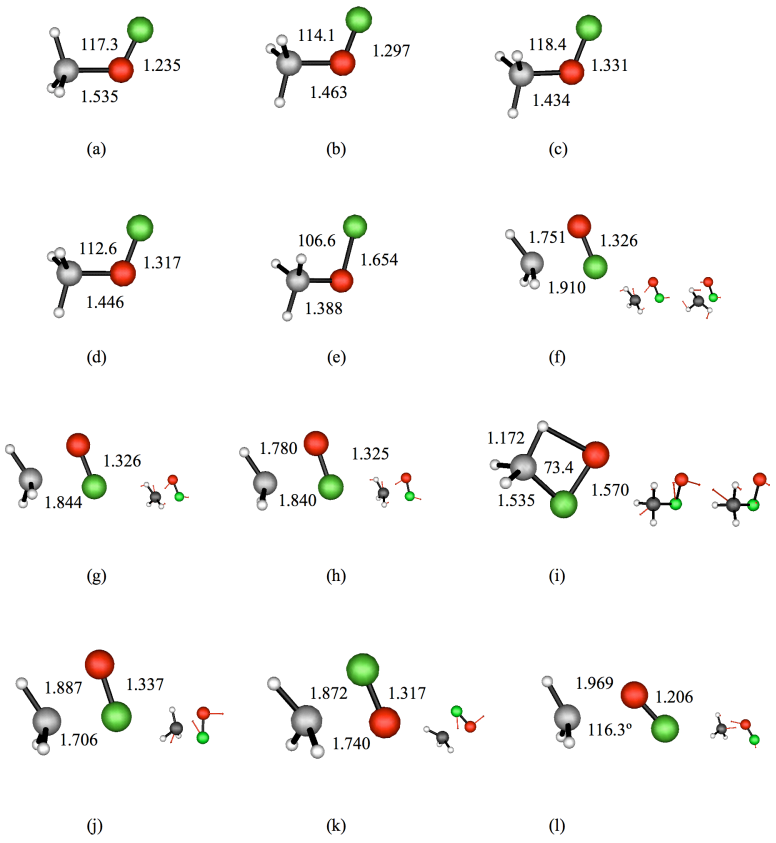


Figura 8.8: Puntos críticos CASPT2 implicados en la isomerización de nitrosometano a metoxinitreno: (a) metoxinitreno $M10$, S_0 ($1^1A'$); (b) metoxinitreno $M11$, S_1 ($1^1A''$); (c) metoxinitreno $M12$, S_2 ($2^1A'$); (d) metoxinitreno $M13$, T_1 ($1^3A''$); (e) metoxinitreno $M14$, T_2 ($1^3A'$); (f) estado de transición para la isomerización en S_0, $Sd7$; (g) estado de transición para la isomerización en S_1, $Sd8$; (h) estado de transición para la isomerización en T_1, $Sd9$; (i) intersección cónica (CASSCF) S_1/S_0, $Ci3$; (j) cruce entre sistemas (CASSCF) T_1/S_0, $Isc2$; (k) cruce entre sistemas (CASSCF) S_0/T_1, $Isc3$; (l) estado de transición para la recombinación en T_1 ($1^3A''$), $Sd10$. Las estructuras de menor tamaño corresponden a (i) modos imaginarios para los puntos estacionarios y (ii) vectores de diferencia de gradientes y de acoplamiento no adiabático para las intersecciones cónicas.

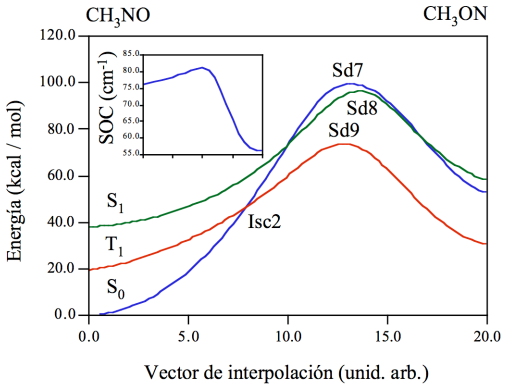
Tabla 8.5: Energías CASPT2 de los puntos críticos implicados en la isomerización $CH_3NO \rightarrow CH_3ON$.

Geometría[a]	Estado	Configuración	ΔE[b]
$M1$	$1^1A'$	G.S.	0.0
$M10$	$1^1A'$	capa cerrada	51.4
$M11$	$1^1A''$	$n\sigma_O \rightarrow \pi^*_{NO}$	57.3
$M12$	$2^1A'$	$(n\sigma_O)^0 \rightarrow (\pi^*_{NO})^2$	98.0
$M13$	$1^3A''$	$n\sigma_O \rightarrow \pi^*_{NO}$	29.8
$M14$	$1^3A'$	$\pi_{NO} \rightarrow \pi^*_{NO}$	143.8
$Sd7$	$1^1A'$	G.S.	109.1
$Sd8$	$1^1A''$	$n\sigma_O \rightarrow \pi^*_{NO}$	97.1
$Sd9$	$1^3A''$	$n\sigma_O \rightarrow \pi^*_{NO}$	73.5
$Ci3$	$1^1A''/1^1A'$	S_1/S_0	70.6
$Isc2$	$1^3A''/1^1A'$	T_1/S_0	46.0
$Isc3$	$1^1A'/1^3A''$	S_0/T_1	47.2
$Sd10$	$1^3A''$	$n\sigma_O \rightarrow \pi^*_{NO}$	51.6

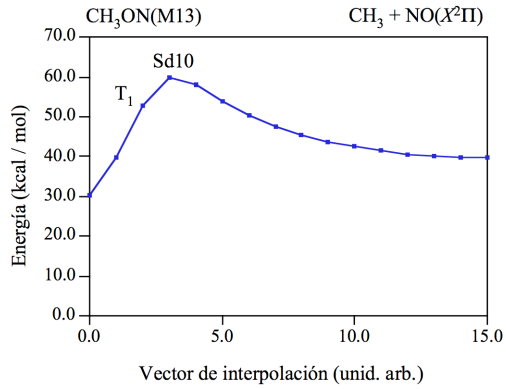
[a]Función de referencia CASSCF(12,9)/ANO-L(I).
[b]Diferencia de energía en kcal/mol respecto a $M1$.

Todos ellos, excepto $Isc3$, se ponen de manifiesto a través de la interpolación lineal correspondiente a la isomerización directa, [Figura 8.9 (a)].

Los datos anteriores sugieren que la isomerización directa no es un proceso probable y, como consecuencia, debe concluirse que la formación de metoxinitreno ocurre tras la disociación de nitrosometano $CH_3NO \rightarrow CH_3 + NO$ y la posterior reasociación radicalaria CH_3 y NO. A este respecto, se ha localizado el estado de transición correspondiente $Sd10$, [Figura 8.8 (l)], que implica una barrera de energía de tan solo 12 kcal/mol respecto a los fragmentos. En la Tabla 8.5 se recogen las energías de todos los puntos relevantes para los procesos anteriores.



(a)



(b)

Figura 8.9: Interpolaciones lineales CASPT2 para: (a) isomerización directa de nitrosometano a metoxinitreno en las superficies S_0, S_1 y T_1, las constantes de acoplamiento espín-órbita se representan en el interior; (b) disociación de metoxinitreno en T_1.

Capítulo 9

Nitramida

9.1. Introducción

La molécula de nitramida es la más simple de las nitraminas y, por tanto, es la molécula neutra de capa cerrada más simple que contiene el enlace N-NO_2. Nitramida es un sólido incoloro con un punto de fusión comprendido entre 81-84°C [174]. Además de su importancia medioambiental, pues es un compuesto intermedio en los procesos de eliminación de óxidos de nitrógeno o proceso $DeNO_x$ [175], la molécula de nitramida sirve como modelo para el estudio de la química de compuestos más complejos de gran interés tecnológico como son 1,3,5-trinitro-hexahidro-s-triazina (RDX) o 1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetraazaciclooctano (HMX) [176, 177]. Sin embargo, su elevado contenido energético hace que su caracterización fisicoquímica, así como la determinación de los pasos iniciales en su descomposición sea una tarea muy dificultosa, hecho que se refleja en la escasez de trabajos experimentales al respecto. Como consecuencia, los cálculos computacionales proporcionan una herramienta de inestimable valor para su estudio.

El espectro de absorción UV de nitramida, obtenido en disolución [178, 179], consiste en una banda de moderada intensidad centrada alrededor de 6.30 eV acompañada de dos picos de baja intensidad a energías menores de 5.00 eV [113, 177]. La asignación teórica de dichas bandas ha sido propuesta por varios autores [113, 177, 179]. Tanto Stals [177] como Nagakura [179] concluyen que la banda principal es debida al solapamiento de dos tránsitos, sin embargo, ambos estudios difieren en el carácter de su asignación. Nagakura interpreta la banda como el solapamiento de un tránsito interno al fragmento nitro y una transferencia de carga entre el grupo dador (NH_2) y el aceptor (NO_2). Por su parte, Stals y colaboradores proponen que las transiciones responsables de la banda son: $\pi \rightarrow \sigma^*$ y $\pi \rightarrow \pi^*$ y las bandas de menor energía las asignan a tránsitos que implican un orbital antienlazante σ^*_{NO}. Los resultados de cálculos semiempíricos CNDO / CI de Harris [113] sugieren que la banda de mayor intensidad corresponde a un único tránsito $\pi \rightarrow \pi^*$, mientras que las de menor intensidad proceden de transiciones $\sigma \rightarrow \pi^*$ (3.96 eV) y $n \rightarrow \pi^*$ (4.59 eV). Asimismo, debe indicarse que la banda de mayor intensidad experimenta un desplazamiento al rojo al aumentar la polaridad del disolvente [177, 179].

No se han encontrado trabajos experimentales en relación con la reactividad de nitramida, lo que ha motivado que los resultados obtenidos sean comparados con los datos experimentales de una molécula muy relacionada: la N,N-dimetilnitramina (DMNA). Por su similitud estructural es de esperar que ambas moléculas presenten características fisicoquímicas parecidas. Obviamente, los fragmentos metilo en DMNA permiten caminos de reacción no disponibles en nitramida y que, por tanto, no serán considerados.

La descomposición de DMNA en el estado fundamental ha sido estudiada por medio de pirólisis térmica [180], pirólisis con láser pulsado [181] y experimentos IRMPD [182]. Todos estos estudios coinciden en que la rotura del enlace N-N constituye el proceso principal. Sin embargo, los experimentos de descomposición térmica llevados a cabo por Stewart y colaboradores [183] sugieren que el proceso de isomerización a peroxonitrosamida ($N-ONO$) también es relevante.

Los estudios de reactividad fotoquímica se han realizado mediante irradiación de DMNA con luz láser de longitudes de onda correspondientes a las energías de las bandas menos intensas del espectro de absorción UV y posterior análisis de los fotoproductos por medio de fluorescencia inducida por láser (LIF).[1] Mialocq y Stephenson [184] demostraron que, tras la excitación de DMNA a 266 nm (4.66 eV), se obtiene radical dimetilaminilo ($(CH_3)_2N$) y dióxido de nitrógeno, en dos estados electrónicos distintos, $NO_2(X^2A_1)$ y $NO_2(A^2B_2)$. El proceso es monofotónico, sin colisiones y ocurre en un tiempo menor a 6 ps. Por otra parte, McQuaid y colaboradores [185] encontraron que los productos de reacción tras la irradiación a 248 nm (5.00 eV) fueron $OH(A^2\Sigma^+)$, $OH(X^2\Pi)$, $NO_2(A^2B_2)$, $NO_2(X^2A_1)$ y $NO(X^2\Pi)$. De esta serie, los únicos productos formados en un proceso unimolecular y monofotónico son $OH(X^2\Pi)$, $NO_2(A^2B_2)$ y $NO_2(X^2A_1)$.

Desde el punto de vista computacional, hasta ahora sólo se había considerado la reactividad en el estado electrónico fundamental. Morokuma y colaboradores estudiaron la superficie de energía potencial correspondiente al estado electrónico fundamental del sistema NH_2+NO_2 con diferentes métodos teóricos [186]. Mediante MP2 encontraron que nitramida posee simetría C_s y que el fragmento N-NO_2 es casi plano. Asimismo, afirman que los procesos de asociación radicalarios

$$NH_2 + NO_2 \rightarrow NH_2NO_2 \tag{9.1}$$
$$NH_2 + NO_2 \rightarrow NH_2ONO \tag{9.2}$$

carecen de estado de transición.

Sobre la base de los resultados experimentales, parece lógico pensar que, al igual que ocurre con nitrometano y DMNA, la reactividad de nitramida en su estado fundamental debe estar controlada principalmente por dos procesos, la

[1] Laser Induced Fluorescence

MENÚ SALIR

disociación homolítica y la isomerización a peroxonitrosamida:

$$NH_2NO_2 \rightarrow NH_2 + NO_2 \tag{9.3}$$
$$NH_2NO_2 \rightarrow NH_2ONO \tag{9.4}$$

Los trabajos teóricos apoyan este esquema, sin embargo, no existe una descripción única de la naturaleza del estado de transición para la isomerización. Saxon y Yoshimine [187], por medio de cálculos CASSCF(10,7)/4-31G obtuvieron un estado de transición poco enlazado.[2] Por otra parte, Morokuma y colaboradores [186] mediante distintos métodos de cálculo, MP2/QCISD(T)/B3LYP/6-311G**, encontraron un estado de transición enlazado.[3] Velardez y colaboradores [188] en su estudio de la isomerización de la DMNA mediante los métodos MP2/B3LYP/6-311G** obtuvieron un estado de transición poco enlazado. El carácter enlazado o no enlazado de este intermedio influye en la barrera de energía del proceso. Si se encuentra casi disociado la energía será muy similar a la de la rotura N-N y, en consecuencia, ambos procesos compiten. Por el contrario, para el estado de transición enlazado la barrera de energía es menor que la de la disociación y el proceso dominante es la isomerización.

9.2. Detalles computacionales

En este trabajo [83, 189] se ha utilizado la base ANO-L N,O($14s9p4d3f$) / H($8s4p3d$), con dos esquemas de contracción diferentes:

(i) ANO-L (I): N,O[$4s3p2d1f$]/H[$3s2p1d$] para las transiciones verticales y el estudio de la fotodisociación.

(ii) ANO-L (II): N,O[3s2p1d]/H[2s1p] para la representación de las superficies de energía potencial de dimensión reducida, necesarias para el análisis de la isomerización a peroxonitrosamida.

Asimismo, se ha hecho uso de las bases 6-31G*, cc-pVDZ, cc-pVTZ, aug-cc-pVDZ para la optimización de los cruces entre superficies (intersecciones cónicas y cruces entre sistemas) y cálculos IRC. Debe indicarse que los resultados cuantitativos han sido obtenidos con las bases de mayor tamaño (ANO).

La optimización de las geometrías de todos los puntos críticos implicados en la fotoquímica de nitramida se ha realizado mediante el método CASSCF. Además, los puntos estacionarios relevantes para los procesos de disociación homolítica e isomerización a peroxonitrosamida, en el estado fundamental, han sido reoptimizados con el método CASPT2. Todos los puntos estacionarios han sido caracterizados por medio de sus frecuencias armónicas de vibración y sus energías han sido recalculadas con MS-CASPT2 dejando inalterados los orbitales del core. El análisis de frecuencias de puntos no estacionarios ha requerido la eliminación de las contribuciones rotacionales, traslacionales y de gradiente de la matriz hessiana.

[2] Loose transition state.
[3] Tight transition state.

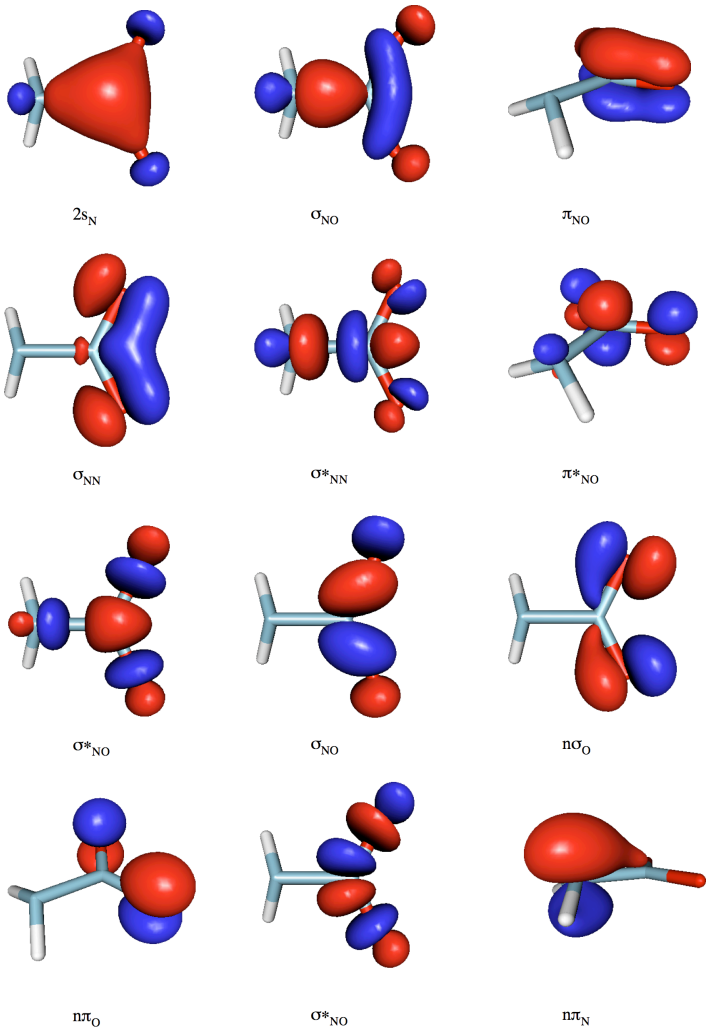


Figura 9.1: Orbitales moleculares de nitramida incluidos en el espacio activo.

MENÚ SALIR

La configuración del estado electrónico fundamental de nitramida corresponde a la siguiente asignación de orbitales moleculares:

$$1s_O, 1s_O, 1s_N, 1s_N, 2s_O, 2s_O, \sigma_{NH}, 2s_N, \sigma_{NO}, \sigma_{NH}, \pi_{NO}, \\ \sigma_{NO}, np_N, n\sigma_O, \sigma_{NN}, n\pi_O$$

La elección del espacio activo se ha realizado sobre la base del utilizado en nitrometano. Sin embargo, nitramida presenta un orbital no enlazante (np_N) que puede contribuir a configuraciones de estados excitados y, por lo tanto, debe ser tenido en cuenta. El espacio activo resultante es análogo al de nitrometano incluyendo además el orbital np_N, esto es CASSCF(16,12). Por otra parte, para el estudio de la isomerización a peroxonitrosamida se hace uso de un espacio activo menor, no se incluye dicho orbital y la función de onda es CAS(14,11). Esta decisión queda justificada por el hecho de que las configuraciones en las que aparecen excitaciones desde el orbital np_N poseen una contribución despreciable en la región de la isomerización. Sirva como ejemplo que, en los cálculos de transiciones verticales, el peso del tránsito $np_N \rightarrow \pi^*_{NO}$ en la función de onda correspondiente al estado S_1 es inferior al 0.5 % del total.

El cálculo de fuerzas del oscilador y constantes de acoplamiento espín-órbita han sido llevados a cabo tal y como se ha descrito en capítulos previos. Para finalizar, debe indicarse que el estudio del efecto del disolvente en las transiciones verticales de nitramida ha sido efectuado por medio del Modelo del Continuo Polarizable (PCM) [190].[4]

9.3. Transiciones verticales

El espectro de absorción UV de nitramida sólo ha sido registrado en disolución y consta de una banda de intensidad moderada centrada alrededor de 6.30 eV. Esta banda exhibe un fuerte efecto batocrómico a medida que se incrementa la polaridad del disolvente [179]. A energías inferiores a 5.00 eV aparecen dos pequeñas bandas de menor intensidad. En relación con la asignación de éstas, los estudios computacionales previos no proporcionan una descripción unificada del carácter de las mismas.

En la Tabla 9.1 se recogen las energías MS-CASPT2 de los tránsitos verticales de nitramida junto con la fuerza del oscilador de las transiciones permitidas. De estos datos se extrae que la banda intensa del espectro UV puede ser interpretada como la superposición de dos bandas centradas a 6.46 y 6.52 eV, debidas a dos tránsitos de carácter $n\pi_O \rightarrow \pi^*_{NO}$ y $np_N \rightarrow \pi^*_{NO}$, respectivamente. Por otro lado, las dos bandas de pequeña intensidad corresponden a dos transiciones a 4.50 y 5.11 eV de carácter $n\sigma_O \rightarrow \pi^*_{NO}$ y $\sigma_{NN} \rightarrow \pi^*_{NO}$, respectivamente.

Para reproducir el efecto solvatocrómico que se aprecia al incrementar la polaridad del disolvente, se han realizado cálculos PCM para tres disolventes distintos en orden creciente de constante dieléctrica, benceno, metanol y agua. Los resultados de dichos cálculos se presentan en la Tabla 9.2. Debe destacarse

[4] Polarizable Continuum Model.

MENÚ SALIR

Tabla 9.1: Energías MS-CASPT2 de las transiciones verticales de nitramida a los estados singletes y tripletes de menor energía.

Estado	Configuración	ΔE^a	${\Delta E_{exp}}^a$	f^b	${f_{exp}}^b$
$1^1A'$	G.S.	0.00		-	
$1^1A''$	$n\sigma_O \rightarrow \pi^*_{NO}$	4.50	3.96^c	$0.1734{\cdot}10^{-5}$	
$2^1A'$	$\sigma_{NN} \rightarrow \pi^*_{NO}$	5.11	4.59^c	$0.4911{\cdot}10^{-2}$	
$2^1A''$	$n\pi_O \rightarrow \pi^*_{NO}$	6.46	6.26^d	0.1851	0.23^d
$3^1A'$	$np_N \rightarrow \pi^*_{NO}$	6.52		0.1087	
$1^3A''$	$n\sigma_O \rightarrow \pi^*_{NO}$	4.29		-	
$2^3A''$	$n\pi_O \rightarrow \pi^*_{NO}$	4.32		-	
$1^3A'$	$\sigma_{NN} \rightarrow \pi^*_{NO}$	4.94		-	

[a] Diferencia de energía en eV.
[b] Fuerza del oscilador en unidades atómicas.
[c] Valor correspondiente a disolución acuosa $5 \cdot 10^{-3}$ N de HCl [177].
[d] Valor correspondiente a disolución en n-heptano [178].

el excelente acuerdo de los cálculos con las observaciones experimentales. Así, el desplazamiento al rojo de la banda más intensa [179] se explica por el efecto combinado de tres factores: (i) desplazamiento de la banda correspondiente a la transición $np_N \rightarrow \pi^*_{NO}$ hacia frecuencias menores, desde 6.52 eV en fase gas hasta 5.84 eV en agua; (ii) disminución de su intensidad y (iii) aumento de intensidad de las bandas $n\sigma_O \rightarrow \pi^*_{NO}$ y $\sigma_{NN} \rightarrow \pi^*_{NO}$.

Tabla 9.2: Energías y fuerzas del oscilador MS-CASPT2 de las transiciones verticales de nitramida a los estados singletes de baja energía para distintos disolventes en orden creciente de constante dieléctrica.

	Benceno		Metanol		Agua	
Configuración	ΔE^a	f^b	ΔE^a	f^b	ΔE^a	f^b
$n\sigma_O \rightarrow \pi^*_{NO}$	4.40	$0.42{\cdot}10^{-5}$	4.53	$0.22{\cdot}10^{-5}$	4.54	$0.20{\cdot}10^{-5}$
$\sigma_{NN} \rightarrow \pi^*_{NO}$	5.13	$0.71{\cdot}10^{-2}$	5.13	$0.22{\cdot}10^{-1}$	5.13	$0.22{\cdot}10^{-1}$
$n\pi_O \rightarrow \pi^*_{NO}$	6.35	0.20	6.40	0.20	6.40	0.20
$np_N \rightarrow \pi^*_{NO}$	6.17	0.11	5.85	0.10	5.84	0.10

[a] Energía de la transición vertical en eV. Los valores en fas gas son 4.50, 5.11, 6.46 y 6.52 eV, respectivamente.
[b] Fuerza del oscilador en unidades atómicas.

9.4. Fotoquímica en estados singletes

La geometría de mínima energía de nitramida corresponde a una estructura C_s no plana, [Figura 9.2 (a)], de acuerdo con los resultados experimentales de Tyler [191]. Los cálculos de transiciones verticales muestran que, además del estado electrónico fundamental ($1^1A'$) deben considerarse cuatro estados singletes, a saber, $1^1A''$, $2^1A'$, $2^1A''$ y $3^1A'$. Sobre estas superficies, se han localizado los siguientes puntos críticos relacionados con el proceso de rotura del enlace N-N:

(i) mínimo $M1$, S_0 ($1^1A'$), [Figura 9.2 (a)]; (ii) punto de ensilladura de primer orden $Sd1$, S_1 ($1^1A''$), [Figura 9.2 (b)]; (iii) mínimo $M2$, S_2 ($2^1A'$), [Figura 9.2 (c)]; (iv) punto de ensilladura de primer orden $Sd2$, S_3 ($2^1A''$), [Figura 9.2 (d)]; (v) intersección cónica $Ci1$ (S_1/S_0), [Figura 9.2 (e)]; (vi) intersección cónica $Ci2$ (S_2/S_1), [Figura 9.2 (f)]; (vii) intersección cónica $Ci3$ (S_3/S_2), [Figura 9.2 (g)]; (viii) intersección cónica $Ci4$ (S_4/S_3), [Figura 9.2 (h)]. Las energías MS-CASPT2 de todos estos puntos críticos, junto con las correspondientes a los productos de disociación en las superficies implicadas, se reproducen en la Tabla 9.3.

Tabla 9.3: Energías MS-CASPT2 de los puntos críticos de nitramida en las superficies singletes y tripletes de baja energía, implicados en la fotodescomposición.

Geometría[a]	Estado	Configuración	Peso[b]	$\Delta E^{c,d}$	$\Delta E^{c,e}$
$M1$	$1^1A'$	G.S.	0.90	0.00	0.0
$Sd1$	$1^1A''$	$n\sigma_O \rightarrow \pi^*_{NO}$	0.83	3.18	73.3
$M2$	$2^1A'$	$\sigma_{NN} \rightarrow \pi^*_{NO}$	0.68	4.25	98.0
		$(n\sigma_O)(n\pi_O) \rightarrow (\pi^*_{NO})^2$	0.16		
$Sd2$	$2^1A''$	$n\pi_O \rightarrow \pi^*_{NO}$	0.78	4.93	113.7
$Sd3$	$1^3A'$	$\sigma_{NN} \rightarrow \pi^*_{NO}$	0.84	4.30	99.2
$M3$	$1^3A''$	$n\pi_O \rightarrow \pi^*_{NO}$	0.90	3.08	71.0
$Sd4$	$2^3A''$	$n\sigma_O \rightarrow \pi^*_{NO}$	0.86	3.43	79.1
$Ci1$	S_1/S_0	$n\sigma_O \rightarrow \pi^*_{NO}$	0.82	3.32	76.6
$Ci2$	S_2/S_1	$\sigma_{NN} \rightarrow \pi^*_{NO}$	0.81	4.43	100.1
$Ci3$	S_3/S_2	$n\sigma_O \rightarrow \pi^*_{NO}$	0.84	5.23	120.6
$Ci4$	S_4/S_3	$np_N \rightarrow \pi^*_{NO}$	0.85	6.67	153.8
$Isc1$	T_1/S_0	$n\pi_O \rightarrow \pi^*_{NO}$	0.87	3.18	73.3
$Isc2$	T_2/S_1	$(n\sigma_O)(n\pi_O) \rightarrow (\pi^*_{NO})^2$	0.60	4.95	114.1
$Isc3$	T_3/S_2	$\sigma_{NN} \rightarrow \pi^*_{NO}$	0.74	5.72	131.9
$D1$	$1^1A'$	$NH_2(1^2B_1) + NO_2(1^2A_1)$	0.88	2.36	54.4
$D2$	$1^1A''$	$NH_2(1^2B_1) + NO_2(1^2B_2)$	0.84	3.62	83.5
$D3$	$2^1A'$	$NH_2(1^2A_1) + NO_2(1^2A_1)$	0.78	3.74	86.2
$D4$	$2^1A''$	$NH_2(1^2B_1) + NO_2(1^2A_2)$	0.87	4.62	106.5
$D5$	$3^1A'$	$NH_2(1^2A_1) + NO_2(1^2B_1)$	0.89	5.37	123.8
$D6$	$2^1A'$	$NH_2NO(1^3A'') + O(^3P)$	0.82	5.42	125.0
$D7$	$2^1A''$	$NH_2NO(1^1A') + O(^1D)$	0.83	5.92	136.5

[a] Mn, Sdn, Cin, $Iscn$ y Dn representan mínimo, punto de ensilladura de primer orden, intersección cónica, cruce entre sistemas y disociación; n es un ordinal.
[b] Peso de la función de referencia CASSCF en el tratamiento perturbativo.
[c] Energía MS-CASPT2 de referencia -260.64572 hartrees basada en un cálculo CASSCF promediado a tres estados de la misma simetría.
[d] Diferencia de energía en eV respecto a M1.
[e] Diferencia de energía en kcal/mol respecto a M1.

Una vez localizados los puntos críticos relevantes para la fotodescomposición de nitramida es necesario determinar la topología de las superficies en las regiones relacionadas con las disociaciones adiabáticas. Como se ha discutido en el caso de nitrometano, no es posible conocer *a priori* el estado electrónico de los productos de la disociación adiabática. Desafortunadamente, a diferencia

MENÚ SALIR

de nitrometano, no hay disponibles trabajos experimentales de nitramida que proporcionen un análisis detallado de los fotoproductos. Es de destacar que en nitrometano el fragmento metilo se generaba siempre en su estado fundamental, sin embargo, la misma asunción no es válida para nitramida. La superficie S_2 correlaciona adiabáticamente con el estado excitado $NH_2(1^2A_1)$. Se han preparado curvas de energía potencial para los siguientes procesos:

$$NH_2NO_2(M1) \rightarrow NH_2(1^2B_1) + NO_2(1^2A_1) \quad (9.5)$$
$$NH_2NO_2(vt, S_1) \rightarrow NH_2(1^2B_1) + NO_2(1^2B_2) \quad (9.6)$$
$$NH_2NO_2(vt, S_2) \rightarrow NH_2(1^2A_1) + NO_2(1^2A_1) \quad (9.7)$$
$$NH_2NO_2(vt, S_2) \rightarrow NH_2(1^2A_1/1^2B_1) + NO_2(1^2A_1) \quad (9.8)$$
$$NH_2NO_2(vt, S_3) \rightarrow NH_2(1^2B_1) + NO_2(1^2A_2) \quad (9.9)$$
$$NH_2NO_2(vt, S_4) \rightarrow NH_2(1^2B_1) + NO_2(1^2B_1) \quad (9.10)$$

donde vt representa el punto de Franck-Condon, y $NH_2(1^2A_1/1^2B_1)$ corresponde a una intersección cónica D_1/D_0.

Las curvas que se presentan en la Figura 9.3, han sido construidas tal y como se ha explicado en el capítulo 4. Para generar los vectores de interpolación de cada curva se realiza la diferencia entre la geometría inicial, la del mínimo M1, pues se consideran los perfiles energéticos desde el punto de Franck-Condon, y las finales, los productos de disociación adiabáticos. En todos los casos se toma una distancia final N-N de 4.5 Å. Por otra parte, la hipótesis según la cual en el límite de disociación todas las excitaciones ocurren en el fragmento NO_2 no es necesariamente válida. La diferencia entre los fotoproductos de disociación de nitrometano y nitramida, $CH_3 + NO_2$ y $NH_2 + NO_2$, respectivamente, radica en que el nitrógeno del fragmento aminilo (NH_2) posee un orbital semiocupado a_1, mientras que en el radical metilo, el carbono posee todos los orbitales ocupados sin posibilidad de excitación de baja energía. La transición vertical $NH_2(1^2B_1) \rightarrow NH_2(1^2A_1)$ ($D_0 \rightarrow D_1$) aparece a 2.02 eV. De este modo, considerando las transiciones verticales del radical NO_2 (Tabla 6.3), no puede descartarse la posibilidad de excitación a $NH_2(1^2A_1)$.

De las interpolaciones, [Figura 9.3], se pueden extraer varias conclusiones. En primer lugar, se observa que, excepto S_4, [Figura 9.3 (f)], los restantes estados presentan la posibilidad de descomposición adiabática directa desde el punto de Franck-Condon, [Figuras 9.3 (a)-(e)]. La curva correspondiente a este estado revela que esta superficie presenta una región de *cuasi*degeneración. Asimismo, excepto el estado electrónico fundamental, el resto de estados presentan una barrera extra para la disociación.

Del mismo modo, se han generado las curvas correspondientes a las disociaciones adiabáticas en los estados singletes partiendo de la geometría de los puntos estacionarios correspondientes, [Figura 9.4]. Se observa nuevamente que todos los estados, excepto S_0, presentan barrera extra de energía para la disociación siendo límites superiores a éstas: (i) 21.4 kcal/mol (S_1), (ii) 5.1 kcal/mol (S_2) y (iii) 6.2 kcal/mol (S_3). Al representar las curvas de superficies tripletes para los mismos vectores de interpolación, se observa la convergencia de los

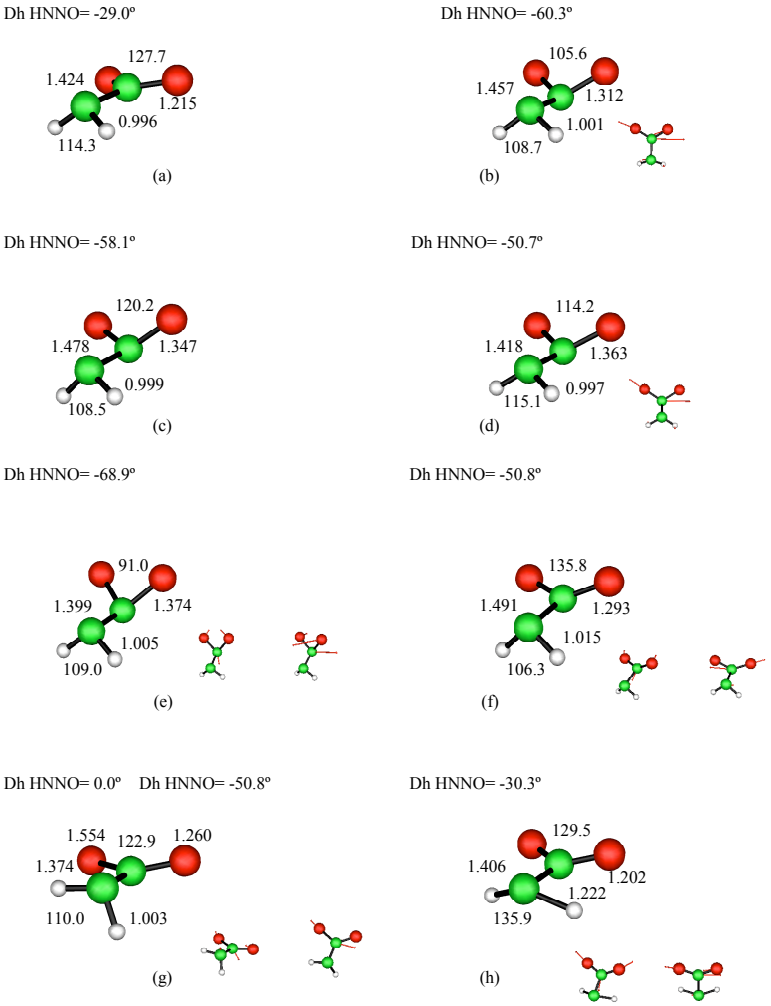


Figura 9.2: Puntos críticos de nitramida en las superficies singletes: (a) mínimo $M1$, S_0 ($1^1A'$); (b) punto de ensilladura de primer orden $Sd1$, S_1 ($1^1A''$); (c) mínimo $M2$, S_2 ($2^1A'$); (d) punto de ensilladura de primer orden $Sd2$, S_3 ($2^1A''$); (e) intersección cónica S_1/S_0, $Ci1$; (f) intersección cónica S_2/S_1, $Ci2$; (g) intersección cónica S_3/S_2, $Ci3$; (h) intersección cónica S_4/S_3, $Ci4$. Las estructuras de menor tamaño representan: (i) los modos imaginarios de los puntos de ensilladura y (ii) los vectores de diferencia de gradientes y de acoplamientos no adiabáticos de las intersecciones cónicas.

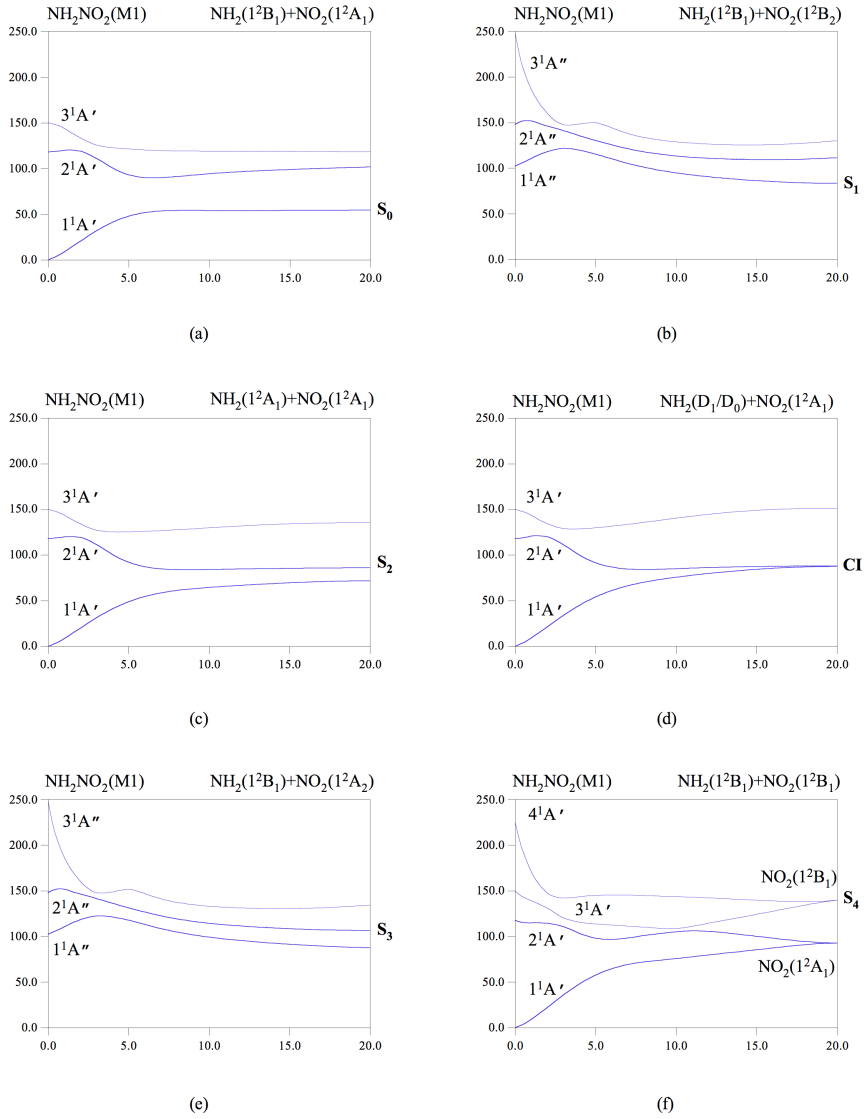


Figura 9.3: Curvas de energía potencial MS-CASPT2 para los estados singletes de menor energía en relación con la disociación adiabática de nitramida en los estados electrónicos accesibles tras la excitación a las energías correspondientes a su espectro de absorción electrónico. La geometría inicial es, en todos los casos, M1 y la final: (a) $NH_2(1^2B_1)$+$NO_2(1^2A_1)$; (b) $NH_2(1^2B_1)$+$NO_2(1^2B_2)$; (c) $NH_2(1^2A_1)$+$NO_2(1^2A_1)$; (d) $NH_2(D_1/D_0)$ + $NO_2(1^2A_2)$; (e) $NH_2(1^2B_1)$ + $NO_2(1^2A_2)$; (f) $NH_2(1^2B_1)$ + $NO_2(1^2B_1)$.

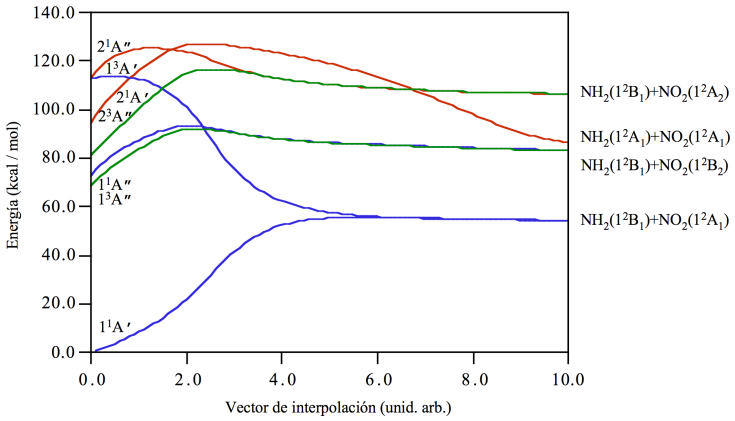


Figura 9.4: Curvas de energía potencial MS-CASPT2 singletes y tripletes para las disociaciones de nitramida. Cada interpolación comienza en la geometría del punto estacionario correspondiente a cada estado singlete. Las curvas tripletes han sido calculadas con las mismas geometrías que las del estado singlete con el que correlaciona en el límite de disociación.

estados singletes y tripletes en el límite asintótico. Tal y como se apuntó en el capítulo de nitrometano, la energía de la supermolécula, es decir, los fragmentos aislados, es independiente de la multiplicidad. Por último, se han realizado las interpolaciones lineales que conectan los puntos de Franck-Condon con las distintas intersecciones cónicas, [Figura 9.5]. Todas ellas carecen de barrera, luego el decaimiento a través de las mismas es muy probable, salvo en el caso de $Ci4$ cuya energía es mayor que la de la excitación vertical.

Una vez establecidas la energías relativas de los puntos críticos, las reacciones adiabáticas, así como la topología de las superficies de energía potencial en las regiones de interés es posible establecer el mecanismo de disociación de nitramida. Experimentalmente, las longitudes de onda de excitación utilizadas suelen ser de 193 nm (6.42 eV) lo que implica que tanto S_4 como S_3 pueden ser poblados (sus energías verticales son muy próximas, 6.52 y 6.46 eV, respectivamente).

En S_4, el único punto crítico que se ha localizado es el cónico, $Ci4$ [Figura 9.2 (h)]. Su energía es ligeramente mayor que la de la excitación vertical, por lo que el cruce no es probable y, en su lugar, el proceso energéticamente favorable es la disociación no adiabática en $NH_2(1^2B_1) + NO_2(1^2A_1)$, [Figura 9.3 (e)]. Por otra parte, si se considera la excitación en el nivel S_3, el punto de Franck-Condon presenta cinco frecuencias imaginarias. La mayor de ellas, en valor absoluto, está asociada a un modo normal que apunta hacia el cónico $Ci3$ (S_3/S_2), [Figura 9.2 (g)]. Asimismo, en esta superficie se ha localizado un punto de ensilladura de primer orden, [Figura 9.2 (d)], cuyo modo imaginario apunta igualmente hacia la región del cónico. Por tanto, el proceso más favorable en este estado debe ser el decaimiento no radiativo hacia S_2 a través de $Ci3$, bien por un proceso directo $S_3 \rightarrow Ci3$, bien por un proceso indirecto $S_3 \rightarrow Sd2 \rightarrow Ci3$. El camino que siga la molécula dependerá de las condiciones de preparación de la misma.

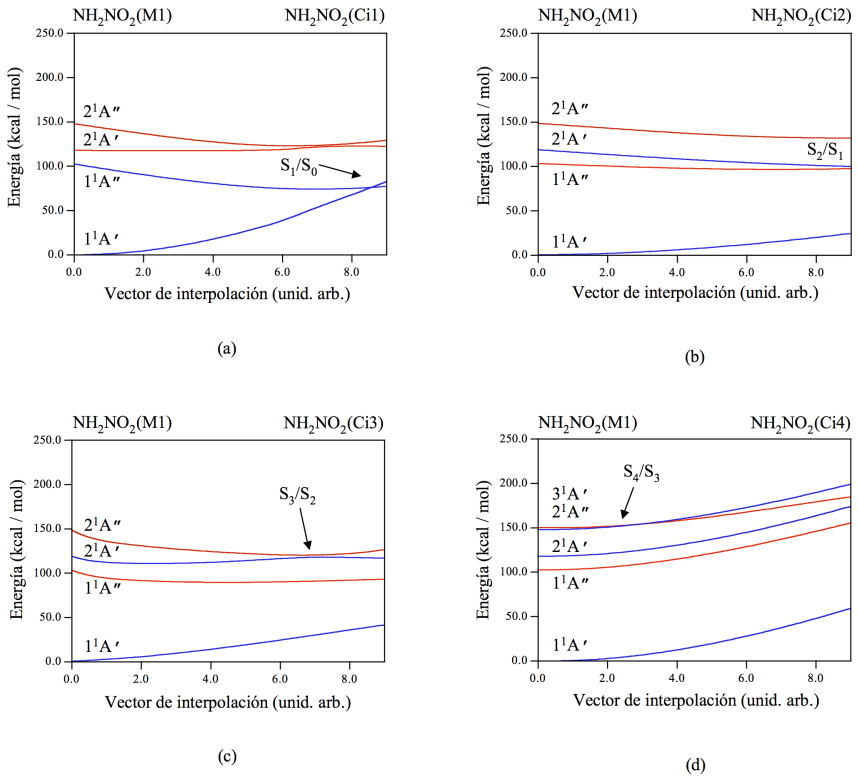


Figura 9.5: Curvas de energía potencial MS-CASPT2 conectando la geometría de Franck-Condon y las distintas intersecciones cónicas: (a) $Ci1$; (b) $Ci2$; (c) $Ci3$; (d) $Ci4$.

Los productos de disociación adiabáticos en S_2 son $NH_2(1^2A_1)+NO_2(1^2A_1)$, [Figura 9.3 (c) y (d)]. De las interpolaciones lineales se concluye que la barrera de energía es pequeña, posee un límite superior de 6 kcal/mol. Debe destacarse que la especie NH_2 se encuentra en un estado excitado, en concreto, el primer estado excitado doblete (1^2A_1). En esta superficie, NH_2 tan sólo presenta un punto de ensilladura, [Figura 9.6 (b)], y una intersección cónica D_1/D_0 correspondiente a una disposición lineal del radical NH_2, [Figura 9.6 (c)], como punto de mínima energía.

Una vez que la molécula alcanza la región del cónico $Ci3$, su momento es redirigido por combinación con los vectores de acoplamiento no adiabático y diferencia de gradientes. Para $Ci3$, [Figura 9.2 (g)], dichos vectores abarcan las regiones de la extrusión de oxígeno, $NH_2NO + O$, así como la del cónico $Ci2$ (S_2/S_1). Las curvas de energía potencial correspondientes a la formación adiabática de oxígeno atómico, $NH_2NO(1^3A'') + O(^3P)$, se muestran en la Figura 9.7. El vector de interpolación se ha formado por diferencia entre las geometrías del cónico $Ci3$ y la de los fragmentos, nitrosamida y oxígeno atómico. La barrera de energía estimada es 12 kcal/mol menor que la energía de excitación vertical, por ello, la descomposición es probable. La molécula de nitrosamida se

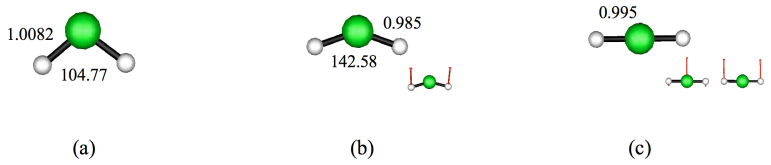


Figura 9.6: Puntos críticos del radical aminilo relacionados con la descomposición de nitramida: (a) mínimo D_0; (b) punto de ensilladura de primer orden, D_1; (c) intersección cónica D_1/D_0.

genera en su primer estado excitado triplete $T_1(1^3A'')$. En esta superficie la barrera de energía de disociación en $NH_2 + NO$ posee un límite superior de 7 kcal/mol, por lo que la disociación es muy probable (cap. 10). Por tanto, tras la excitación a S_3 los productos de disociación son: NH_2 (1^2B_1), NO_2 (1^2A_1), NO ($X^2\Pi$) y $O(^3P)$.

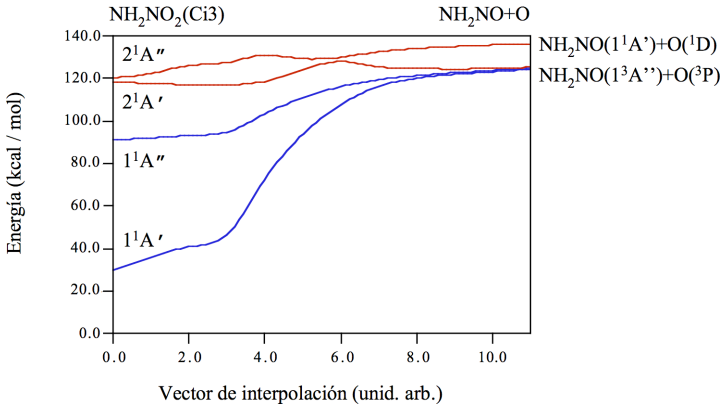


Figura 9.7: Curvas MS-CASPT2 de energía potencial para la reacción de extrusión de oxígeno. La geometría inicial es $Ci3$ ($S3/S2$) y la final la de los fragmentos $NH_2NO + O$.

La asignación de los estados electrónicos del oxígeno atómico en el límite de disociación $NH_2NO + O$ se ha realizado del mismo modo que en el caso de $CH_3NO + O$ (cap. 7). Los determinantes de Slater de mayor peso en la función de onda para cada estado se recogen en la Tabla 9.4.

Para la primera raíz, los orbitales relevantes: 6 ($n\sigma_O$), 7 (p_O), 9 (π^*_{NO}) y 10 (p_O) generan:

$$\Psi_1 = -0.83 \cdot [\alpha(6)\beta(7)\alpha(9)\beta(10)] - 0.48 \cdot [\alpha(6)\alpha(7)\beta(9)\beta(10)] \qquad (9.11)$$

si se permutan en el primer determinante las columnas 6 y 7 y en el segundo las

Tabla 9.4: Ocupación de los orbitales activos en el límite de disociación $NH_2NO + O$ para superficies singletes.

Estado	Coeficiente[a]	Determinante[a,b]	Configuración
1	-0.83	22222ud2ud00	$NH_2NO(1^3A'') + O(^3P)$
	-0.48	22222uu2dd00	
2	0.83	22222u2dud00	$NH_2NO(1^3A'') + O(^3P)$
	0.48	22222u2udd00	
3	-0.83	22222udud200	$NH_2NO(1^3A'') + O(^3P)$
	0.48	22222uudd200	
4	0.75	222222220000	$NH_2NO(1^1A') + O(^1D)$
	-0.53	222222020200	

[a]Coeficientes de los determinantes de la función CASPT1.
[b]Convenio del programa MOLCAS: 2=orbital doblemente ocupado; u=orbital semiocupado (espín α); d=orbital semiocupado (espín β). Orden de los orbitales en el espacio activo: $2s_N, \sigma_{NN}, np_N, \pi_{NO}, \sigma_{NO}, n\sigma_O, p_O, p_O, \pi^*_{NO}, p_O, \sigma^*_{NN}, \sigma^*_{NO}$.

columnas 7 y 10 resulta:

$$\Psi_1 = 0.83 \cdot [\beta(6)\alpha(7)\alpha(9)\beta(10)] + 0.48 \cdot [\alpha(6)\beta(7)\beta(9)\alpha(10)] \tag{9.12}$$

donde se comprueba el carácter triplete de ambos fragmentos $O(^3P)(\alpha(7)\beta(10)+\beta(7)\alpha(10))$ y $NH_2NO(1^3A'')(\beta(6)\alpha(9) + \alpha(6)\beta(9))$.

Para la segunda raíz los orbitales son: 6 ($n\sigma_O$), 8 (p_O), 9 (π^*_{NO}) y 10 (p_O) y dan lugar a la combinación:

$$\Psi_2 = 0.83 \cdot [\alpha(6)\beta(8)\alpha(9)\beta(10)] + 0.48 \cdot [\alpha(6)\alpha(8)\beta(9)\beta(10)] \tag{9.13}$$

si se permutan en el primer determinante las columnas 6 y 8 y en el segundo las columnas 8 y 10 resulta:

$$\Psi_2 = -0.83 \cdot [\beta(6)\alpha(8)\alpha(9)\beta(10)] - 0.48 \cdot [\alpha(6)\beta(8)\beta(9)\alpha(10)] \tag{9.14}$$

que de nuevo indica el carácter triplete de ambos fragmentos: $O(^3P)$ $(\alpha(8)\beta(10)+\beta(8)\alpha(10))$ y $NH_2NO(1^3A'')$ $(\beta(6)\alpha(9) + \alpha(6)\beta(9))$.

Por último, en el caso de la tercera raíz:

$$\Psi_3 = -0.83 \cdot [\alpha(6)\beta(7)\alpha(8)\beta(9)] + 0.48 \cdot [\alpha(6)\alpha(7)\beta(8)\beta(9)] \tag{9.15}$$

basta con intercambiar las columnas 6 y 9 del primer determinante:

$$\Psi_3 = 0.83 \cdot [\beta(6)\beta(7)\alpha(8)\alpha(9)] + 0.48 \cdot [\alpha(6)\alpha(7)\beta(8)\beta(9)] \tag{9.16}$$

de modo que resulta: $O(^3P)$ $(\beta(7)\alpha(8)+\alpha(7)\beta(8))$ y $NH_2NO(1^3A'')$ $(\beta(6)\alpha(9)+\alpha(6)\beta(9))$.

Por otra parte, volviendo al mecanismo de fotodescomposición, si la molécula puebla la región del cónico S_2/S_1 $(Ci2)$, [Figura 9.2 (f)], se produciría la

MENÚ SALIR

desactivación a S_1 y, de nuevo, el momento de la molécula se mezclaría con sus vectores de acoplamiento no adiabático y diferencia de gradientes. Como resultado la molécula podría dirigirse a un nuevo cónico S_1/S_0 ($Ci1$), [Figura 9.2 (e)] o disociarse adiabáticamente en $NH_2(1^2B_1) + NO_2(1^2B_2)$. Finalmente, una vez que la molécula alcanza S_0 tras la desactivación no radiativa a través de $Ci1$, posee suficiente energía como para disociarse en $NH_2(1^2B_1) + NO_2(1^2A_1)$.

Por consiguiente, se puede concluir que la proximidad en energía entre los estados S_3 y S_4 implica que a las longitudes de onda de excitación experimentales (193 nm) sea posible excitar la molécula de nitramida en ambos estados. Sin embargo, los procesos que se generan en uno y otro están bien diferenciados. La excitación en S_4 conlleva la descomposición no adiabática en $NH_2(1^2B_1) + NO_2(1^2A_1)$. Por el contrario, la disociación desde S_3 implica una serie de conversiones internas, así como procesos de descomposición adiabáticos que dan lugar los siguientes fotoproductos: $NH_2(1^2B_1)$, $NO_2(1^2A_1)$, $NO_2(1^2B_2)$, $NO_2(1^2B_1)$, $NO(X^2\Pi)$ y $O(^3P)$.

9.5. Estados tripletes

En las superficies tripletes de menor energía, se han localizado los siguientes puntos críticos: (i) un mínimo $M3$, T_1 ($1^3A''$), [Figura 9.8 (c)], (ii) un punto de ensilladura de primer orden $Sd3$, T_2 ($2^3A''$), [Figura 9.8 (b)], (iii) un punto de ensilladura de primer orden $Sd4$, T_3 ($1^3A'$), [Figura 9.8 (c)], (iv) un cruce entre sistemas T_1/S_0, $Isc1$, [Figura 9.8 (d)], (v) un cruce entre sistemas T_2/S_1, $Isc2$, [Figura 9.8 (e)] y (vi) un cruce entre sistemas T_3/S_2, $Isc3$, [Figura 9.8 (f)]. En la Tabla 9.3 se encuentran recogidas las energías y el carácter de dichos puntos.

Un análisis riguroso de los cruces entre sistemas requiere no sólo el conocimiento detallado de las superficies de energía potencial implicadas, así como el cálculo de las constantes de acoplamiento espín-órbita en la región, sino también cálculos dinámicos capaces de describir superficies acopladas. Por ello, en el presente estudio sólamente se harán consideraciones cualitativas acerca de la probabilidad de dichos cruces. En la Figura 9.9, se presentan las curvas de energía potencial correspondientes a las interpolaciones lineales entre la geometría $M1$ y la geometría de los cruces entre sistemas: (a) $Isc1$; (b) $Isc2$; (c) $Isc3$.

En principio, la influencia de los cruces $Isc2$ e $Isc3$ puede ser descartada ya que ambos coexisten con dos intersecciones cónicas $Ci1$ y $Ci2$ siendo la conversión interna un proceso más eficiente que el cruce entre sistemas. Sin embargo, para el punto $Isc1$ la situación es distinta. Tras la conversión interna a S_0 la región del cruce $Isc1$ puede ser poblada puesto que la molécula posee energía suficiente para recorrer cualquier camino de reacción en el estado fundamental. De acuerdo con los razonamientos introducidos en el capítulo 7, la probabilidad del cruce entre sistemas viene dada por la ecuación de Landau-Zener ec. (2.151) según la cual, P^{ISC} será tanto mayor cuanto menor sea la velocidad nuclear y mayor el valor de las constantes de acoplamiento espín-órbita. En este caso $Isc1$ se encuentra en una región cercana al punto de retorno clásico y, en consecuencia, la velocidad nuclear será próxima a cero. Asimismo, las constantes de acoplamiento espín-órbita a lo largo de la interpolación lineal poseen su valor

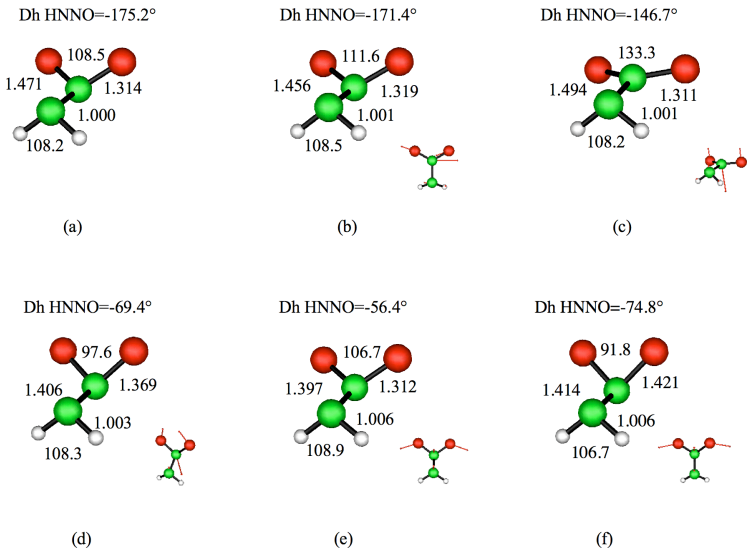


Figura 9.8: Puntos críticos de nitramida en las superficies tripletes: (a) mínimo $M3$, T_1 ($1^3A''$); (b) punto de ensilladura de primer orden $Sd3$, T_2 ($2^3A''$); (c) punto de ensilladura de primer orden $Sd4$, T_3 ($1^3A'$); (d) cruce entre sistemas T_1/S_0, $Isc1$; (e) cruce entre sistemas T_2/S_1, $Isc2$; (f) cruce entre sistemas T_3/S_2, $Isc3$. Las estructuras de menor tamaño corresponden a: (i) los modos imaginarios en los puntos de ensilladura, (ii) los vectores de diferencia de gradientes en los cruces entre sistemas.

máximo en esta región y por ello el cruce es probable. No obstante, la energía relativa de dicho punto sobre $M1$, 73.3 kcal/mol conlleva que sólo las moléculas más energéticas, las que procedan de estados excitados por conversión interna, serán capaces de poblar la región del cruce. Por tanto, si se produce el cruce entre sistemas, el fragmento $NO_2(1^2B_2)$ será generado a partir de dos estados, S_1 y T_1.

9.6. Isomerización a peroxonitrosamida: $NH_2NO_2 \rightarrow NH_2ONO$

En esta sección se estudia la reacción de isomerización de nitramida a peroxonitrosamida (NH_2ONO). En concreto, se demuestra que una intersección cónica es responsable de que, a diferencia del caso de nitrometano, el proceso no sea concertado y ocurra en dos etapas. Para su estudio se hace uso del método CASPT2, todas las geometrías que se presentan han sido obtenidas inicialmente por medio del método CASSCF, mediante el cálculo de gradientes analíticos y, sobre la base de éstas, se han realizado optimizaciones CASPT2 mediante computación de gradientes numéricos. El análisis de frecuencias ha sido llevado a cabo diagonalizando la matriz de constantes de fuerza cartesiana ponderada en masa CASSCF.

Como se observa en la Tabla 9.5, las geometrías CASPT2 varían modera-

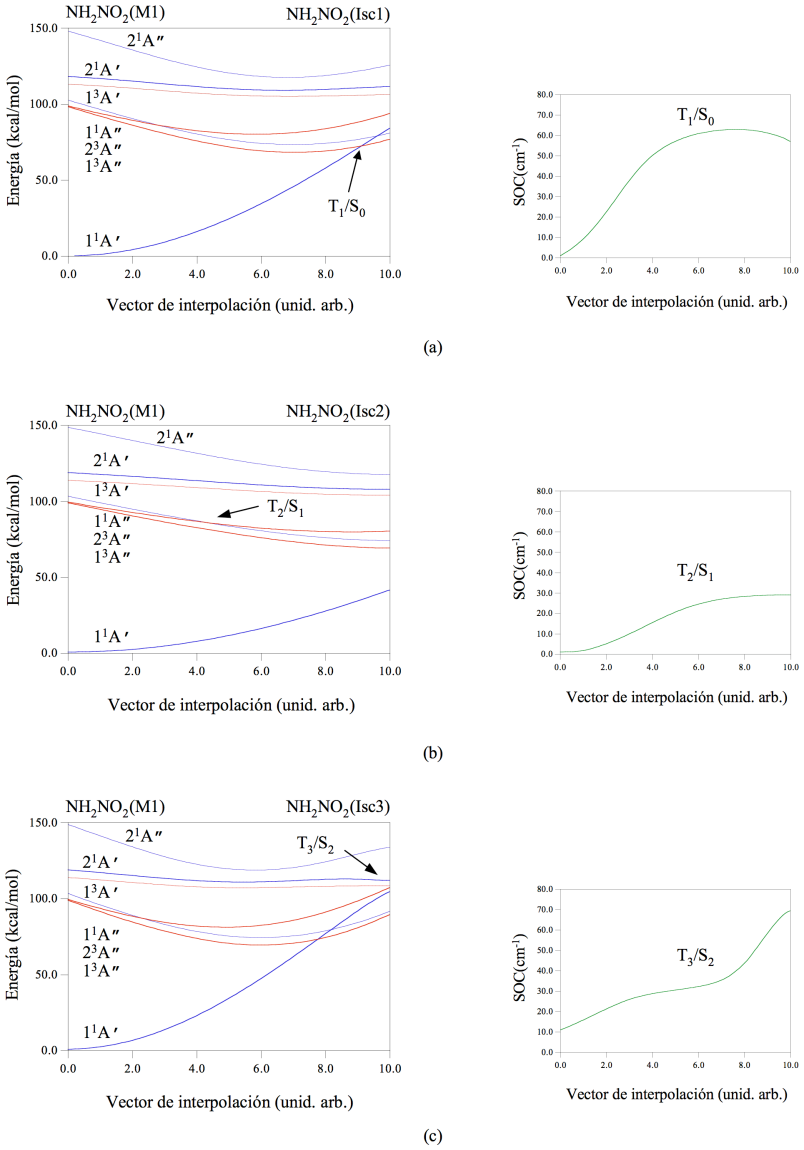


Figura 9.9: Curvas de energía potencial MS-CASPT2 entre la geometría de Franck-Condon y los cruces entre sistemas: (a) $Isc1$, (b) $Isc2$, (c) $Isc3$, junto con las constantes de acoplamiento espín-órbita a lo largo de la interpolación.

MENÚ SALIR

Tabla 9.5: Parámetros geométricos CASSCF, CASPT2 y experimentales de nitramida.

Geometría[a,b]	CASSCF	CASPT2	Exp.[c]	Exp.[d]
R_{21}	1.424	1.399	1.427±0.005	1.381
R_{32}	1.215	1.220	1.206	1.232
R_{42}	1.215	1.220		
R_{51}	0.996	1.011	1.005±0.010	1.007
R_{61}	0.996	1.011		
A_{321}	116.1	116.2	115.0±0.3	113.7
A_{421}	116.1	116.2		
A_{512}	108.3	108.3		
A_{612}	108.3	108.3		
A_{516}	114.3		120.9	115.2
D_{4213}	177.5	177.5	180.0	
D_{5123}	29.0	29.4		
D_{6125}	124.5	124.2		

[a] Numeración de acuerdo a la Figura 9.10 (a).
[b] R, distancia internuclear en Å; A, ángulo de valencia en grados; D ángulo diedro en grados.
[c] Valores extraídos de la referencia [191].
[d] Valores extraídos de la referencia [192].

damente respecto a las CASSCF en términos de distancias internucleares. Sin embargo, son bastante similares en los valores de ángulos de valencia y ángulos diedros. CASPT2 predice que nitramida posee un único mínimo C_s, [Figura 9.10 (a)]. Al igual que sucede con metilnitrito, existen cuatro confórmeros de peroxonitrosamida, de los cuales el *cis-cis* es el más estable. De nuevo, por ser el primero en formarse, se considerará el isómero *trans-trans* [Figura 9.10 (b)].

En la Figura 9.11, se muestran las curvas de energía potencial correspondientes a las disociaciones homolíticas $NH_2NO_2 \rightarrow NH_2 + NO_2$ mediante varios niveles de cálculo: (i) CASPT2/ANO-L(I), (ii) B3LYP/6-31G* y (iii) B3LYP/cc-pVTZ y la disociación MS-CASPT2/ANO-L(I) $NH_2ONO \rightarrow NH_2O + NO$. Lo más destacable es la sobreestimación de la energía de disociación que se obtiene por medio de los cálculos B3LYP respecto a la energía CASPT2, ($\Delta E > 50$ kcal/mol), esto es, los métodos estándar basados en el funcional de la densidad no son adecuados para describir este tipo de procesos. Este resultado es análogo al de nitrometano y corresponde al fenómeno de *rotura de simetría inversa* [135]. Por último, se observa que la disociación de la peroxonitrosamida no posee barrera de disociación y requiere la inclusión de dos estados para converger la función de onda al aproximarse al límite de disociación, ya que el NO posee un estado electrónico fundamental doblemente degenerado.

La isomerización de nitrometano a metilnitrito ocurre en una sola etapa, es pues un proceso concertado, cuyo estado de transición se encuentra a 68 kcal/mol sobre el mínimo nitrometano. Sin embargo, el proceso análogo en nitramida no es tan simple. El estado de transición correspondiente (Ts_{isom}) ha sido localizado mediante los métodos (i) Hartree-Fock restringido (RHF), (ii) Møller-Plesset de segundo orden (MP2) y (iii) el funcional de la densidad electrónica B3LYP.

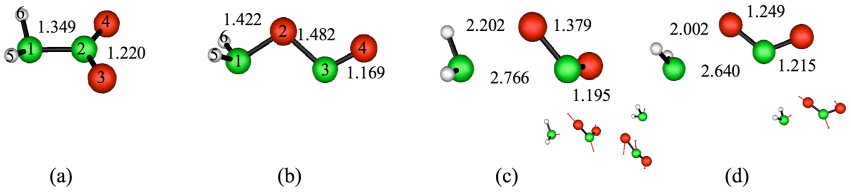


Figura 9.10: Geometrías CASPT2 de nitramida implicadas en los procesos de disociación homolítica e isomerización a peroxonitrosamida: (a) mínimo de nitramida; (b) *trans-trans*-peroxonitramida; (c) intersección cónica S_1/S_0; (d) estado de transición para la asociación radicalaria. Las estructuras de menor tamaño corresponden a: (i) los modos imaginarios en el estado de transición y (ii) los vectores de diferencia de gradientes y de acoplamiento no adiabático en la intersección cónica.

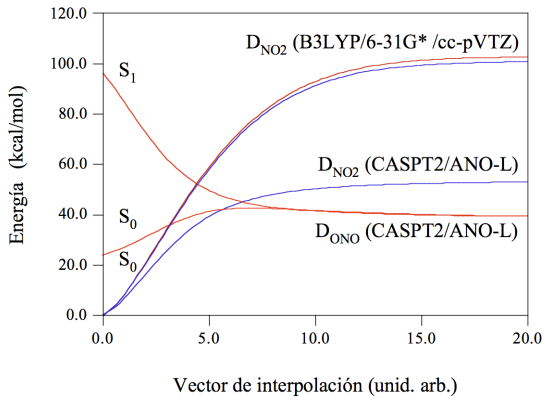


Figura 9.11: Interpolaciones lineales correspondientes a la disociación homolítica en $NH_2 + NO$ mediante los métodos (i) CASPT2/ANO-L(I), (ii) B3LYP/6-31G* (línea roja) y (iii) B3LYP/cc-pVTZ (línea azul), así como la disociación homolítica de peroxonitrosamida en $NH_2O + NO$ al nivel de cálculo MS-CASPT2/ANO-L(I).

Como ejemplo se muestran los resultados del cálculo IRC para el método B3LYP en la Figura 9.12. Los parámetros geométricos de dichos puntos se presentan en la Tabla 9.7.

Por el contrario, dicho estado de transición no ha podido ser localizado mediante los métodos multiconfiguracionales, CASSCF o CASPT2 y, en su lugar, en la misma región se ha localizado una intersección cónica, Ci_{isom} [Figura 9.10 (c)] cuyos vectores de acoplamiento no adiabático y de diferencia de gradientes apuntan hacia la disociación en $NH_2 + NO_2$ y hacia peroxonitrosamida, respectivamente. Asimismo, se optimiza un estado de transición, Ts_{reasoc}, [Figura 9.10 (d)], en las cercanías del cónico, que corresponde al proceso de reasociación de los radicales $NH_2 + NO_2$ para formar NH_2ONO. En la Figura 9.13 se presenta el cálculo IRC para este estado de transición. El perfil de energías CASPT2 para las mismas geometrías de la IRC, presentado en la curva interior de menor

MENÚ SALIR

Tabla 9.6: Energías de los puntos críticos de nitramida relacionados con su disociación homolítica e isomerización en el estado electrónico fundamental.

Geometría	CASPT2 [a]	ZPE [b,c]	TC [c,d]	ΔH [e]
NH_2NO_2	-260.64270	23.2	2.5	0.0
t-t-NH_2ONO	-260.60458	21.6	3.0	22.9
t-c-NH_2ONO	-260.60356	21.6	3.0	23.5
c-t-NH_2ONO	-260.60558	21.5	3.0	22.2
c-c-NH_2ONO	-260.60783	21.8	2.8	20.9
Ts_{isom}	-260.54142	17.6	3.5	58.9
Ci_{isom}	-260.51510[f]	-	-	80.5
$NH_2 + NO_2$[g]	-260.55713	15.3	3.6	47.6
$NH_2O + NO$[g]	-260.58148[h]	17.5	3.6	36.2

[a]Energías CASPT2/ANO-L(I) en hartrees.
[b]Energías de punto cero en kcal/mol.
[c]Frecuencias vibracionales escaladas en 0.90.
[d]Corrección térmica (298.15 K) en kcal/mol.
[e]Entalpías relativas en kcal/mol con relación a NH_2NO_2.
[f]Energías MS-CASPT2 referidas a -260.64342 hartrees, función de onda de referencia CASSCF(14,12) promediada a dos estados.
[g]Distancia entre los fragmentos 10 Å.
[h]Energía MS-CASPT2 referida a -260.64540 hartrees, función de onda de referencia CASSCF(16,12) promediada a cuatro estados.

Tabla 9.7: Parámetros geométricos del estado de transición para el proceso $NH_2NO_2 \rightarrow NH_2ONO$ localizado mediante métodos monoconfiguracionales.

Geometría[a,b]	B3LYP[c]	RHF[c]	MP2/RHF[c]
R_{21}	2.035	2.032	2.020
R_{31}	1.976	1.915	1.798
R_{32}	1.312	1.252	1.479
R_{43}	1.181	1.163	1.182
R_{51}	1.023	1.006	1.031
R_{61}	1.025	1.006	1.039
A_{321}	68.5	66.5	59.5
A_{432}	118.8	120.3	117.3
A_{512}	90.6	94.7	93.5
A_{612}	77.1	73.7	72.1
D_{4321}	123.0	126.1	119.3
D_{5123}	100.6	84.7	99.9
D_{6125}	105.8	107.1	104.6

[a]Etiquetado de acuerdo a la Figura 9.10 (b).
[b]R, distancia internuclear en Å; A, ángulo de valencia en grados; D ángulo diedro en grados.
[c]Base electrónica: aug-cc-PVDZ.

tamaño en la Figura 9.13, demuestra que con el nivel CASPT2 se preserva el carácter de camino de mínima energía.

Para esclarecer la discrepancia entre los métodos mono- y los multiconfi-

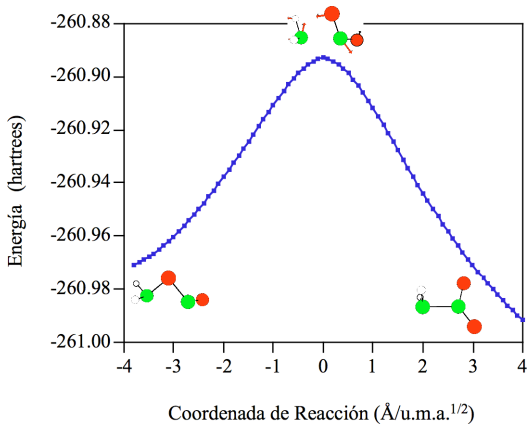


Figura 9.12: Camino intrínseco de reacción B3LYP/6-31G* para la isomerización $NH_2 + NO_2 \rightarrow NH_2ONO$.

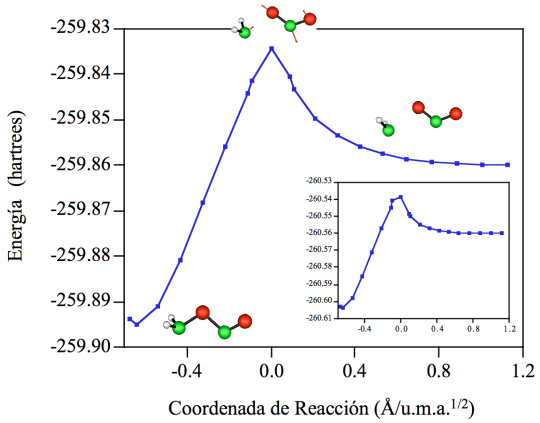


Figura 9.13: Camino intrínseco de reacción CASSCF/ANO-L(I) para la isomerización $NH_2 + NO_2 \rightarrow NH_2ONO$. La figura interior representa el perfil CASPT2/ANO-L(I) para las mismas geometrías.

guracionales se han calculado las superficies de energía potencial de dimensión reducida para la reacción de isomerización de nitramida a peroxonitrosamida mediante el método CASSCF/ANO-L(II) incluyendo los dos primeros estados singletes S_1 y S_0. Por motivos de computación y sin pérdida de generalidad se ha hecho uso de la base ANO-L(II). Los puntos utilizados para generar dichas superficies son: (i) el mínimo de nitramida en S_0, (ii) la intersección cónica S_1/S_0, Ci_{isom} y (iii) el mínimo de peroxonitrosamida. La construcción de la superficie ha sido realizada tal y como se describe en el capítulo 4.

Los vectores generadores, $\mathbf{R_1}$ y $\mathbf{R_2}$ se han obtenido a partir de:

$$\begin{aligned} \mathbf{R_1} &= \mathbf{R}(NH_2ONO) - \mathbf{R}(NH_2NO_2) \\ \mathbf{R_2} &= \mathbf{R}(Ci_{isom}) - \mathbf{R}(NH_2NO_2) \end{aligned}$$

La superficie se presenta en la Figura 9.14. Como se puede apreciar, con esta elección de puntos aparece la región asintótica correspondiente a la disociación homolítica $NH_2 + NO_2$. Además, destaca como rasgo característico la presencia de la intersección cónica y la consiguiente ausencia de estado de transición para el proceso de isomerización directa. Este último hecho se interpreta como una distorsión de S_0 debida a la presencia de una intersección cónica, de modo que se destruye la posibilidad de tal estado de transición. Por otra parte, el estado de transición Ts_{reasoc}, [Figura 9.10 (d)], es muy cercano a la intersección cónica y, aunque no ha sido introducido explícitamente en los vectores generadores, puede ser observado en la superficie.

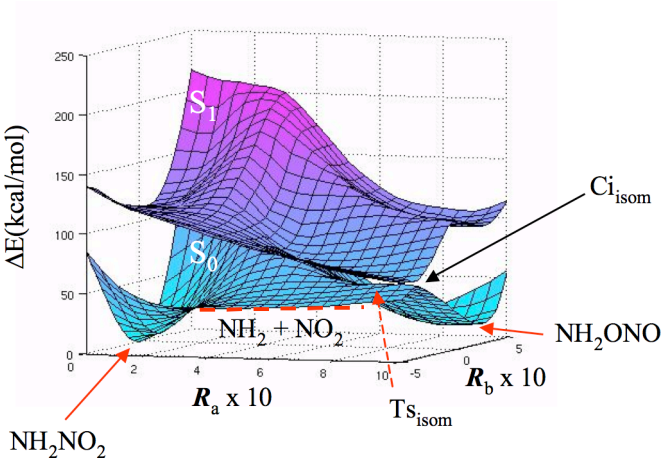


Figura 9.14: Superficie de energía potencial de dimensión reducida CASSCF/ANO-L(II) para la reacción $NH_2NO_2 \rightarrow NH_2ONO$.

La imagen que se obtiene por medio de los métodos monoconfiguracionales es bien distinta. En la Figura 9.15 se muestra la superficie de energía potencial B3LYP/aug-cc-pVDZ construida a partir de los mismos vectores generadores, $\mathbf{R_1}$ y $\mathbf{R_2}$. En primer lugar, destaca la ausencia de la intersección cónica, ya que se trata de un método monoconfiguracional, en segundo lugar es llamativo el hecho de que aparezca un estado de transición para la isomerización directa, a pesar de no haber sido incluido en la malla de puntos usados para la construcción de la superficie. Varias razones sugieren que la descripción B3LYP y, en general, la de los métodos monoconfiguracionales es errónea:

- El peso de la configuración HF en la función de onda CASSCF en la región del cónico constituye aproximadamente el 50 % del total.
- Estos métodos proporcionan un valor artificial para el límite de disociación. En el caso de nitramida es mayor de 50 kcal/mol.

- Como resulta obvio, los métodos monoconfiguracionales no son capaces de describir el estado S_1 y por ello no pueden describir la intersección cónica.

Estos hechos implican la creación de un estado de transición artificial por parte de los métodos monoconfiguracionales.

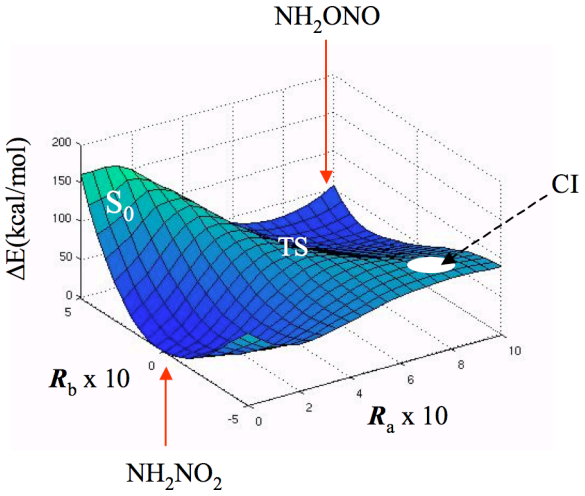


Figura 9.15: Superficie de energía potencial de dimensión reducida B3LYP/aug-cc-pVDZ para la reacción $NH_2NO_2 \rightarrow NH_2ONO$.

Como comparación, se han construido las superficies de nitrometano para los estados S_0 y S_1 referidas a la isomerización. Los puntos incluidos son los mínimos de nitrometano, *trans-trans*-metilnitrito y el estado de transición correspondiente a la isomerización (Ts_{NMisom}), presentados en la Figura 7.2. Por tanto, los vectores generadores son:

$$\begin{aligned} \mathbf{R_1} &= \mathbf{R}(CH_3ONO) - \mathbf{R}(CH_3NO_2) \\ \mathbf{R_2} &= \mathbf{R}(Ts_{NMisom}) - \mathbf{R}(CH_3NO_2) \end{aligned}$$

Las superficies CASSCF/ANO-L(II) (C,N,O[3s2p1d]/H[2s1p]) se presentan en la Figura 9.16. En este caso, el estado de transición está perfectamente definido y, como principal característica, se destaca que en la región de interés estas dos superficies no exhiben acercamiento mutuo apreciable.

Para finalizar, se ha comprobado que los efectos de inclusión de correlación dinámica no alteran la descripción que proporciona el método CASSCF. Para ello, se ha realizado un cálculo CASPT2 de punto simple para la geometría del cónico CASSCF y se ha podido comprobar que la diferencia de energía entre las superficies implicadas en el cruce se mantiene menor a 1 kcal/mol. Asimismo, se ha calculado la interpolación lineal MS-CASPT2 entre el mínimo de nitramida y la intersección cónica, [Figura 9.17].

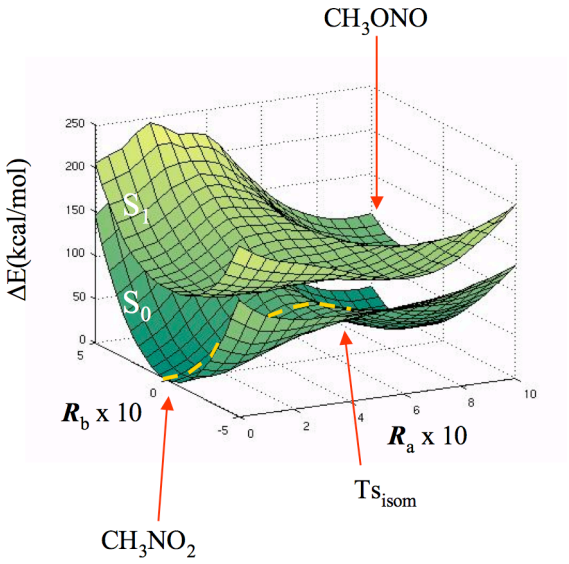


Figura 9.16: Superficie de energía potencial de dimensión reducida CASSCF/ANO-L(II) para la reacción $CH_3NO_2 \rightarrow CH_3ONO$. La línea amarilla discontinua muestra el camino de mínima energía.

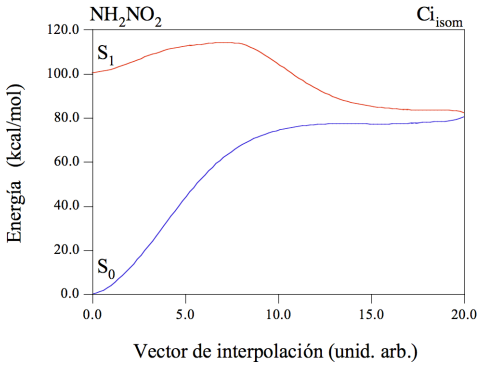


Figura 9.17: Interpolación lineal MS-CASPT2/ANO-L(I) entre el mínimo de nitramida y la intersección cónica Ci_{isom}.

Capítulo 10

Nitrosamida

10.1. Introducción

Las nitrosaminas son una famillia de compuestos que fueron descritos en la literatura hace más de cien años [200]. Sin embargo, no fue hasta mediados del siglo XX, con el descubrimiento de su actividad carcinogénica por Magee y Barnes [201], que las nitrosaminas despertaron un interés general [202]. Como consecuencia, son muy numerosos los trabajos de análisis y detección en muy diversos medios, humo de tabaco [203], alimentos [204], aguas superficiales e, incluso, agua potable [205]. Lee y colaboradores han descrito recientemente un mecanismo dependiente de la concentración para la fotólisis de N-nitrosodimetilamina (NDMA) en agua [206]. A pesar de este avance, dichos autores reconocen la falta de comprensión existente acerca del mecanismo a través del cual se produce la disociación de NDMA en los radicales dimetilaminilo y óxido nítrico.

En los capítulos 7 y 9, se ha demostrado que los nitroso compuestos son productos primarios de los nitrocompuestos, en concordancia con las observaciones experimentales [207]. Así, por un mecanismo análogo al de la producción fotoquímica de nitrosometano a partir de nitrometano, nitrosamida se produce en la fotodescomposición de nitramida tras excitación al estado S_3 y posterior conversión interna.

Nitrosamida, la molécula más simple de la familia de las nitrosaminas, al igual que ocurre con nitramida, (véase cap. 9), es altamente inestable debido a su elevado contenido energético. Este hecho ha impedido su aislamiento y caracterización. A pesar de ello, la molécula de nitrosamida ha sido detectada en los experimentos a bajas temperaturas de Jacox y Thompson [208] y Crowley y Sodeau [209]. Como consecuencia, la mayoría de trabajos experimentales publicados se refieren a: (i) las reacciones de asociación entre radicales aminilo (NH_2) o dialquilaminilo (R_2N) con óxido nítrico, o (ii) la reactividad, tanto térmica como fotoquímica, de moléculas de mayor tamaño como son N-nitrosopiperidina o N-nitrosodimetilamina. Por su relación estructural y su interés biológico [202], se ha elegido este último compuesto como modelo con el que compararar los resultados computacionales de nitrosamida en términos de energías y carácter de los estados electrónicos implicados en sus procesos fotodisociativos, así como la

naturaleza de los fotoproductos.

Desde el punto de vista químico, el estudio de las nitrosaminas ha despertado gran interés por varias razones. En primer lugar, presentan un grupo electrónico dador (NR_2) unido directamente a un grupo aceptor electrónico (NO_2) [207, 210]. Por otra parte, las nitrosaminas son compuestos intermedios en los procesos de asociación radicalaria antes citados, es decir, la reacción entre aminilo o dialquilaminilo y óxido nítrico, muy relevantes en la eliminación de óxidos de nitrógeno mediante reacción con amoníaco, el proceso $DeNO_x$ [175, 211]. Inversamente, las nitrosaminas pueden ser consideradas como fuente de radicales [181, 212].

Los trabajos teóricos publicados han apoyado también este papel central de nitrosamida como intermedio inicial en el proceso NH_2+NO [213–215]. Además del mecanismo de reacción, uno de los aspectos más destacables es la dependencia del nivel de cálculo en la optimización de la estructura de equilibrio en el estado fundamental. De acuerdo con Walch la adición de funciones de polarización conduce a una geometría no plana [213]. Este hecho está de acuerdo con los datos experimentales arrojados por el análisis de la emisión infrarroja de la fotólosis de NH_3 a 184.9 nm en presencia de NO en una matriz de Ar o N_2 a 4.2 K [209].

La caracterización de la superficie de energía potencial correspondiente al estado electrónico fundamental ha sido abordada desde diversos niveles de cálculo. Walch y colaboradores [213] utilizaron cálculos CASSCF combinados con cálculos de Interacción de Configuraciones Contraidas Internamente (ICCI)[1] y Diau y Smith [215] usaron el funcional de intercambio no local de Becke, Lee, Yang y Parr (B3LYP) con correcciones a la energía por medio de la metodología tipo Gaussian-2. En ambos casos los resultados fueron muy parecidos, esto es, la asociación NH_2+NO da lugar al intermedio nitrosamida NH_2NO y es seguida de la migración 1,3-H para generar la *cis*-hidroxildiimida (c-$NHNOH$) que isomeriza a *trans*-hidroxildiimida (t-$NHNOH$). Por último, Baker y Su encontraron un camino de reacción directo para la la formación de H_2 y N_2O a partir de nitrosamida [214]. Al nivel CASSCF obtuvieron una barrera estimada de 69.1 kcal/mol.

Como ya ha sido comentado, no se han encontrado en la literatura trabajos relacionados con el espectro de absorción ultravioleta de nitrosamida ni estudios acerca de su fotoquímica, por tanto se hará referencia a los resultados del sistema químico más cercano desde el punto de vista estructural, la N-nitrosodimetilamina (NDMA). El espectro de absorción ultravioleta de NDMA consiste en dos bandas, una débil centrada a 27500 cm^{-1} (3.41 eV) cuya fuerza del oscilador es de 0.009 u.a. y que presenta una progresión vibracional, y otra banda de mayor intensidad, con una fuerza del oscilador de 0.12 u.a. centrada a 44000 cm^{-1} (5.46 eV) y carente de estructura vibracional. La primera de ellas ha sido asignada a un tránsito de naturaleza $n \rightarrow \pi^*$ y la segunda a uno de carácter $\pi \rightarrow \pi^*$. Chow y colaboradores estudiaron el espectro de absorción ultravioleta de NDMA en disoluciones de metilciclohexano muy concentradas

[1] Internally Contracted Configuration Interaction.

MENÚ SALIR

[216] y registraron una banda adicional a 453 nm (2.74 eV) que fue asignada a un tránsito $S_0 \rightarrow T_1$ de carácter $n \rightarrow \pi^*$. Asimismo, demostraron que NDMA no exhibe ningún tipo de luminiscencia tras excitación a las longitudes de onda correspondientes a su espectro de absorción UV.

La fotodescomposición de NDMA tras irradiación con luz de longitudes de onda de 363.5 nm (3.41 eV) y 248.1 nm (5.00 eV) fue estudiada por Geiger y Huber [212]. Sus principales resultados pueden ser resumidos en los siguientes puntos:

- La irradiación con luz de la longitud de onda más larga, correspondiente a la excitación $S_0 \rightarrow S_1$, implica la formación de $(CH_3)_2N$ y NO con un rendimiento cuántico igual a la unidad. Se destaca que una fracción de las moléculas de óxido nítrico es generada en un estado vibracional excitado.

- El tiempo de vida media del radical dimetilaminilo generado en S_1 es muy elevado ($t > 0.5$ s). Este hecho permite una recombinación efectiva de ambos radicales, es decir reformación de NDMA y, como consecuencia, ausencia de proceso global.

- La irradiación con luz de la longitud de onda más corta ($S_0 \rightarrow S_2$) genera una gran variedad de productos: CH_2NCH_3, CH_2NOH, $(CH_2NCH_3)_3$, N_2O, NO, H_2 y N_2 tras la rotura del débil enlace N-N.

La fotoquímica de NDMA también ha sido estudiada computacionalmente, sin embargo la gran mayoría de los trabajos de los que se dispone tan sólo contemplan los procesos fotoquímicos que tienen lugar en la superficie S_1. Tomasi y colaboradores [217] mediante cálculos SCF-CI estimaron la energía de disociación en el estado fundamental en 47.7 kcal/mol (2.07 eV). Las transiciones verticales calculadas fueron de 62.1 kcal/mol (2.69 eV) para el tránsito $S_0 \rightarrow T_1$ y de 81.1 kcal/mol (3.52 eV) para el $S_0 \rightarrow S_1$. En el mismo trabajo, demostraron que la superficie S_1 no presenta ningún mínimo y que nitrosamida adopta una conformación piramidal en el N del grupo nitroso, para la cual no existe barrera de disociación. Este resultado ha sido confirmado por medio de trayectorias clásicas en superficies de energía potencial *ab initio* [218].

Por otra parte, Lavi y colaboradores analizaron las propiedades vectoriales de la molécula de NO generada en los dos primeros estados singletes [219]. Estos autores concluyeron que la fragmentación es un proceso rápido en ambas superficies y además en dichos procesos la molécula posee una geometría casi plana. Asimismo, observaron que tras la excitación a 248 nm, el momento dipolar de la transición se encuentra en el plano molecular, por el contrario, si la excitación se realiza a 363.5 nm, el vector momento dipolar de la transición es perpendicular al plano molecular. Por último, asignaron el carácter de los estados S_1 y S_2 como A'' y A', respectivamente.

10.2. Detalles computacionales

Para este estudio [220] se ha utilizado la base electrónica ANO-L N,O($14s9p4d3f$) / H($8s4p3d$) con el esquema de contracción N,O[$4s3p2d1f$] / H[$3s2p1d$]. Para la geometría del mínimo en el estado electrónico fundamental, la configuración electrónica de Hartree-Fock es:

$$1s_O, 1s_N, 1s_N, 2s_O, \sigma_{NH}, 2s_N, \sigma_{NH}, \sigma_{NN}, \pi_{NO}, \sigma_{NO}, np_N, np_O$$

Teniendo en cuenta que nitrosamida es producto directo de nitramida, la elección de su espacio activo es inmediata. Se toman 14 electrones distribuidos en los 10 orbitales moleculares que se presentan en la Figura 10.1. No obstante, el estudio de las tautomerizaciones requiere un espacio activo que incluya además los correspondientes orbitales σ_{NH} y σ^*_{NH}, por lo que el espacio activo corresponde a 16 electrones distribuidos en 12 orbitales.

Las optimizaciones geométricas han sido efectuadas al nivel CASSCF. Todos los puntos estacionarios han sido caracterizados por medio de sus frecuencias armónicas de vibración obtenidas por diagonalización de la matriz hessiana en coordenadas cartesianas ponderadas de masa. Para el análisis vibracional de los puntos no estacionarios, tales como los puntos de Franck-Condon, las contribuciones correspondientes a gradiente, rotación y traslación deben ser eliminadas por proyección de la matriz hessiana, tal y como se describe en el capítulo 4. La energía de todos los puntos se ha recalculado al nivel MS-CASPT2 para el número de estados indicado en cada caso. Asimismo, se han realizado cálculos de camino de mínima energía al nivel CASSCF promediado a varios estados, según se indique en las correspondientes figuras. El cálculo de fuerzas del oscilador y constantes de acoplamiento espín-órbita ha sido llevados a cabo como se ha descrito en capítulos previos.

10.3. Transiciones verticales

La geometría optimizada de nitrosamida es C_1, [Figura 10.2 (a)], resultado que concuerda con los datos experimentales [209]. A pesar de ello, por razones prácticas, se adoptará la notación del grupo puntual de simetría C_s para nombrar los estados electrónicos.

Tal y como se ha discutido en la introducción, el espectro electrónico de nitrosamida no ha sido registrado, de ahí que se haya elegido el de NDMA como modelo. Éste presenta dos bandas, una débil centrada a 3.41 eV, asignada a un tránsito $n \rightarrow \pi^*$ y con una fuerza del oscilador de 0.009, y una banda de mayor intensidad centrada a 5.46 eV con una fuerza del oscilador de 0.13 y asignada a una transición de carácter $\pi \rightarrow \pi^*$. Se ha observado también que en disoluciones concentradas de NDMA en metilciclohexano aparece una banda de muy baja intensidad centrada a 2.74 eV, que ha sido asignada a una transición $S_0 \rightarrow T_1$ ($n \rightarrow \pi^*$) [216].

En la Tabla 10.1 se recogen los valores de las energías MS-CASPT2 de las transiciones verticales de nitrosamida obtenidas para los estados singletes y tripletes de baja energía. Se observa que nitrosamida presenta tres transiciones

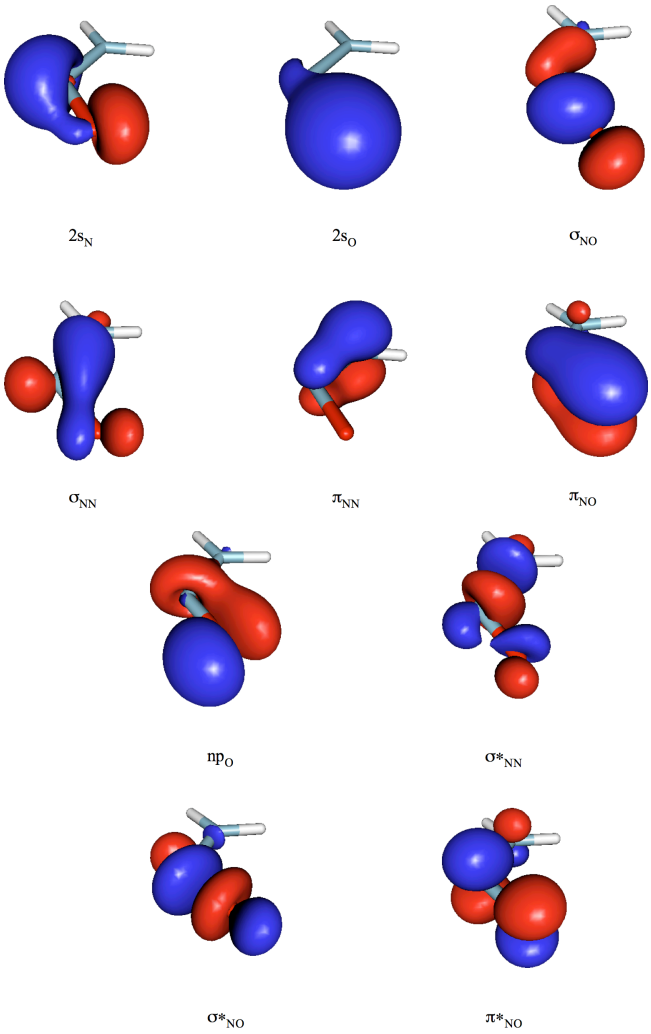


Figura 10.1: Orbitales moleculares de nitrosamida incluidos en el espacio activo.

Tabla 10.1: Energías MS-CASPT2 de las transiciones verticales de nitrosamida a los estados singletes y tripletes de menor energía.

Estado	Configuración	Peso[a]	ΔE[b]	f[c]
$1^1A'$	G.S.	0.91	0.00	
$1^1A''$	$np_O \rightarrow \pi^*_{NO}$	0.92	2.98	$0.19{\cdot}10^{-2}$
$2^1A'$	$np_N \rightarrow \pi^*_{NO}$	0.82	5.86	0.14
$3^1A'$	$(np_O)^0 \rightarrow (\pi^*_{NO})^2$	0.89	7.41	$0.58{\cdot}10^{-3}$
$1^3A''$	$np_O \rightarrow \pi^*_{NO}$	0.93	2.18	
$1^3A'$	$np_N \rightarrow \pi^*_{NO}$	0.94	4.30	
$2^3A''$	$\sigma_{NN} \rightarrow \pi^*_{NO}$	0.68	6.73	

[a]Peso de la configuración en la función de onda.
[b]Diferencia de energía en eV. Energía de referencia MS-CASPT2 -185.55335 u.a. Función CASSCF promediada a cuatro (tres) estados singletes (tripletes).
[c]Fuerza del oscilador en unidades atómicas.

electrónicas: (i) una débil a 2.98 eV (68.7 kcal/mol) con una fuerza del oscilador de 0.002 y carácter $np_O \rightarrow \pi^*_{NO}$, (ii) una banda más intensa centrada a 5.86 eV (131.5 kcal/mol) con una fuerza del oscilador de 0.14 y carácter $np_N \rightarrow \pi^*_{NO}$, y (iii) una banda poco intensa a 7.41 eV (170.9 kcal/mol) con una fuerza del oscilador de 0.0006 y asignada a una doble excitación $(np_O)^0 \rightarrow (\pi^*_{NO})^2$. El primer estado triplete T_1 ($1^3A''$) aparece a 2.18 eV (50.3 kcal/mol) y se asigna a una transición $np_O \rightarrow \pi^*_{NO}$.

10.4. Fotodisociación $NH_2NO \rightarrow NH_2 + NO$

Las geometrías de los puntos críticos localizados en las superficies S_0, S_1 y S_2 relacionados con el proceso de rotura del enlace N-N se encuentran en la Figura 10.2. Las geometrías de los fragmentos resultantes se presentan en la Figura 10.3. Las energías relativas al mínimo $M1$, así como las configuraciones dominantes para cada uno de estos puntos críticos se recogen en la Tabla 10.2.

En su estado fundamental, nitrosamida presenta un mínimo $M1$, [Figura 10.2 (a)], y dos estados de transición correspondientes a la rotación del grupo NO alrededor del enlace N-N, $Sd1$, [Figura 10.2 (b)], y $Sd2$, [Figura 10.2 (c)], con barreras rotacionales de 19.6 y 17.3 kcal/mol respectivamente. El primer estado excitado singlete no presenta ningún mínimo, en su lugar se localizan tres puntos de ensilladura de primer orden, $Sd3$, [Figura 10.2 (d)], $Sd4$, [Figura 10.2 (e)] y $Sd5$, [Figura 10.2 (f)], correspondiendo este último al estado de transición para la disociación N-N en esta superficie. Asimismo, se ha localizado una intersección cónica $Ci1$ (S_1/S_0), [Figura 10.2 (g)]. En el segundo estado excitado singlete se han localizado dos mínimos $M2$, [Figura 10.2 (h)], y $M3$, [Figura 10.2 (i)], un punto de ensilladura de primer orden $Sd6$, [Figura 10.2 (j)], dos intersecciones cónicas S_2/S_1, $Ci2$, [Figura 10.2 (k)], y $Ci2b$, [Figura 10.2 (l)], dos intersecciones cónicas S_3/S_2, $Ci3$, [Figura 10.2 (m)] y $Ci4$, [Figura 10.2 (n)] y un cruce entre sistemas $Isc1$ (T_3/S_2), [Figura 10.2 (o)].

En primer lugar, debe determinarse el estado electrónico de los fragmentos

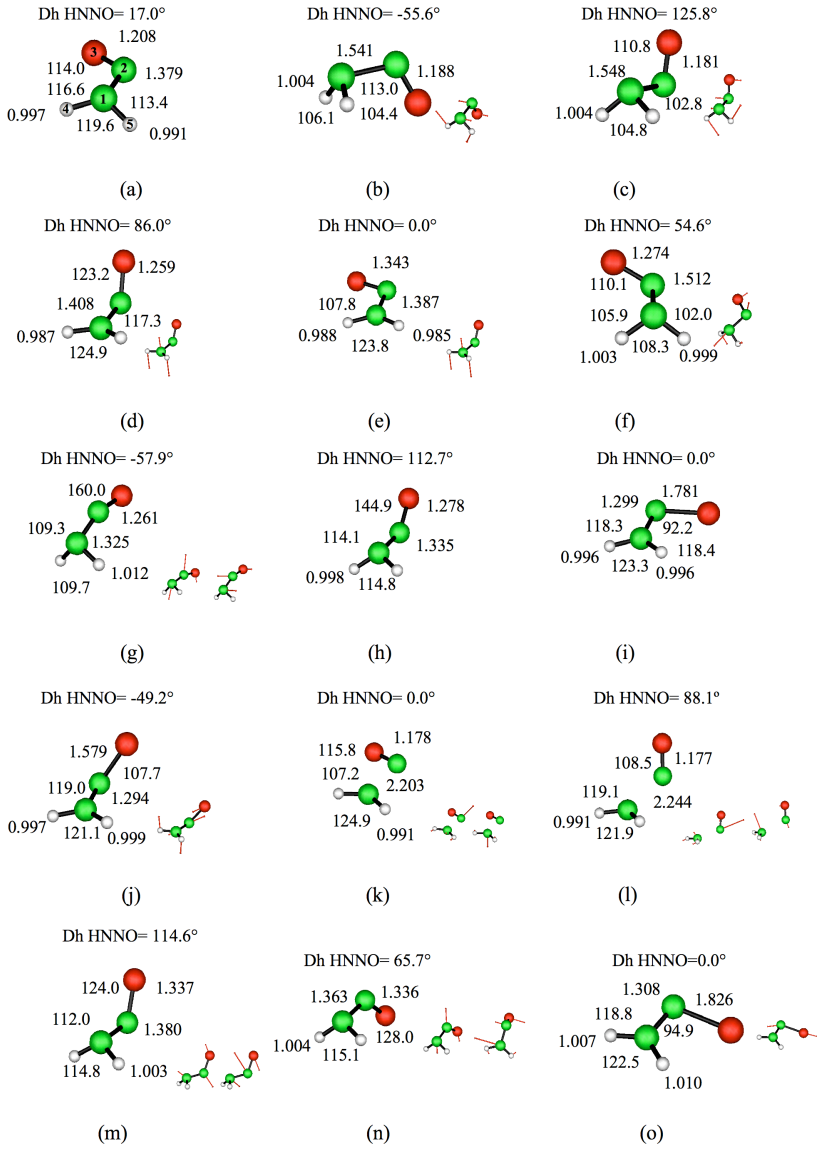


Figura 10.2: Puntos críticos de nitrosamida sobre las superficies de energía potencial singletes: (a) mínimo $M1$, S_0, (b) y (c) estados de transición para la rotación del grupo nitroso alrededor del enlace N-N, respectivamente $Sd1$ y $Sd2$, S_0, (d) punto de ensilladura de primer orden $Sd3$, S_1, (e) punto de ensilladura de primer orden $Sd4$, S_1, (f) punto de ensilladura de primer orden correspondiente al estado de transición para la disociación en S_1, $Sd5$, (g) intersección cónica $Ci1$ (S_1/S_0), (h) mínimo $M2$, S_2, (i) mínimo $M3$, S_2, (j) punto de ensilladura de primer orden $Sd6$, S_2, (k) intersección cónica $Ci2$ (S_2/S_1), (l) intersección cónica $Ci2b$ (S_2/S_1), (m) intersección cónica $Ci3$ (S_3/S_2), (n) intersección cónica $Ci4$ (S_3/S_2), (o) cruce entre sistemas $Isc1$ (T_3/S_2). Las estructuras de menor tamaño corresponden a: (i) los modos imaginarios en el punto de ensilladura, (ii) los vectores de diferencia de gradientes y acoplamientos no adiabáticos en las intersecciones cónicas y (iii) los vectores de diferencia de gradientes en el cruce entre sistemas.

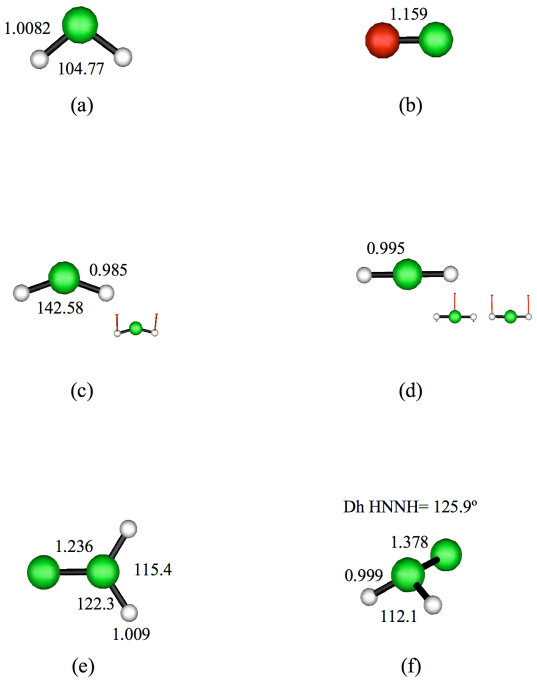


Figura 10.3: Geometrías de los productos de las disociaciones homolíticas: (a) mínimo $NH_2(1^2B_1)$; (b) mínimo $NO(X^2\Pi)$; (c) punto de ensilladura de primer orden $NH_2(1^2A_1)$; (d) intersección cónica D_1/D_0, $NH_2(CI)$; (e) mínimo, $NH_2N(1^1A_1)$; (f) mínimo, $NH_2N(1^3A_2)$. Las estructuras de menor tamaño corresponden a: (i) los modos imaginarios en los puntos de ensilladura, (ii) los vectores de diferencia de gradientes y acoplamiento no adiabático en la intersección cónica.

correspondientes a la disociación adiabática, pues constituye una información imprescindible para un posterior estudio de las superficies de energía potencial. A este respecto, el hecho más destacable es la naturaleza doblemente degenerada del estado electrónico fundamental de la molécula de óxido nítrico, NO $(X^2\Pi)$. Por tal motivo, los estados S_0 y S_1 convergen en el límite de disociación, [Figuras 10.4 (a) y (b)], es decir, en ambas superficies se producen adiabáticamente los mismos fotoproductos: $NH_2(1^2B_1)$ [Figura 10.3 (a)] y $NO(X^2\Pi)$, [Figura 10.3 (b)]. De igual modo, en las dos superficies siguientes, S_2 y S_3, se generan $NH_2(1^2A_1)$ y $NO(X^2\Pi)$. Debe reseñarse que la excitación electrónica ocurre en el fragmento aminilo.

La superficie de energía potencial de $NH_2(1^2A_1)$ no posee carácter enlazante y presenta un punto de ensilladura de primer orden y una intersección cónica D_1/D_0, [Figuras 10.3 (c) y (d)]. El modo imaginario asociado a este punto de ensilladura induce una conformación lineal del radical NH_2, es decir, apunta hacia el cónico y, como consecuencia, la desactivación $NH_2(1^2A_1) \rightarrow NH_2(1^2B_1)$ es muy probable. Por lo tanto, la suma de ambos efectos, la doble degeneración debida al fragmento $NO(X^2\Pi)$ añadida a la presencia del cónico $NH_2(1^2A_1/1^2B_1)$ implica que los cuatro primeros estados singletes converjan en un solo estado en

Tabla 10.2: Energías MS-CASPT2 de los puntos críticos de nitrosamida relacionados con su descomposición en estados singletes.

Geometría[a]	Estado[a]	Configuración	Peso[b]	ΔE[c]	Ref.[d]
$M1$	$1^1A'$	G.S.	0.91	0.0	0.88
$Sd1$	$1^1A'$	G.S.	0.91	19.6	0.89
$Sd2$	$1^1A'$	G.S.	0.91	17.3	0.89
$Sd3$	$1^1A''$	$np_O \rightarrow \pi^*_{NO}$	0.89	69.4	0.87
$Sd4$	$1^1A''$	$np_O \rightarrow \pi^*_{NO}$	0.92	67.9	0.87
$Sd5$	$1^1A''$	$np_O \rightarrow \pi^*_{NO}$	0.88	63.0	0.87
$Ci1$	$1^1A''/1^1A'$	$np_O \rightarrow \pi^*_{NO}$	0.75	87.5	0.87
		G.S.			
$M2$	$2^1A'$	$(np_O)^0 \rightarrow (\pi^*_{NO})^2$	0.86	104.0	0.86
$M3$	$2^1A'$	G.S.	0.78	112.3	0.87
		$\pi_{NN} \rightarrow \pi^*_{NN}$			
$Sd6$	$2^1A'$	G.S.	0.70	113.5	0.87
		$\pi_{NN} \rightarrow \pi^*_{NN}$			
$Ci2$	$2^1A'/1^1A''$	$np_N \rightarrow \pi^*_{NO}$	0.76	89.0	0.87
$Ci2b$	$2^1A'/1^1A''$	$np_N \rightarrow \sigma^*_{NO}$	0.92	71.9	0.87
$Ci3$	$3^1A''/2^1A'$	$np_N \rightarrow \pi^*_{NO}$	0.76	116.4	0.87
		$np_O \rightarrow \pi^*_{NO}$			
$Ci4$	$3^1A''/2^1A'$	$np_N \rightarrow \pi^*_{NO}$	0.79	121.5	0.86
		$np_O \rightarrow \pi^*_{NO}$			
$Isc1$	$2^3A''/2^1A'$	$np_O \rightarrow \sigma^*_{NO}$	0.86	94.6	0.87
$D1$	$1^1A'$	$NH_2(1^2B_1) + NO(X^2\Pi)$	0.93	48.4	0.88
$D2$	$2^1A'$	$NH_2N(1^3A_2) + O(^3P)$	0.98	126.8	0.87

[a] Mn, Sdn, Cin, $Iscn$ y Dn representan mínimo, punto de ensilladura de primer orden, intersección cónica, cruce entre sistemas y disociación; n es un ordinal. G. S. representa estado fundamental (Ground State).
[b] Peso de la configuración en la función de onda.
[c] Diferencia de energía en kcal/mol con respecto a M1.
[d] Peso de la función de referencia CASSCF en el tratamiento perturbativo.

el límite de la disociación, [Figura 10.4 (c)]. Esta circunstancia permite hacer un pequeño inciso sobre la validez de la utilización del nivel CASSCF para la localización del cónico y el posterior análisis de superficies MS-CASPT2. Como se puede observar en dicha figura, la aproximación queda plenamente justificada pues, para la conformación lineal del radical NH_2 (cónico CASSCF), las energías MS-CASPT2 de los cuatro primeros estados singletes se igualan. Este hecho refleja la propiedad de consistencia de tamaño[2] del método CASPT2//CASSCF.

Una vez analizados el carácter de las superficies implicadas en la fotodisociación de nitrosamida, así como los estados electrónicos de los fragmentos producidos en la disociación homolítica a $NH_2 + NO$, se considerará en detalle el mecanismo fotoquímico tras la excitación a los estados correspondientes a las transiciones verticales relevantes de nitrosamida.

[2] Size-consistency.

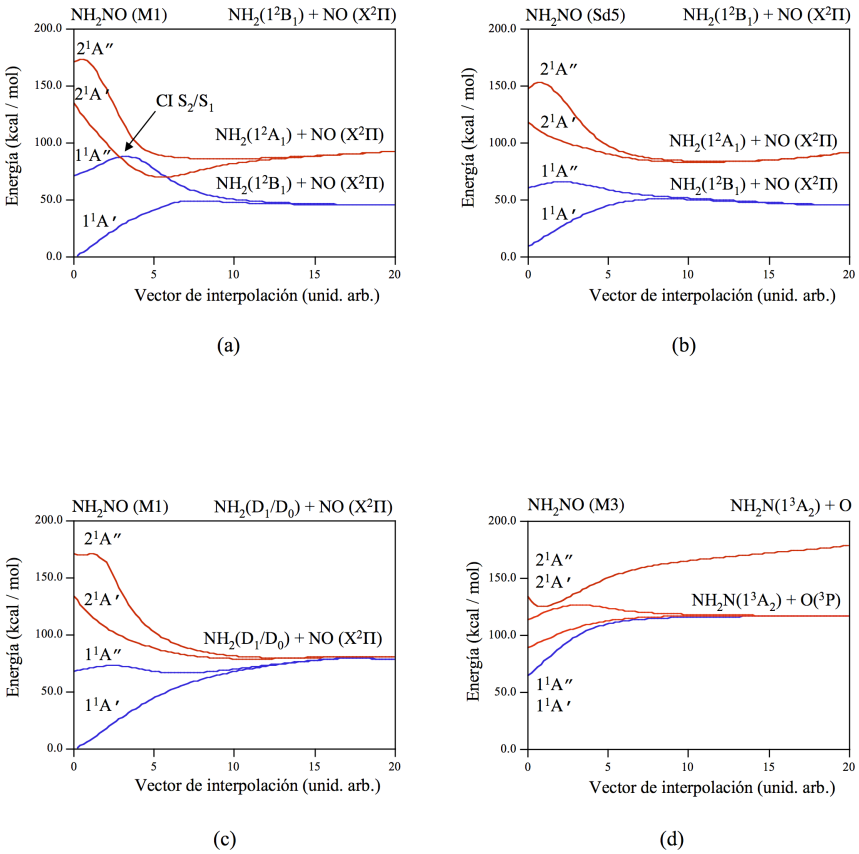


Figura 10.4: Curvas MS-CASPT2 de las principales rutas de disociación de nitrosamida en las superficies singletes de menor energía. Las geometrías iniciales y finales, indicadas en la parte superior de los ejes verticales, son respectivamente: (a) mínimo $M1$ y fragmentos $NH_2(1^2B_1) + NO(X^2\Pi)$; (b) estado de transición para la disociación en S_1, $Sd5$, y fragmentos $NH_2(1^2B_1) + NO(X^2\Pi)$; (c) mínimo $M1$ y fragmentos $NH_2(D_1/D_0) + NO(X^2\Pi)$; (d) mínimo S_2, $M3$, y fragmentos $NH_2N(1^3A_2) + O$. El estado electrónico de los productos se muestra al final de las curvas.

De acuerdo con los cálculos de transiciones verticales, Tabla 10.1, la excitación a S_3 (f=0.0006) es posible. En esta superficie tan sólo se han localizado dos intersecciones cónicas S_3/S_2, [Figuras 10.2 (m) y (n)] y, como consecuencia, la excitación a S_3 implica en cualquier caso la desactivación no radiativa a S_2.

Para determinar el camino de reacción tras el cruce se han realizado cálculos MEP en la superficie S_2 tomando como referencia las geometrías de los cónicos $Ci3$ y $Ci4$. Se ha comprobado que existe un camino de mínima energía que conecta dichos cónicos con el mínimo $M2$ (S_2), [Figura 10.2 (h)]. Los perfiles de energía correspondientes se presentan en las Figuras 10.5 (a) y (b). Por tanto, la excitación a S_3 conlleva un proceso de conversión interna conducente a la región del mínimo $M2$ en S_2. Debido a que la molécula conserva la energía de excitación vertical, la redistribución vibracional interna permite que pueda

alcanzar las distintas regiones de esta superficie. Las posibles rutas son consideradas a continuación.

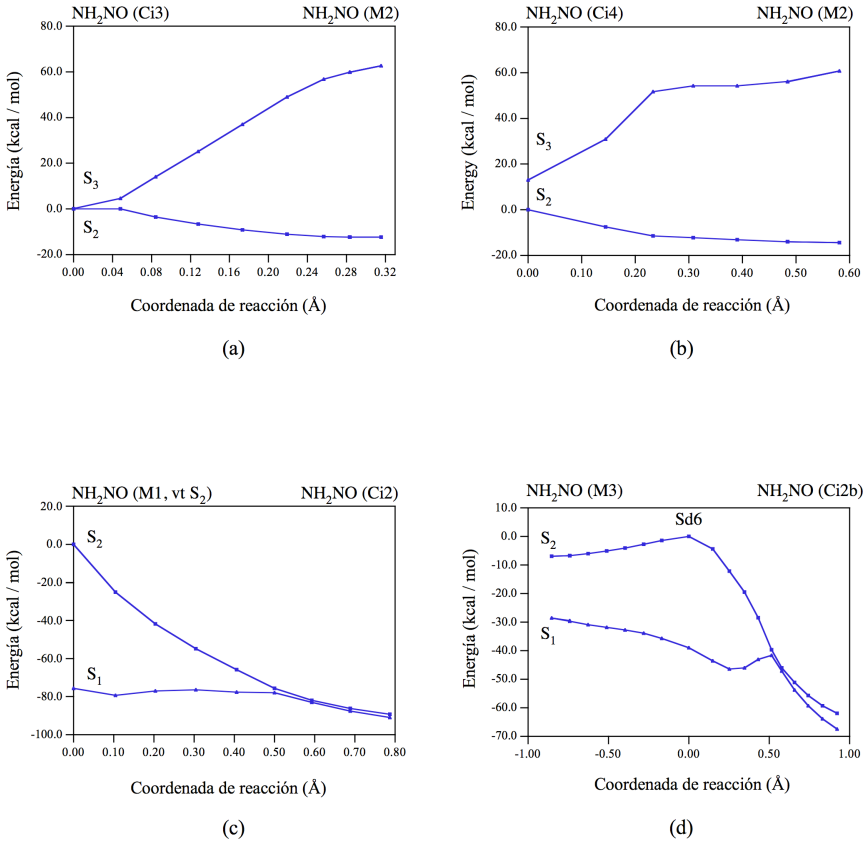


Figura 10.5: Caminos de mínima energía entre: (a) y (b) los cónicos S_3/S_2, $Ci3$ y $Ci4$ y el mínimo $M2$; (c) punto de Franck-Condon en S_2 y cónico S_2/S_1, $Ci2$; (d) mínimo $M3$ y cónico S_2/S_1 $Ci2b$ a través del estado de transición $Sd6$.

El punto de Franck-Condon en S_2 se encuentra a 5.86 eV (135.1 kcal/mol). Un nuevo cálculo MEP en la dirección de su único modo imaginario asociado revela que dicho punto se halla conectado, sin barrera, con la intersección cónica $Ci2$ (S_2/S_1). En este punto, nitrosamida adopta una geometría plana (C_s) con una distancia N-N de 2.203 Å, [Figura 10.2 (k)], en total acuerdo con las predicciones de Lavi y colaboradores [219]. Dicho cruce se observa tanto en cálculos MEP, [Figura 10.5 (c)], como en las curvas correspondientes a la disociación homolítica, [Figura 10.4 (a)]. Sus vectores de acoplamiento no adiabático y de diferencia de gradientes apuntan hacia la disociación, por tanto $Ci2$ posee carácter disociativo. A consecuencia de esto, el proceso más probable tras la excitación $S_0 \rightarrow S_2$, es la desactivación no radiativa a través de $Ci2$, seguida de la disociación homolítica en $NH_2(1^2B_1) + NO(X^2\Pi)$.

MENÚ SALIR

La superficie S_2 presenta asimismo otros puntos relevantes para la presente discusión; como se ha indicado, tras poblarse el mínimo $M2$, otras regiones de dicha superficie son energéticamente accesibles. En particular, destaca el mínimo $M3$, [Figura 10.2 (i)], correspondiente a una geometría muy distorsionada en la distancia internuclear $d_{NO} = 1.781$ Å. Este punto sugiere la posibilidad de extrusión de oxígeno atómico con la concomitante formación de diazanilideno (NH_2N).

En su estado electrónico fundamental (C_{2v}) diazanilideno es una molécula de capa cerrada (1^1A_1), sin embargo el oxígeno atómico en su estado fundamental es triplete $O(^3P)$, de ahí que la multiplicidad global del estado electrónico de menor energía de los fragmentos sea triplete. Puesto que el proceso considerado se inicia en una superficie singlete, debe existir un cruce entre sistemas en la región. Dicho punto corresponde al cruce $Isc1$ (T_3/S_2) y presenta una distancia internuclear $d_{NO} = 1.826$ Å, [Figura 10.2 (o)]. Por otra parte, la extrusión adiabática de oxígeno, que da lugar a $NH_2N(1^3A_2)$, [Figura 10.3 (f)], y $O(^3P)$, es un proceso energéticamente permitido pues la barrera no es superior a las 15 kcal/mol. El perfil de energía correspondiente se muestra en la Figura 10.4 (d).

A pesar de estas consideraciones, cálculos IRC[3] que parten del punto $Sd6$, [Figura 10.5(d)], indican que $M3$ se encuentra conectado con la intersección cónica $Ci2b$, [Figura 10.2 (l)], a través de este estado de transición [Figura 10.2 (j)]. En relación con esta nueva intersección ($Ci2b$) debe indicarse que a pesar de presentar distancias internucleares y ángulos de enlace similares a los de $Ci2$, factores que podrían inducir a pensar que se trata de dos puntos pertenecientes al mismo cónico, la diferencia de energía entre ambas (17.1 kcal/mol), así como el distinto carácter de los estados que comunican parece indicar que no se trata de la misma hipersuperficie de cruce 3N-8.

En resumen, si la molécula de nitrosamida es excitada a S_2, el principal canal de reacción es la desactivación no radiativa seguida de disociación en los fragmentos en su estado fundamental:

$$NH_2NO(S_2) \rightarrow Ci2 \rightarrow NH_2(1^2B_1) + NO(X^2\Pi) \tag{10.1}$$

Por otra parte, si se considera como punto de partida la geometría de Franck-Condon en el estado superior S_3, el primer proceso es la conversión interna hacia S_2 para poblar la región del mínimo $M2$ y, desde ahí, varios son los procesos que pueden ocurrir. Esquemáticamente:

$$NH_2NO(S_3) \rightarrow CI(S_3/S_2) \rightarrow NH_2NO(M2) \tag{10.2}$$

y entonces:

$$NH_2NO(M2) \rightarrow NH_2NO(M3) \rightarrow Sd6 \rightarrow Ci2b \rightarrow NH_2(1^2B_1) + NO \tag{10.3}$$

$$NH_2NO(M2) \rightarrow NH_2(1^2A_1) + NO \overset{CI}{\rightarrow} NH_2(1^2B_1) + NO \tag{10.4}$$

$$NH_2NO(M2) \rightarrow NH_2NO(M3) \rightarrow NH_2N(1^3A_2) + O(^3P) \tag{10.5}$$

[3] La base utilizada es ANO-L con el esquema de contracción N,O[3s2p1d]/H[2s1p].

MENÚ SALIR

El primer estado excitado singlete se alcanza tras la excitación a 2.98 eV (68.7 kcal/mol). Esta superficie carece de mínimo, y en su lugar han sido localizados tres puntos de ensilladura cercanos en energía al punto de Franck-Condon. El primero de ellos, $Sd3$ posee mayor energía que la correspondiente a la transición vertical, (69.4 kcal/mol) por lo que no será considerado en esta discusión. El segundo, $Sd4$, localizado a 67.9 kcal/mol, posee un modo imaginario asociado que apunta al tercer punto de ensilladura, $Sd5$, el estado de transición para la disociación N-N en esta superficie. La curva de energía potencial asociada con esta ruta se presenta en la Figura 10.4 (b). La geometría de este estado de transición está de acuerdo con estudios previos que predicen una disociación sin barrera asociada a una conformación en la que el grupo nitroso adquiere una disposición *cuasi*-trans respecto al grupo NH_2 [218]. Por tanto, la primera superficie excitada singlete presenta un carácter disociativo y una única posible ruta:

$$NH_2NO(S_1) \rightarrow Sd5 \rightarrow NH_2(1^2B_1) + NO \tag{10.6}$$

Por último debe indicarse que se ha localizado una intersección cónica S_1/S_0, $Ci1$ [Figura 10.2 (g)] a 3.74 eV (87.5 kcal/mol), una energía no accesible tras la excitación a S_1 y por ello no es probable su participación en los procesos considerados.

10.5. Disociación homolítica de nitrosamida en el estado fundamental y tautomerizaciones a hidroxildiimida y N-óxido de diimida

Antes de comenzar la exposición acerca de la disociación en el estado fundamental y las tautomerizaciones a hidroxildiimida ($NHNOH$) y la N-óxido de diimida ($NHNHO$), es conveniente comentar un hecho experimental relevante para la posterior discusión. El mecanismo propuesto sugiere que los caminos principales de reacción fotoquímica de nitrosamida conducen, en todos los casos, a la formación de los fotoproductos en su estado electrónico de menor energía, esto es $NH_2(1^2B_1)$ y $NO(X^2\Pi)$. Asimismo, no se ha encontrado ningún mecanismo unimolecular por el cual la molécula de nitrosamida, tras ser excitada a las energías correspondientes a las bandas de su espectro de absorción electrónica pueda desactivarse hasta su estado electrónico fundamental. Estos dos factores parecen indicar la imposibilidad de poblar las distintas regiones del estado fundamental de nitrosamida tras su excitación electrónica. Sin embargo, atendiendo a los resultados de Geiger y colaboradores para NDMA [212], el fragmento dimetilaminilo posee un tiempo de vida suficientemente alto como para recombinarse con el radical óxido de nitrógeno y regenerar la molécula de partida que poseería en ese caso energía suficiente (procedente de la excitación electrónica) para hacer accesibles los caminos de reacción del estado electrónico fundamental.

Las geometrías de los puntos críticos relevantes para las tautomerizaciones a hidroxildiimida y N-óxido de diimida se presentan en la Figura 10.6. Se observa que la migración de hidrógeno puede ser 1,3-H, dando lugar a hidroxildiimida, o 1,2-H, dando lugar a N-óxido de diimida. En la región de hidroxildiim-

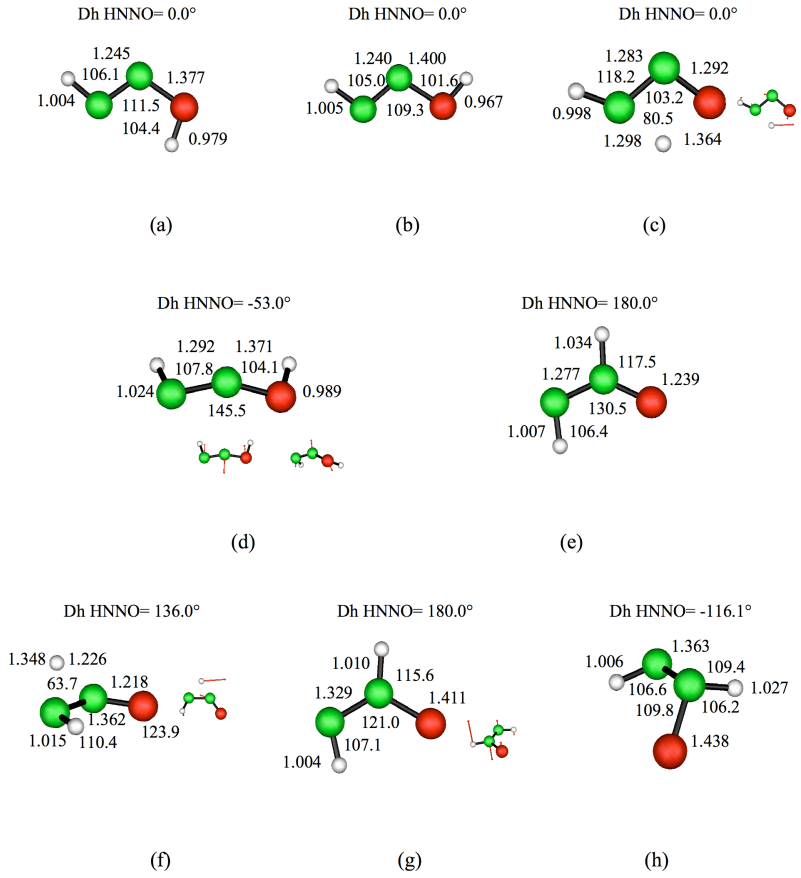


Figura 10.6: Puntos críticos de nitrosamida relacionados con sus tautomerizaciones: (a) *cis*-hidroxildiimida $NHNOH$, $M4$ (S_0); (b) *trans*-hidroxildiimida $NHNOH$, $M5$ (S_0); (c) estado de transición para la migración 1,3-H, $Sd7$ (S_0); (d) intersección cónica, $Ci5$ (S_1/S_0); (e) N-óxido de diimida $NHNHO$, $M6$ (S_0); (f) estado de transición para la migración 1,2-H, $Sd8$ (S_0); (g) punto de ensilladura de primer orden, $Sd9$ (S_1); (h) mínimo N-óxido de diimida, $M7$ (S_1). Las estructuras de menor tamaño corresponden a: (i) los modos imaginarios en los puntos de ensilladura, (ii) los vectores de diferencia de gradientes y acoplamientos no adiabáticos en las intersecciones cónicas.

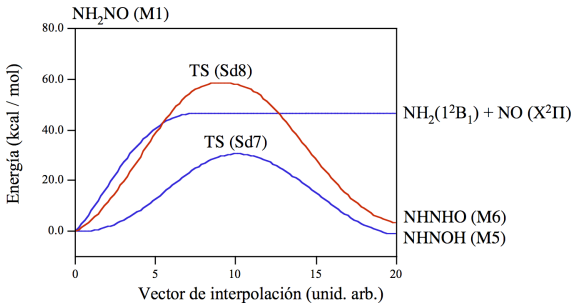


Figura 10.7: Comparación de los perfiles de energías MS-CASPT2 correspondientes a las reacciones de menor energía en S_0. En todos los casos la función de referencia es CASSCF(16,12). Los estados de transición presentes se encuentran indicados.

ida se han localizado dos mínimos: *cis*-hidroxildiimida $M4$, [Figura 10.6 (a)], *trans*-hidroxildiimida $M5$, [Figura 10.6 (b)], así como el estado de transición correspondiente a la migración 1,3-H, $Sd7$, [Figura 10.6 (c)]. En la superficie S_1 destaca la presencia de la intersección cónica $Ci5$ (S_1/S_0), [Figura 10.6 (d)]. Por otra parte, en la región de N-óxido de diimida existe un mínimo $M6$, [Figura 10.6 (e)], y el estado de transición para la correspondiente tautomerización $Sd8$, [Figura 10.6 (f)]. Por último, se debe indicar que en el estado S_1 de N-óxido de diimida la geometría plana corresponde a un punto de ensilladura de primer orden $Sd9$, [Figura 10.6 (g)], cuyo modo imaginario apunta hacia un mínimo no plano $M7$ (C_1), [Figura 10.6 (h)]. Las energías y las configuraciones dominantes de estos puntos críticos se encuentran recogidas en la Tabla 10.3.

El perfil correspondiente a la ruptura homolítica del enlace N-N en el estado fundamental se representa en la Figura 10.4 (a). Tal y como ocurre en las otras moléculas estudiadas, el proceso no presenta barrera de salida. La diferencia de energía entre productos y reactivos es de 48.4 kcal/mol, sin embargo la migración 1,3-H hacia *cis*-hidroxildiimida, $M4$ [Figura 10.6 (a)], con una barrera de 31.1 kcal/mol constituye la ruta de menor energía. La posterior rotación del grupo NO alrededor del enlace N-N para dar la *trans*-hidroxildiimida $M5$, [Figura 10.6 (b)], es un proceso poco costoso energéticamente (<8 kcal/mol). La formación de N-óxido de diimida, $M6$ [Figura 10.6 (e)] requiere mayor energía pues su estado de transición se encuentra a 59.1 kcal/mol sobre los reactivos y, como consecuencia, no compite con los procesos antes mencionados. En la Figura 10.7 se comparan las curvas de energía potencial CASPT2 de los tres procesos: (i) disociación homolítica, (ii) isomerización a *cis*-hidroxildiimida e (iii) isomerización a N-óxido de diimida. Debe indicarse que para el cálculo de estas energías se ha utilizado una función de referencia CASSCF(16,12), es decir el espacio activo inicial, CASSCF(14,11), ha sido complementado con los orbitales σ_{NH} y σ^*_{NH} correspondientes.

Los estados excitados de los tautómeros no parecen desempeñar un papel relevante en la fotoquímica de nitrosamida por varias razones: (i) las transiciones verticales de los tautómeros a S_1 aparecen mayor energía que la de nitrosamida ($\Delta E \approx 1$ eV), (ii) dado que los principales procesos tras la excitación electrónica

de nitrosamida corresponden a transiciones no radiativas y ruptura del enlace N-N, las tautomerizaciones en los estados excitados no serán muy probables.

Tabla 10.3: Energías MS-CASPT2 de los puntos críticos de nitrosamida relacionados con las tautomerizaciones.

Geometría[a]	Estado[a]	Configuración	Peso[b]	$\Delta E^{c,d}$	Ref.[e]
$M4^c$	$1^1A'$	G.S.	0.90	-1.3	0.89
$M4(vt)^c$	$1^1A''$	$np_N \rightarrow \pi^*_{NN}$	0.90	102.5	0.89
$M5^c$	$1^1A'$	G.S.	0.90	0.2	0.89
$M5(vt)^c$	$1^1A''$	$np_N \rightarrow \pi^*_{NN}$	0.90	97.2	0.87
$M6^d$	$1^1A'$	G.S.	0.89	3.4	0.88
$M6(T_v)^d$	$1^1A''$	$np_O \rightarrow \pi^*_{NN}$	0.93	101.4	0.89
$M7^d$	$1^1A''$	$np_O \rightarrow \pi^*_{NN}$	0.82	80.7	0.87
$Sd7^c$	$1^1A'$	G.S.	0.88	31.1	0.89
$Sd8^d$	$1^1A'$	G.S.	0.87	59.1	0.88
$Sd9^d$	$1^1A''$	$np_O \rightarrow \pi^*_{NN}$	0.92	87.7	0.88
$Ci5^c$	$1^1A''/1^1A'$	G.S.	0.89	91.7	0.87
		$(np_O)^0 \rightarrow (\pi^*_{NO})^2$			
		$np_N \rightarrow \pi^*_{NN}$			

[a] Mn, Sdn y Cin representan mínimo, punto de ensilladura de primer orden e intersección cónica; n es un ordinal. G.S. representa estado fundamental (Ground State); vt representa transición vertical.
[b] Peso de la configuración en la función de onda.
[c] Diferencias de energía en kcal/mol con respecto a la energía MS-CASPT2 de M1 -185.55224 hartrees. Las diferentes energías de referencia se deben al diferente espacio activo usado para el estudio de cada proceso de tautomerización. Los valores negativos corresponden con geometrías más estables que $M1$. Todos los cálculos promediados a dos estados.
[d] Diferencia de energía en kcal/mol con respecto a la energía MS-CASPT2 de M1 -185.55043 hartrees. Las diferentes energías de referencia se deben al diferente espacio activo usado para el estudio de cada proceso de tautomerización. Los valores negativos corresponden con geometrías más estables que $M1$. Todos los cálculos promediados a dos estados.
[e] Peso de la función de referencia CASSCF en el tratamiento perturbativo.

10.6. Superficies tripletes

En esta última sección se presentarán los resultados obtenidos para las superficies de energía potencial tripletes. A este respecto, resulta llamativo que, a pesar de la posibilidad experimental de excitación a T_1 [216], no existen trabajos computacionales acerca de la reactividad en dicha superficie.

En la Figura 10.8 se presentan las geometrías de los puntos críticos de nitrosamida en la superficie triplete $T_1(1^3A'')$. Se han localizado tres mínimos: $M8$ [Figura 10.8 (a)], $M9$ [Figura 10.8 (b)] y $M10$, isonitrosilamina (NH_2ON), [Figura 10.8 (c)], un punto de ensilladura de segundo orden, $Sd10$ [Figura 10.8 (d)], así como dos cruces entre sistemas T_1/S_0: $Isc2$, [Figura 10.8 (e)] e $Isc3$, [Figura 10.8 (f)] situados a 45.4 kcal/mol y 102.7 kcal/mol sobre el mínimo, respectivamente. Las energías de estos puntos se recogen en la Tabla 10.4.

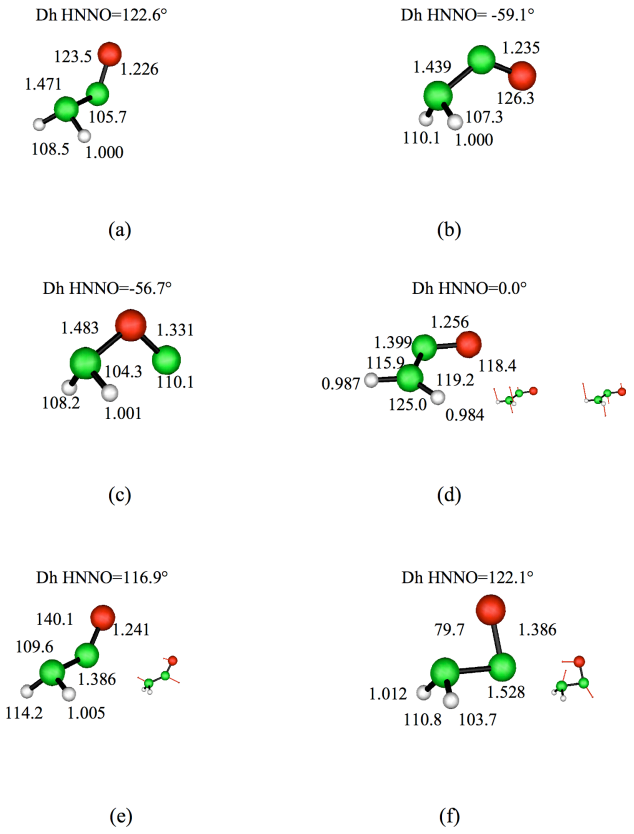


Figura 10.8: Puntos críticos de nitrosamida sobre la superficie de energía potencial T_1 ($1^3A''$): (a) mínimo $M8$; (b) mínimo $M9$; (c) mínimo isonitrosilamina $M10$; (d) punto de ensilladura de segundo orden $Sd10$; (e) cruce entre sistemas T_1/S_0, $Isc2$; (f) cruce entre sistemas T_1/S_0, $Isc3$. Las estructuras de menor tamaño corresponden a: (i) los modos imaginarios en los puntos de ensilladura, (ii) los vectores de diferencia de gradientes en los cruces entre sistemas.

Tabla 10.4: Energías MS-CASPT2 de los puntos críticos más relevantes de nitrosamida en la superficie T_1.

Geometría[a]	Estado	Configuración	Peso[b]	ΔE[c]	Ref.[d]
$M8$	$1^3A''$	$np_O \rightarrow \pi^*_{NO}$	0.92	41.3	0.87
$M9$	$1^3A''$	$np_O \rightarrow \pi^*_{NO}$	0.93	44.7	0.87
$Sd10$	$1^3A''$	$np_O \rightarrow \pi^*_{NO}$	0.93	50.4	0.87
$M10$	$1^3A''$	$np_N \rightarrow \pi^*_{NO}$	0.93	67.4	0.86
$Isc2$	$1^3A''/1^1A'$	$np_O \rightarrow \pi^*_{NO}$	0.93	45.4	0.87
$Isc3$	$1^3A''/1^1A'$	$np_O \rightarrow \pi^*_{NO}$	0.93	102.7	0.87
$D3$	$1^3A''$	$NH_2(1^2B_1) + NO(X^2\Pi)$	0.93	48.4	0.89

[a] Mn, Sdn, $Iscn$ y Dn representan mínimo, punto de ensilladura, cruce entre sistemas y disociación homolítica en los productos indicados; n es un ordinal. G.S. representa estado fundamental (Ground State).
[b] Peso de la configuración en la función de onda.
[c] Diferencia de energía en kcal/mol con respecto a la energía MS-CASPT2 de M1 -185.55318 hartrees. Todos los cálculos promediados a cuatro estados.
[d] Peso de la función de referencia CASSCF en el tratamiento perturbativo.

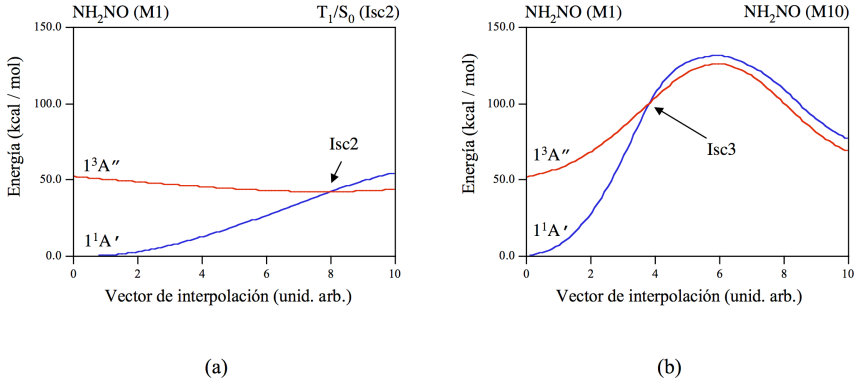


Figura 10.9: Interpolaciones lineales MS-CASPT2 mostrando los cruces entre sistemas: (a) $Isc2$ y (b) $Isc3$.

La Figura 10.9 recoge las interpolaciones en las que se muestran los cruces entre sistemas. En el caso de $Isc2$, su baja energía relativa junto con los elevados valores de las constantes de acoplamiento de espín-órbita a lo largo de la interpolación, [Figura 10.9 (a)], entre 65 cm^{-1} y 80 cm^{-1}, parecen indicar que se trata de un proceso probable y que podría competir con las otras rutas: disociación homolítica en $NH_2 + NO$ e isomerización a hidroxildiimida. Sin embargo, es necesario realizar cálculos dinámicos para poder afirmarlo. Por el contrario, es posible descartar la influencia de $Isc3$ debido a su alta energía relativa así como a los bajos valores de las constantes de acoplamiento espín-órbita a lo largo de la interpolación.

Por otra parte, se comprueba que la disociación en T_1 es un proceso muy favorable como demuestran los perfiles de energía MS-CASPT2 correspondientes a las interpolaciones lineales para las disociaciones homolíticas en $NH_2 + NO$ a partir de $M8$ [Figura 10.10 (a)] y $M9$ [Figura 10.10 (b)]. En ambos casos la barrera de energía es inferior a 7 kcal/mol.

En relación con el isómero isonitrosilamina ($M10$), los resultados obtenidos indican que: (i) los estados de menor energía de la isonitrosilamina son disociativos, [Figuras 10.10 (c) y (d)]; (ii) la isomerización directa en S_0 no es un proceso favorable puesto que, además del elevado coste energético, se encuentra impedida por la presencia del cruce entre sistemas $Isc3$ tal y como se muestra en la Figura 10.9 (b); (iii) la isomerización en T_1 tampoco parece probable puesto que, según se ha expuesto, el proceso principal tras la excitación a T_1 es la ruptura del enlace N-N.

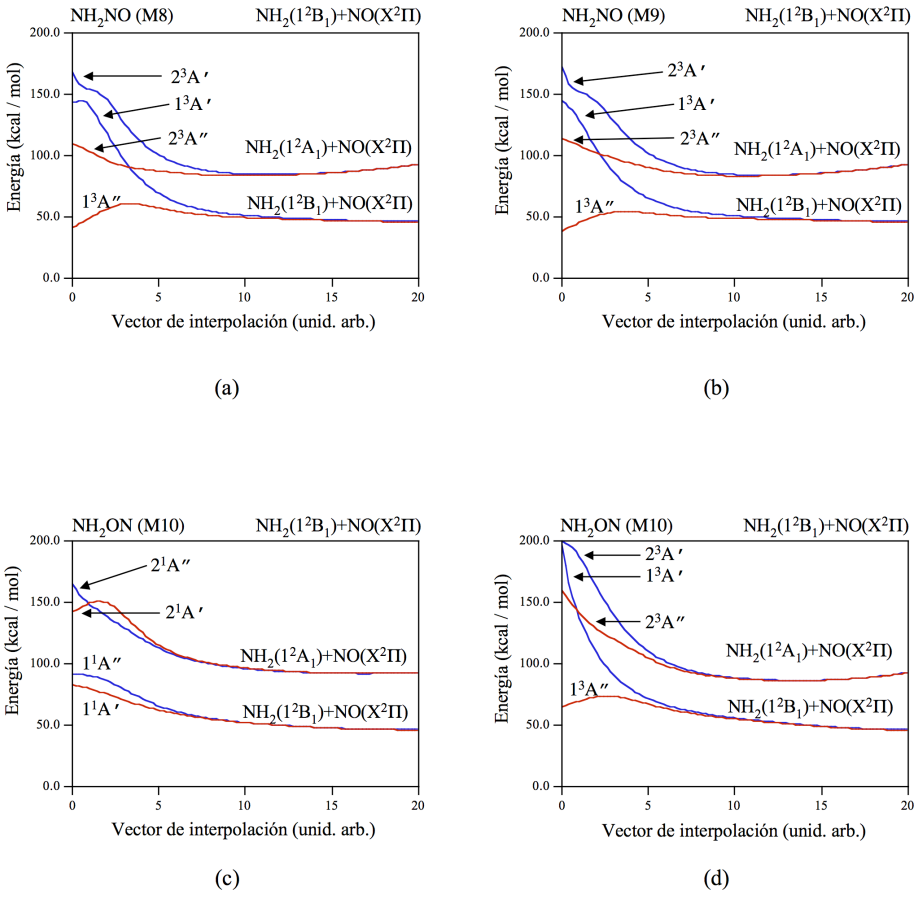


Figura 10.10: Perfiles MS-CASPT2 para las interpolaciones lineales correspondientes a las disociaciones $NH_2(1^2B_1) + NO(X^2\Pi)$ desde la geometría: (a) $M8$ en T_1, (b) $M9$ en T_1, (c) $M10$ en superficies singletes y (d) en superficies tripletes. El estado electrónico de los fragmentos se presenta al final de cada curva.

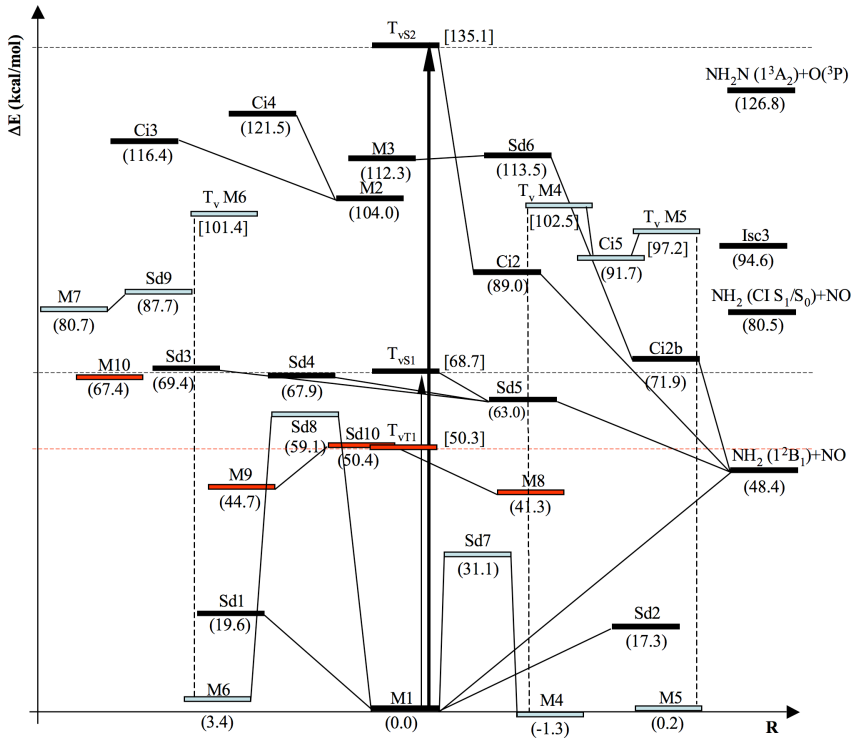


Figura 10.11: Diagrama de energías MS-CASPT2 (kcal/mol) relativas al mínimo $M1$. Las líneas continuas representan los posibles caminos en las distintas superficies. Las líneas discontinuas representan tránsitos verticales.

Capítulo 11

N-Nitrosodimetilamina

11.1. Introducción

La N-Nitrosodimetilamina (NDMA) es un compuesto muy relevante desde el punto de vista toxicológico [221] además de un potente agente carcinogénico [222, 223]. Por este motivo son numerosos los estudios que se realizan para determinar su presencia en muy diversas matrices, alimentos, humo de tabaco y agua potable, [203–205]. En particular, ha sido demostrado que la degradación fotolítica de la NDMA constituye el método más fiable para la eliminación de dicho compuesto en agua [206].

Desde el punto de vista de la reactividad térmica, se ha demostrado que la ruptura del débil enlace N-N de NDMA para formar el radical dimetilaminilo (DMA) y óxido nítrico es la reacción mayoritaria [181, 182]. Lazarou y colaboradores estudiaron las constantes de velocidad de las asociaciones radicalarias entre: (i) DMA y NO y (ii) DMA y NO_2 y encontraron que la segunda reacción transcurre ocho veces más lentamente que la primera. Asimismo, estimaron que ambas reacciones presentan un estado de transición poco enlazado con una distancia internuclear N-N de 2.5 Å. Por otra parte, Nigenda y colaboradores determinaron por medio de la técnica de Pirólsis con Láser Pulsado que, en las condiciones experimentales (intervalo de temperaturas entre 870-900 K), la descomposición de NDMA conduce a la formación irreversible de la imima (CH_3NCH_2) obtenida a partir del DMA por extrusión de hidrógeno en presencia de un aceptor.

El espectro de absorción ultravioleta de NDMA fue obtenido por Geiger y colaboradores, [212]. Tal y como ha sido comentado en el capítulo 10, presenta dos bandas: (i) una débil a 363.5 nm, con estructura vibracional y una fuerza del oscilador de 0.009 u.a. y (ii) otra mucho más intensa, sin estructura, centrada a 227 nm y con una fuerza del oscilador de 0.12 u.a. Estos mismos autores estudiaron la reactividad de NDMA por excitación a las longitudes de onda de su espectro de absorción. Tras la excitación a S_1 (363.5 nm) sólo se obtuvo la disociación en DMA y NO con un rendimiento cuántico de la unidad. La determinación experimental se llevó a cabo por medio de reacciones de intercambio isotópico con ^{15}NO. El resultado más interesante que observaron estos autores fue la reasociación de los radicales anteriores para regenerar NDMA, hecho que

permitió estimar que el radical DMA posee un tiempo de vida largo ($t > 0.5$ s). Por el contrario, por excitación a S_2 (248.1 nm) se obtiene una gran variedad de fotoproductos debidos a la reactividad del radical DMA:

$$(CH_3)_2N \rightarrow CH_2NH_3 + H \tag{11.1}$$
$$(CH_3)_2N \rightarrow CH_2NH + CH_3 \tag{11.2}$$

Sin embargo, estos autores no pudieron confirmar la formación de CH_2NH.

Dubs y colaboradores llevaron a cabo estudios de Fluorescencia Inducida por Láser de los productos de reacción de la disociación de NDMA a 363.5 nm [224]. Sus resultados pueden ser resumidos como sigue: (i) tras la disociación, el fragmento NO conserva el 44.5 % de la energía disponible (18.4 kcal/mol) mientras que el radical DMA conserva 23.0 kcal/mol, (ii) las evidencias experimentales son consistentes con un proceso de disociación rápido aunque no tan rápido como un periodo vibracional y (iii) de los datos se extrae que la disociación se produce a través de una estructura plana. Por otra parte, Lavi y colaboradores realizaron una serie de estudios acerca de las propiedades direccionales (distribución rotacional, desdoblamiento Λ, etc) de las fotodisociaciones tras la excitación a S_1 y S_2 [219, 225]. Sus resultados difieren de los de Dubs y colaboradores pues afirman que el proceso de disociación a 363.5 nm se produce a partir de una geometría no plana. Además, encuentran que la disociación tras irradiación a 250 nm es más rápida que la anterior y se produce a partir de una estructura plana. Estos autores asignan a los estados S_1 y S_2 el carácter A'' y A', respectivamente. Los estudios computacionales son consistentes con los resultados anteriores. Así, Persico y colaboradores [218] mediante cálculos dinámicos en la superficie *ab initio* S_1, obtienen que la molécula de NDMA adopta una conformación casi piramidal que no presenta barrera de disociación.

En relación con el primer estado triplete, Chow y colaboradores describieron la posibilidad de excitación directa a 453 nm (2.74 eV) en disolución de metilciclohexano y en cristal EPA a 77 K. Observaron que dicha banda presenta un desplazamiento a energías mayores al incrementar la polaridad del disolvente. Asimismo, al excitar NDMA en EPA se registró emisión fosforescente a 550 nm (52 kcal/mol) [216].

11.2. Detalles computacionales

El estudio de la reactividad de NDMA [229] se ha realizado de modo análogo al de NH_2NO, (véase cap. 10). Por este motivo, se ha hecho uso del espacio activo equivalente: (i) CASSCF(14,10) para la ruptura del enlace N-N, [Figura 11.1], y (ii) CASSCF(16,12) para las tautomerizaciones. Sin embargo, debido al gran tamaño de la molécula de NDMA, todas las optimizaciones geométricas se han llevado a cabo mediante el nivel de cálculo CASSCF/6-31G* y las energías de todos los puntos se han recalculado al nivel CASPT2/ANO-L, donde la base posee el esquema de contracción C, N, O [3s2p1d]/ H [2s1p]. Asimismo, la caracterización de todos los puntos estacionarios ha sido realizada mediante sus frecuencias armónicas de vibración CASSCF/6-31G*. Por el contrario, para

el análisis de las frecuencias asociadas a los puntos de Franck-Condon se ha utilizado la base ANO-L.

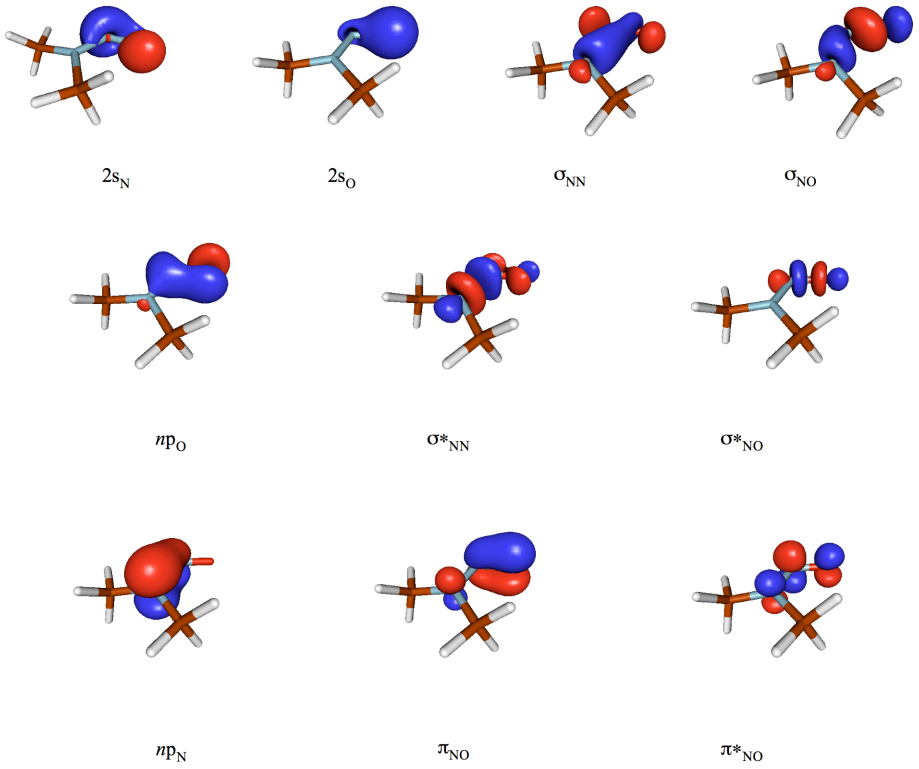


Figura 11.1: Orbitales moleculares de NDMA incluidos en el espacio activo.

Para el estudio de la reactividad del radical DMA, el espacio activo debe ser lo suficientemente flexible como para permitir el estudio de los procesos (11.1) y (11.2). Por ello, se han incluido los siguientes orbitales de valencia: los σ_{CN}, los σ_{CH} coplanares a C-N-C, los no enlazantes np_N y $n\sigma_N$ y los virtuales correspondientes. El espacio activo utilizado para la optimización de los fragmentos producidos en la descomposición de DMA se ha obtenido por eliminación de los orbitales correspondientes en el espacio activo de DMA.

11.3. Geometría de equilibrio y transiciones verticales

La geometría del estado fundamental de NDMA ha sido estudiada por medio de diferentes niveles de teoría y los parámetros geométricos obtenidos se encuentran recogidos en la Tabla 11.1. En primer lugar, destaca el hecho de que los métodos que incluyen un mayor grado de correlación electrónica, B3LYP y CASPT2, proporcionan una geometría en la que los átomos C_2NNO son

coplanares, sin embargo, los cálculos CASSCF predicen una estructura con una pequeña desviación de la geometría plana. Por último, se han realizado cálculos de transiciones verticales sobre las geometrías obtenidas mediante métodos multiconfiguracionales, [Tabla 11.2]. Como se extrae de estos valores, no se aprecian unas diferencias significativas entre las energías obtenidas o los valores de la fuerza del oscilador, ambos están de acuerdo con los valores experimentales. Por tanto, el uso de la geometría CASSCF/6-31G* queda justificado.

Para ésta, el primer estado excitado singlete posee un carácter $np_O \rightarrow \pi^*_{NO}$ ($1^1A''$) y aparece a 3.29 eV con una fuerza del oscilador de 0.003 u.a., el segundo estado singlete es de carácter $np_N \rightarrow \pi^*_{NO}$ ($2^1A'$) y aparece a 5.30 eV con una fuerza del oscilador de 0.17 u.a. y el primer estado triplete aparece a 2.48 eV y posee un carácter $np_O \rightarrow \pi^*_{NO}$ ($1^3A''$).

Tabla 11.1: Parámetros geométricos de NDMA.

Parám.[a,b]	CAS(I)[c]	CAS(II)[c]	PT2(II)[c]	DFT(I)[c]	DFT(III)[c]	Exp.[d]
$R_{2,1}$	1.368	1.368	1.355	1.337	1.336	1.329
$R_{3,2}$	1.227	1.222	1.241	1.230	1.217	1.233
$R_{4,1}$	1.444	1.447	1.454	1.456	1.451	1.448
$R_{5,1}$	1.441	1.444	1.451	1.450	1.445	1.448
$R_{6,4}$	1.081	1.087	1.097	1.095	1.086	
$R_{7,5}$	1.080	1.086	1.099	1.092	1.087	
$R_{8,4}$	1.081	1.086	1.101	1.091	1.092	
$R_{9,5}$	1.084	1.089	1.108	1.097	1.093	
$A_{3,2,1}$	114.4	114.7	115.4	114.1	116.5	114.0
$A_{4,1,2}$	120.3	120.4	123.3	120.3	123.2	
$A_{5,1,4}$	122.5	121.7	120.7	122.8	120.6	122.5
$A_{6,4,1}$	110.1	110.1	107.6	110.3	107.8	
$A_{7,5,1}$	108.1	108.2	107.6	107.2	107.8	
$A_{8,4,1}$	108.5	108.2	109.8	108.6	110.3	
$A_{9,5,1}$	110.5	110.2	110.5	111.1	110.9	
$D_{4,1,2,3}$	-4.6	-6.4	0.0	0.0	0.0	
$D_{5,1,2,3}$	-171.6	-169.5	180.0	179.8	180.0	
$D_{6,4,1,2}$	53.3	53.3	0.0	-0.2	0.0	
$D_{7,5,1,2}$	-12.1	-14.7	0.0	0.1	0.0	

[a] Etiquetado de acuerdo a la Figura 11.2 (a).
[b] R, distancia internuclear en Å; A, ángulo de valencia en grados; D ángulo diedro en grados.
[c] Nivel de cálculo: CAS=CASSCF, PT2=CASPT2, DFT=B3LYP. Bases electrónicas: (I) 6-31G*, (II) ANO-L, (III) cc-pVTZ.
[d] Valores extraídos de la referencia [218].

En relación con el primer estado triplete, Chow y colaboradores obtuvieron la banda correspondiente al tránsito en disolución de metilciclohexano a 2.74 eV [216], además observaron que al incrementar la polaridad del disolvente se produce un desplazamiento de la misma hacia el azul. Para estudiar este fenómeno, se han realizado cálculos usando el Modelo del Continuo Polarizable (PCM) para varios disolventes en orden creciente de constante dieléctrica: ciclohexano,

benceno, metanol y agua. Los resultados se recogen en la Tabla 11.3. Es destacable el desplazamiento del primer estado triplete a energías más altas a medida que aumenta la polaridad del disolvente, se pasa de 2.48 eV en fase gas a 2.64 eV en disolución acuosa. Por otra parte, el efecto sobre las bandas correspondientes a transiciones singletes es pequeño. Se observa que la banda de menor energía presenta un desplazamiento al azul mientras que la de mayor energía se desplaza a energías menores. Por último, se obtiene que las fuerzas del oscilador permanecen prácticamente inalteradas.

Tabla 11.2: Energías MS-CASPT2 de las transiciones verticales de NDMA a los estados singletes y tripletes de menor energía.

Estado	Configuración	Peso[a]	$\Delta E^{b,c}$	f^d	ΔE_{exp}	f_{exp}
$1^1A'$	G.S.	0.91	0.00	-	-	-
$1^1A''$	$np_O \rightarrow \pi^*_{NO}$	0.92	3.29	0.003	3.41[e]	0.009[e]
			(3.32)	(0.003)		
			[3.34]	[0.003]		
$2^1A'$	$np_N \rightarrow \pi^*_{NO}$	0.83	5.30	0.17	5.46[e]	0.12[e]
			(5.54)	(0.17)		
			[5.21]	[0.18]		
$3^1A'$	$\sigma_{NO} \rightarrow \pi^*_{NO}$	0.50	7.51	0.006		
	$np_N \rightarrow \pi^*_{NO}$	0.25				
			(7.57)	(0.006)		
			[7.41]	[0.006]		
$1^3A''$	$np_O \rightarrow \pi^*_{NO}$	0.93	2.48		2.74[f]	
			(2.50)			
			[2.59]			
$1^3A'$	$np_N \rightarrow \pi^*_{NO}$	0.94	3.80			
			(3.93)			
			[3.72]			

[a] Peso de la configuración en la función de onda.
[b] Diferencia de energía MS-CASPT2/ANO-L en eV, energía de referencia -263.78538 hartrees. Entre paréntesis, diferencia de energía MS-CASPT2/6-31G* en eV, energía de referencia -263.65245 hartrees. Estados singletes promediados a cuatro raíces, estados tripletes promediados a dos raíces.
[c] Entre corchetes, diferencia de energía MS-CASPT2/ANO-L en eV para la geometría CASPT2 de simetría C_s, energía de referencia -263.78577 hartrees. Estados singletes promediados a tres raíces de misma simetría, estados tripletes promediados a dos raíces de misma simetría.
[d] Fuerza del oscilador MS-CASPT2/ANO-L en unidades atómicas. Entre paréntesis, fuerza del oscilador MS-CASPT2/6-31G* en unidades atómicas. Entre corchetes, fuerza del oscilador MS-CASPT2/ANO-L en unidades atómicas para la geometría CASPT2 de simetría C_s.
[e] Valores experimentales de la referencia [212].
[f] Energía del tránsito $S_0 \rightarrow T_1$ de la referencia [216].

Tabla 11.3: Energías MS-CASPT2 de las transiciones verticales de NDMA obtenidas mediante cálculos PCM en disolventes de polaridad creciente.

G[a,b]	Ch[a,c]	Bz[a,d]	M[a,e]	W[a,f]
0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
3.29	3.30	3.31	3.34	3.34
$(0.321 \cdot 10^{-2})$	$(0.322 \cdot 10^{-2})$	$(0.323 \cdot 10^{-2})$	$(0.327 \cdot 10^{-2})$	$(0.327 \cdot 10^{-2})$
5.30	5.25	5.26	5.24	5.24
(0.172)	(0.175)	(0.176)	(0.181)	(0.181)
7.51	7.53	7.53	7.58	7.56
$(0.567 \cdot 10^{-2})$	$(0.557 \cdot 10^{-2})$	$(0.555 \cdot 10^{-2})$	$(0.534 \cdot 10^{-2})$	$(0.532 \cdot 10^{-2})$
2.48	2.54	2.55	2.63	2.64
3.80	3.68	3.66	3.47	3.46

[a]G= Fase gas, Ch= Ciclohexano, Bz= Benceno, M= Metanol, W= Agua. Orden de estados: $1^1A'$, $1^1A''$, $2^1A'$, $3^1A'$, $1^3A''$, $1^3A'$.
[b]Diferencias de energía (fuerzas del oscilador) en eV (u.a.).
Energía de referencia MS-CASPT2/ANO-L -263.78538 hartrees.
[c]Diferencias de energía (fuerzas del oscilador) en eV (u.a.).
Energía de referencia MS-CASPT2/ANO-L -263.78840 hartrees.
[d]Diferencias de energía (fuerzas del oscilador) en eV (u.a.).
Energía de referencia MS-CASPT2/ANO-L -263.78881 hartrees.
[e]Diferencias de energía (fuerzas del oscilador) en eV (u.a.).
Energía de referencia MS-CASPT2/ANO-L -263.79316 hartrees.
[f]Diferencias de energía (fuerzas del oscilador) en eV (u.a.).
Energía de referencia MS-CASPT2/ANO-L -263.79341 hartrees.

11.4. Disociación de NDMA en S_1 y S_2

Los puntos críticos de NDMA implicados en su disociación se presentan en la Figura 11.2. En el estado electrónico fundamental se ha localizado el mínimo de NDMA ($M1$), [Figura 11.2 (a)] y en el estado S_1 se ha localizado un punto de ensilladura de primer orden que corresponde al estado de transición para la ruptura homolítica N-N ($Sd1$), [Figura 11.2 (b)]. En el estado S_2 varias geometrías han sido optimizadas, una intersección cónica $Ci1$ (S_2/S_1), [Figura 11.2 (c)], dos mínimos ($M2$ y $M3$), [Figuras 11.2 (d) y (e)], un punto de ensilladura de primer orden ($Sd2$), [Figura 11.2 (f)] y otra intersección cónica $Ci1b$ (S_2/S_1), [Figura 11.2 (g)]. Por último, en S_3 los únicos puntos críticos que se han localizado son dos intersecciones cónicas $Ci2$ y $Ci3$ (S_3/S_2), [Figura 11.2 (h) y (i)]. En la Tabla 11.4 se recogen las energías de dichos puntos.

La disociación homolítica en el estado fundamental se ha estudiado por medio de una interpolación lineal de simetría C_1 entre $M1$ y los productos de la disociación adiabática $(CH_3)_2N(1^2A_1)$ y $NO(X^2\Pi)$:

$$(CH_3)_2NNO \rightarrow (CH_3)_2N + NO \tag{11.3}$$

La curva de energía correspondiente se presenta en la Figura 11.3 (a).

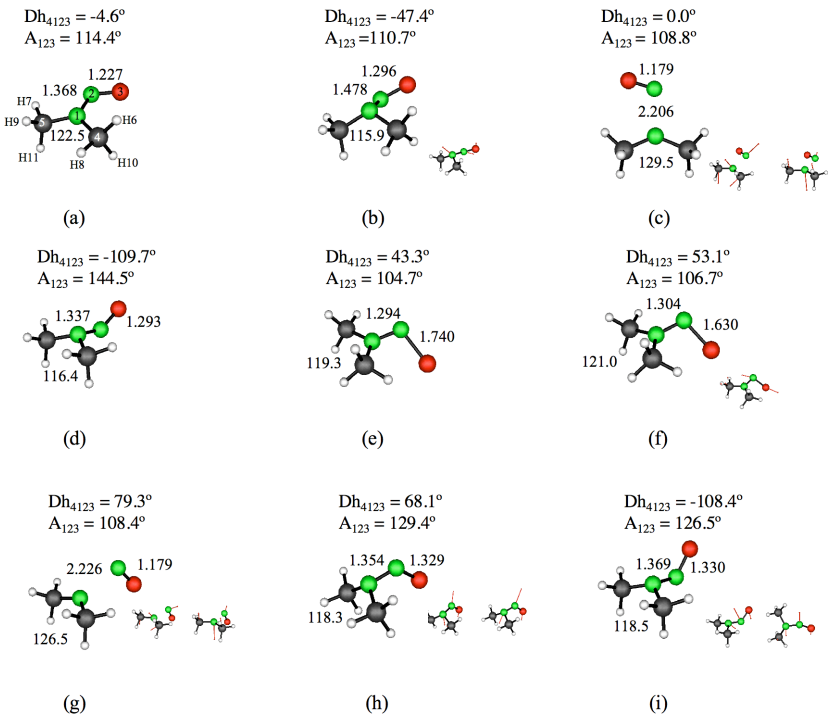


Figura 11.2: Puntos críticos de NDMA relevantes en su descomposición en S_1 y S_2: (a) mínimo $M1$, S_0, (b) estado de transición para la disociación homolítica en S_1 ($Sd2$), (c) intersección cónica $Ci1$ (S_2/S_1), (d) mínimo $M2$, S_2, (e) mínimo $M3$, S_2, (f) punto de ensilladura de primer orden $Sd2$, S_2, (g) intersección cónica $Ci1b$ (S_2/S_1), (h) intersección cónica $Ci2$ (S_3/S_2), (i) intersección cónica $Ci3$ (S_3/S_2). Las estructuras de menor tamaño corresponden a: (i) los modos imaginarios en los puntos de ensilladura, (ii) los vectores de diferencia de gradientes y acoplamientos no adiabáticos en las intersecciones cónicas.

Tabla 11.4: Energías MS-CASPT2 de los puntos críticos de NDMA relacionados con su fotodescomposición en estados singletes.

Geometría[a]	Configuración[b]	Peso[c]	ΔE^d	Ref.[e]
$M1$	G.S.	0.91	0.0	0.82
$D1$	$(CH_3)_2N(1^2B_1) + NO(X^2\Pi)$	0.93	48.6	0.82
$Sd1$	$np_O \rightarrow \pi^*_{NO}$	0.89	66.5	0.83
$Ci1$	G.S.	0.47	71.4	0.81
	$n\sigma_N \rightarrow \pi^*_{NO}$	0.17		
$M2$	$(np_O)^0 \rightarrow (\pi^*_{NO})^2$	0.86	105.7	0.81
$M3$	G.S.	0.58	108.1	0.80
	$(np_O)^0 \rightarrow (\pi^*_{NO})^2$	0.14		
	$np_O \rightarrow \pi^*_{NO}$	0.11		
$Sd2$	G.S.	0.47	104.2	0.80
	$(np_O)^0 \rightarrow (\pi^*_{NO})^2$	0.20		
	$np_N \rightarrow \pi^*_{NO}$	0.18		
$Ci1b$	$np_N \rightarrow \pi^*_{NO}$	0.54	68.9	0.81
	G.S.	0.23		
$Ci2$	$(np_O)^0 \rightarrow (\pi^*_{NO})^2$	0.86	121.7	0.82
$Ci3$	$(np_O)^0 \rightarrow (\pi^*_{NO})^2$	0.85	117.5	0.81

[a] Mn, Dn, Sdn, y Cin representan mínimo, disociación, punto de ensilladura de primer orden e intersección cónica; n es un ordinal.
[b] G. S. representa estado fundamental (Ground State).
[c] Peso de la configuración en la función de onda.
[d] Diferencia de energía en kcal/mol con respecto a M1, energía MS-CASPT2/ANO-L -263.78538 hartrees. Todos los cálculos promediados a cuatro estados.
[e] Peso de la función de referencia CASSCF en el tratamiento perturbativo.

Como se observa, en la superficie de menor energía el proceso carece de estado de transición siendo la diferencia de energía MS-CASPT2/ANO-L entre el mínimo y el límite asintótico de 48.6 kcal/mol. Al igual que ocurre con nitrosamida, las curvas de energía potencial para las superficies S_0 y S_1 y, análogamente S_2 y S_3, convergen en dicho límite, hecho que responde a la naturaleza doblemente degenerada del fragmento $NO(X^2\Pi)$.

De igual modo se ha estudiado la superficie S_1 cuyo punto de Franck-Condon aparece a 75.9 kcal/mol (3.29 eV). En esta superficie el único punto crítico localizado corresponde al estado de transición para la disociación homolítica ($Sd1$) lo que implica que el estado S_1 posee un carácter disociativo. Este resultado concuerda con los datos experimentales de Lavi y colaboradores [225] así como con los resultados obtenidos para la molécula de NH_2NO. En la Figura 11.3 (b) se presentan las curvas de energía C_1 para la disociación desde $Sd1$.

Por otra parte, la reactividad en S_2 está regida por la presencia de la intersección cónica $Ci1$ (S_2/S_1). Este punto crítico posee una conformación plana con una distancia internuclear N-N de 2.206 Å. Tanto el vector de acoplamiento no adiabático como el vector de diferencia de gradientes apuntan hacia la disociación, por ello se trata de una intersección cónica disociativa, [Figura 11.3 (c)]. La presencia de esta intersección cónica se pone de manifiesto por medio de

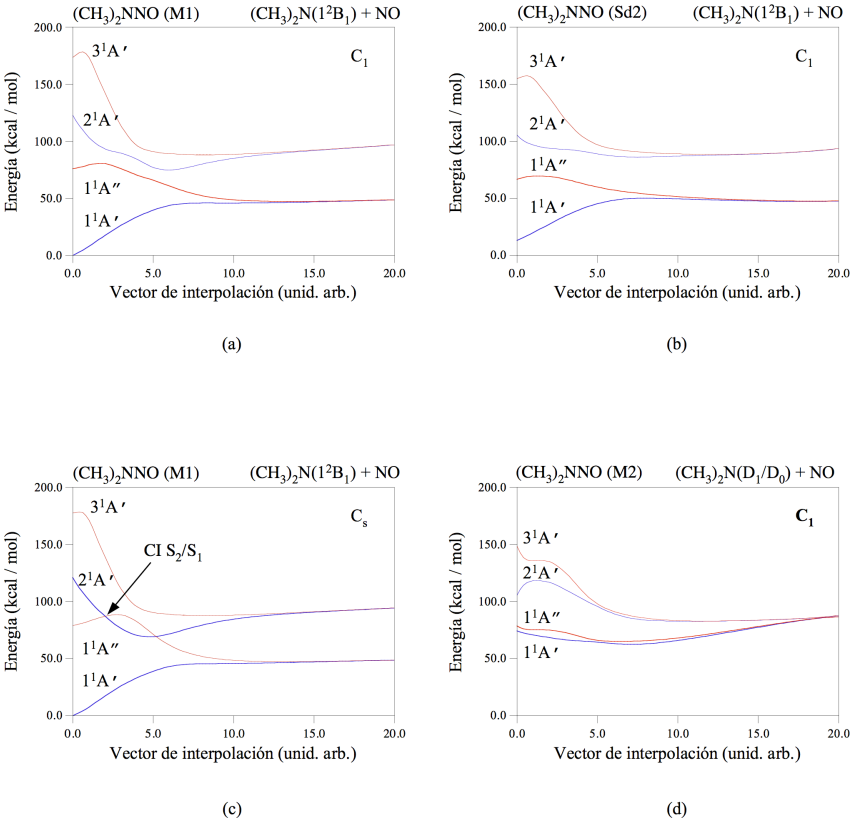


Figura 11.3: Perfiles de energía MS-CASPT2 de las principales rutas de disociación de NDMA en las superficies singletes de menor energía. Las geometrías iniciales y finales, indicadas en la parte superior de los ejes verticales son, respectivamente: (a) mínimo $M1$ y fragmentos $(CH_3)_2N(1^2B_1) + NO(X^2\Pi)$; (b) estado de transición para la disociación en S_1, $Sd2$, y fragmentos $(CH_3)_2N(1^2B_1) + NO(X^2\Pi)$; (c) mínimo $M1$ (C_s) y fragmentos $(CH_3)_2N(1^2B_1) + NO(X^2\Pi)$, siguiendo un camino C_s; (d) mínimo S_2, $M2$, y fragmentos $(CH_3)_2N(D_1/D_0) + NO(X^2\Pi)$.

una interpolación de simetría C_s en coordenadas internas conectando el punto de Frank-Condon, mínimo de S_0 (C_s), y la geometría $Ci1$. Como se observa en la Figura 11.3 (c), entre ambos puntos no existe barrera de potencial.

Para confirmar la existencia de un posible camino de mínima energía entre los puntos anteriores, se ha realizado un cálculo MEP SA-CASSCF/ANO-L desde el punto de Franck-Condon en S_2 en la dirección del modo imaginario de mayor frecuencia asociado a dicho punto. Los perfiles de energía resultantes muestran que se trata de un camino de reacción sin barrera, lo que indica que la ruta más probable tras la excitación a S_2 es el decaimiento ultrarrápido a través de $Ci1$ de acuerdo con los resultados experimentales de Dubs y colaboradores [224], [Figura 11.4 (a)]. Como consecuencia, tanto la excitación a S_1 como la

excitación a S_2 conducen a los mismos productos: $(CH_3)_2N(1^2B_1)+NO(X^2\Pi)$.

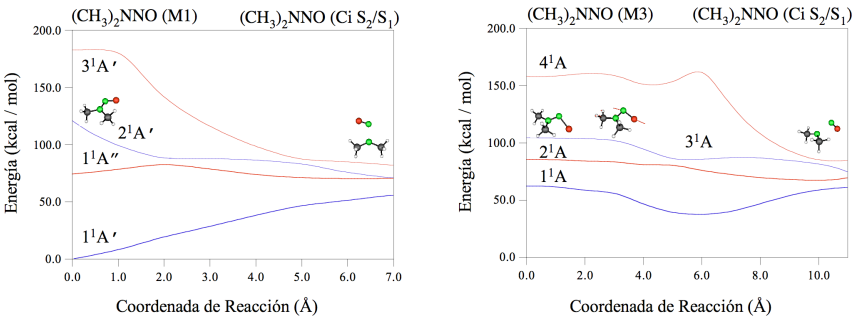


Figura 11.4: Perfiles de energía MS-CASPT2 para las geometrías optimizadas a lo largo de los Caminos de Mínima Energía que conectan: (a) la geometría de Franck-Condon y la intersección cónica S_2/S_1 ($Ci1$) y (b) mínimo de S_2 ($M3$) y la intersección cónica S_2/S_1 ($Ci1b$) a través de $Sd2$. Las geometrías iniciales y finales se indican en la parte superior de los ejes verticales junto con una representación de la geometría. El estado se indica al comienzo de cada curva.

La superficie S_2 correlaciona adiabáticamente con el primer estado excitado doblete de DMA (1^2A_1). Sin embargo, el único punto crítico en la superficie (1^2A_1) es la intersección cónica D_1/D_0 ($1^2A_1/1^2B_1$) lo que implica que el proceso más favorable sea la transición no radiativa hacia el estado electrónico fundamental: $1^2A_1 \rightarrow 1^2B_1$. Por consiguiente, cualquier disociación homolítica N-N a partir de S_2 conduce inicialmente a los mismos fotoproductos: $(CH_3)_2N(1^2B_1) + NO(X^2\Pi)$. Este aspecto se considera en mayor profundidad en la siguiente sección.

Asimismo, existen otros puntos estacionarios en la superficie S_2, los mínimos $M2$ y $M3$, [Figuras 11.2 (d) y (e)], y el punto de ensilladura $Sd2$, [Figura 11.2 (f)]. La disociación adiabática desde $M2$ hasta $(CH_3)_2N(CID_1/D_0) + NO(X^2\Pi)$ ha sido estudiada mediante una interpolación lineal en coordenadas internas, [Figura 11.3 (d)], obteniéndose un límite superior a la barrera de disociación de 13.4 kcal/mol. Por comparación de las energías del punto de Franck-Condon en S_2 (122.2 kcal/mol) y la energía de $M2$ (105.7 kcal/mol) se concluye que tras la excitación a S_2, la molécula de NDMA posee energía suficiente para remontar dicha barrera. Por último, se ha encontrado que, en completa analogía con NH_2NO, el mínimo $M3$ se encuentra conectado por medio de un camino de mínima energía con la intersección cónica $Ci1b$ (S_2/S_1), [Figura 11.4 (b)] a través de $Sd2$.

11.5. Química del radical DMA

La irradiación de NDMA a 363.5 nm implica su descomposición con un rendimiento cuántico de la unidad [212]. Seguidamente se produce la regeneración de NDMA por reasociación de los fragmentos DMA y NO debido al elevado tiempo de vida del radical DMA. Como consecuencia, no hay proceso global. Por el contrario, si NDMA es irradiado a 248.1 nm, el radical DMA generado da lugar a una gran variedad de productos [212]. De acuerdo con el mecanismo propuesto, los fotoproductos primarios son los mismos, independientemente de la energía de irradiación, lo que indica que la información topológica es insuficiente para explicar este comportamiento diferencial, es decir, debe recurrirse a datos dinámicos. A este respecto, se hará uso de los valores de distribución de energía obtenidos experimentalmente por Dubs y colaboradores [224].

En las Figura 11.5 se presentan las geometrías de todos los puntos críticos de DMA y sus fragmentos implicados en su química en el estado fundamental (1^2B_1) y primer estado excitado doblete (1^2A_1): (i) mínimo del estado fundamental M_{DMA}, [Figura 11.5 (a)], (ii) intersección cónica Ci_{DMA} (S_1/S_0), [Figura 11.5 (b)], (iii) estado de transición para la abstracción de hidrógeno, Ts_H, [Figura 11.5 (c)], (iv) mínimo N-metilidén-metilamina, (CH_3NCH_2), [Figura 11.5 (d)], (v) estado de transición para la migración 1,2-H, $Ts_{1,2H}$, [Figura 11.5 (e)], (vi) mínimo intermedio (CH_3NHCH_2), [Figura 11.5 (f)], (vii) estado de transición para la extrusión del radical metilo Ts_{CH3}, [Figura 11.5 (g)], (viii) mínimo metilidén-imina (CH_2NH), [Figura 11.5 (h)] y (ix) radical metilo, [Figura 11.5 (i)]. Las energías relativas de los confórmeros de DMA se recogen en la Tabla 11.5.

Tabla 11.5: Energías MS-CASPT2 de los puntos críticos de DMA relacionados con su descomposición en estados dobletes.

Geometría[a]	Configuración[b]	Peso[c]	ΔE[d]	Ref.[e]
M_{DMA}	$(np_N)^1$	0.96	0.0	0.89
Ci_{DMA}	$(n\sigma_N)^1$	0.96	39.4	0.89
Ts_H	$(np_N)^1$	0.89	39.1	0.89
D_H	$(np_N)^1$	0.93	38.9	0.90
$Ts_{1,2H}$	$(np_N)^1$	0.93	44.3	0.89
M_H	$(np_N)^1$	0.95	1.2	0.89
Ts_{CH3}	$(np_N)^1$	0.89	30.8	0.89
D_{CH3}	$(np_N)^1$	0.93	26.1	0.90

[a] M, Ts, Ci y D representan mínimo, estado de transición, intersección cónica y disociación; H (CH3) se refiere a extrusión de hidrógeno (radical metilo).
[b]Estado electrónico fundamental 1^2B_1 $(np_N)^1$, primer estado excitado doblete 1^2A_1 $(n\sigma_N)^1$.
[c]Peso de la configuración en la función de onda.
[d]Diferencia de energía en kcal/mol con respecto a M_{DMA}, energía de referencia MS-CASPT2/ANO-L -134.10372 hartrees.
[e]Peso de la función de onda de referencia CASSCF en la función de onda CASPT1.

A las energías de excitación experimentales, DMA puede formarse en dos es-

tados electrónicos distintos, el estado electrónico fundamental 1^2B_1 y el primer estado excitado doblete 1^2A_1. Como ya ha sido indicado, el punto de mínima energía en este último estado corresponde a una intersección cónica D_1/D_0 (Ci_{DMA}) situada a 40.2 kcal/mol sobre M_{DMA}. El camino que comunica M_{DMA} y Ci_{DMA} no posee barrera en D_0 o D_1, [Figura 11.6 (a)], y, como consecuencia, en D_1 el proceso más favorable es la desactivación no radiativa a través de Ci_{DMA}. A partir de este punto, siguiendo la dirección de los vectores de acoplamiento no adiabático y diferencia de gradientes se llega a M_{DMA}.

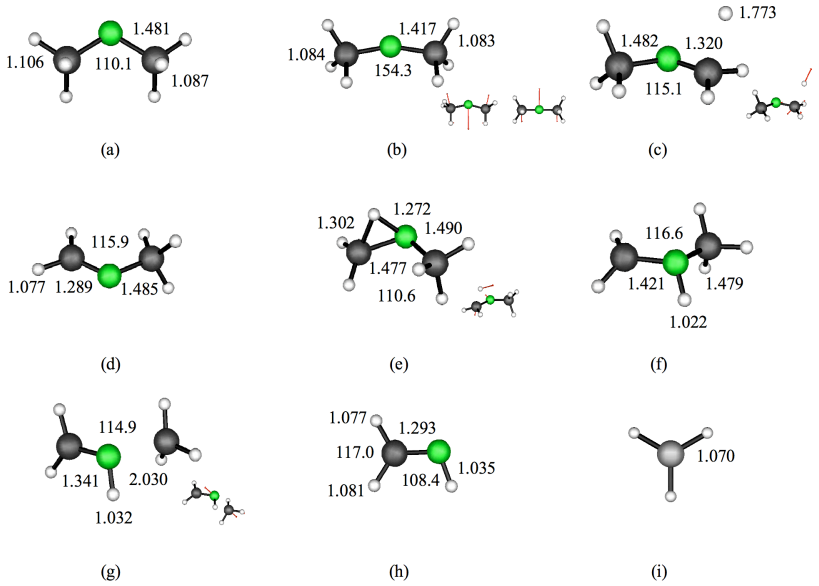


Figura 11.5: Puntos críticos de DMA y derivados en relación con la fotodisociación de NDMA: (a) mínimo $(CH_3)_2N(1^2B_1)$, M_{DMA}; (b) intersección cónica Ci_{DMA} (D_1/D_0); (c) estado de transición para la abstracción de hidrógeno, Ts_H; (d) mínimo N-metilidén-metilamina, (CH_3NCH_2); (e) estado de transición para la migración 1,2-H, $Ts_{1,2H}$; (f) mínimo intermedio (CH_3NHCH_2); (g) estado de transición para la extrusión del radical metilo Ts_{CH3}; (h) mínimo metilidén-imina (CH_2NH); (i) radical metilo. Las estructuras de menor tamaño corresponden a: (i) los modos imaginarios en los puntos de ensilladura, (ii) los vectores de diferencia de gradientes y acoplamiento no adiabático en la intersección cónica.

En la superficie $D_0(1^2B_1)$ se han identificado dos rutas:

(i) Abstracción de H: un proceso en una etapa a través del estado de transición Ts_H, a 41.3 kcal/mol sobre M_{DMA}. La interpolación lineal que conecta reactivos y productos pasando por el estado de transición, se presenta en la Figura 11.6 (b).

(ii) Extrusión de CH_3: un proceso en dos etapas: (1) migración inicial 1,2-H para formar el compuesto intermedio CH_3NHCH_2 a través del estado de transición $Ts_{1,2H}$ y (2) extrusión de CH_3 a través de Ts_{CH3} para generar

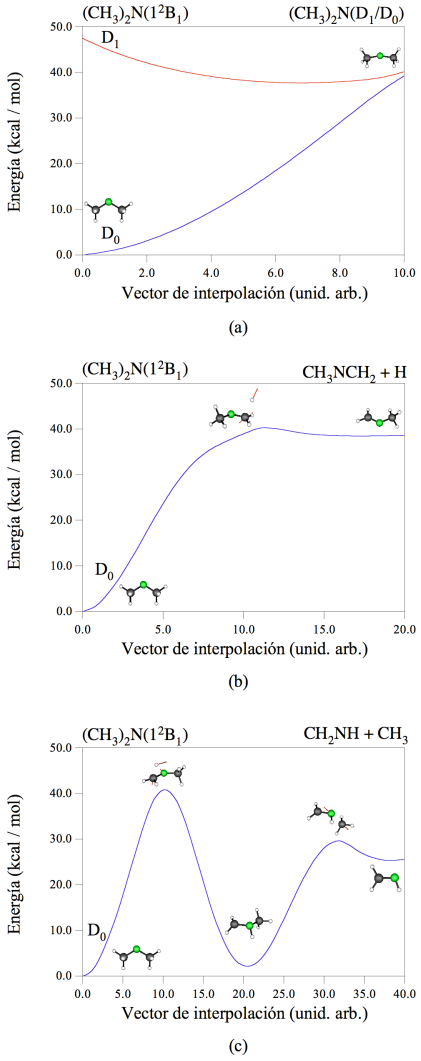


Figura 11.6: Interpolaciones lineales MS-CASPT2 correspondientes a los caminos de reacción entre: (a) M_{DMA} y Ci_{DMA}; (b) M_{DMA} y los productos de disociación $CH_3NCH_2 + H$ a través del estado de transición Ts_H; (c) M_{DMA} y los productos de disociación $CH_2NH + CH_3$ en dos etapas: (1) migración inicial 1,2-H a través de $Ts_{1,2H}$ para dar el intermedio CH_3NHCH_2 y (2) descomposición del intermedio a través de Ts_{CH3}. Las geometrías iniciales y finales se encuentran indicadas en la parte superior de los ejes verticales junto con una representación de la geometría. El carácter de los estados se indica al comienzo de cada curva.

$CH_2NH + CH_3$. Las energías de los estados de transición $Ts_{1,2H}$ y Ts_{CH3} son respectivamente 44.0 kcal/mol y 31.5 kcal/mol. La interpolación lineal correspondiente a ambas reacciones se presenta en la Figura 11.6 (c).

Los datos precedentes indican que el proceso de abstracción de hidrógeno está favorecido frente a la extrusión de radical metilo, pues requiere una energía ligeramente menor y se trata de un proceso en una sola etapa.

Atendiendo a las distribuciones de energía experimentales [224], tras la descomposición de NDMA a 363.5 nm, la energía total disponible (electrónica, vibracional y rotacional) para el radical DMA es de 23.0 kcal/mol, esto es, unas 20 kcal/mol menos de lo requerido para los procesos (11.1) o (11.2). Este hecho está en total acuerdo con la evidencia experimental del elevado tiempo de vida del radical DMA y posibilidad posterior de reasociación para regenerar la molécula de NDMA. Por el contrario, cuando se produce la disociación desde el estado S_2 los fragmentos poseen una energía superior a la de S_1 en más de 46 kcal/mol lo que indica que DMA puede disponer de una cantidad de energía tal que le permita rebasar las barreras correspondientes a (11.1) o (11.2). Sin embargo, son necesarios cálculos dinámicos para estimar la energía disponible para cada un de los fragmentos, así como su distribución.

11.6. Superficie T_1

Como indica el título de la sección, en este apartado se analizará la topología de la superficie T_1 y se relacionará con la reactividad de NDMA en dicho estado, así como con su emisión fosforescente.

En la superficie T_1 se han localizado los siguientes puntos críticos: (i) cruce entre sistemas $Isc1$ (T_1/S_0), [Figura 11.7 (a)], (ii) mínimo $M4$, [Figura 11.7 (b)], (iii) mínimo $M5$, [Figura 11.7 (c)], (iv) estado de transición para la disociación en T_1, $Sd3$, [Figura 11.7 (d)], (v) cruce entre sistemas T_1/S_0, $Isc2$, [Figura 11.7 (e)], (vi) mínimo nitreno $M6$, [Figura 11.7 (f)], (vii) estado de transición para la disociación de $M6$ en T_1, $Sd4$, [Figura 11.7 (g)]. Las energías relativas CASPT2 se recogen la Tabla 11.6.

La banda de emisión fosforescente registrada por Chow y colaboradores corresponde a la superposición de dos bandas muy cercanas ($\Delta E \equiv 3$ kcal/mol), respectivamente a 530 nm (54 kcal/mol) y 560 nm (51 kcal/mol). La superficie T_1 presenta dos mínimos, $M4$ a 51.3 kcal/mol y $M5$ a 49.8 kcal/mol, incluyendo la corrección de energía de punto cero. En ambos casos las constantes de acoplamiento espín-órbita poseen valores elevados, respectivamente 72.8 cm^{-1} y 73.4 cm^{-1}. Estos datos inducen a pensar que estos dos mínimos son los responsables de la emisión fosforescente: (i) las energías de ambos concuerdan con las de la banda de emisión; (ii) la diferencia de energía entre ambos es del mismo orden de magnitud que la separación entre los hombros registrados ($\Delta E_{M4-M5} \equiv$ 1.5 kcal/mol) y (iii) los valores de las constantes de acoplamiento en la región de ambos mínimos son elevados.

Con relación a la reactividad en esta superficie, el estado de transición correspondiente a la disociación homolítica ($Sd3$) se encuentra a 3.1 kcal/mol sobre

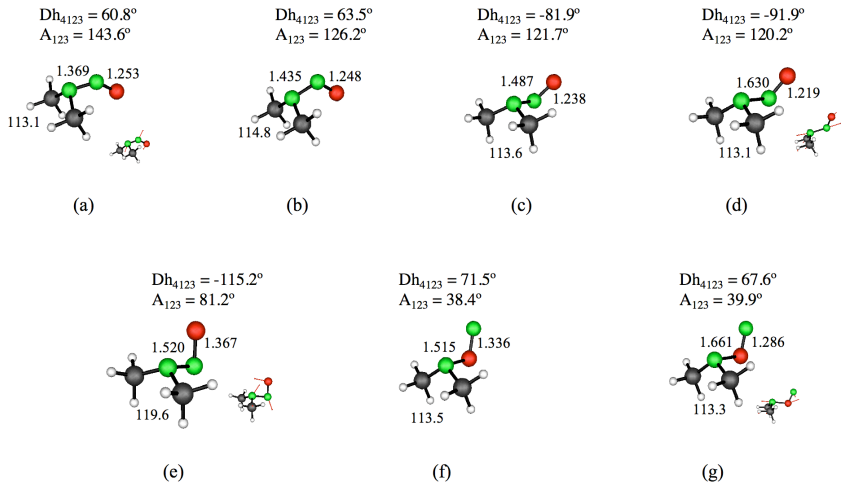


Figura 11.7: Puntos críticos de NDMA en la superficie T_1: (a) cruce entre sistemas $Isc1$ (T_1/S_0); (b) mínimo M_4; (c) mínimo $M5$; (d) estado de transición para la disociación homolítica $Sd3$; (e) cruce entre sistemas T_1/S_0, $Isc2$; (f) mínimo nitreno $M6$; (g) estado de transición para la disociación homolítica de $M6$, $Sd4$. Las estructuras de menor tamaño corresponden a: (i) los modos imaginarios en los puntos de ensilladura, (ii) los vectores de diferencia de gradientes en los cruces entre sistemas.

$M5$, es decir, tras la excitación $S_0 \rightarrow T_1$ la disociación adiabática es un proceso muy probable. En la Figuras 11.8 (a) y (b) se representan las curvas de energía potencial correspondientes a los caminos entre $M1$ e $Isc1$ y $M5$ y los productos de disociación, respectivamente. Por último, en relación con el confórmero nitreno se han estudiado sus reacciones de descomposición en $(CH_3)_2N + NO$ en las superficies singletes y tripletes de menor energía. Para el caso de las superficies singletes se observa que son puramente disociativas, [Figura 11.8 (c)], por otra parte la descomposición en T_1 es un proceso poco costoso, la energía relativa a $M6$ del estado de transición para la disociación ($Sd4$) es de 7.2 (1.2) kcal/mol al nivel CASPT2 (CASSCF), [Figura 11.8 (d)].

11.7. Tautomerizaciones de NDMA

En esta última sección se considera la posibilidad de migración de un hidrógeno de un grupo sustituyente metilo hacia el nitrógeno o el oxígeno del fragmento nitroso. La determinación de la posible participación de las tautomerizaciones en la reactividad de NDMA se realizará por comparación de las barreras de energía para dichos procesos con la energía de la disociación homolítica. Debe recordarse que para este estudio se aumenta el espacio activo a CASSCF(16,12), esto es, se suplementa el espacio activo anterior, en cada caso, con el orbital σ_{CH} correspondiente y su virtual.

En relación con la tautomerización de NDMA se han localizado los siguientes puntos: (i) mínimo, $M1$, [Figura 11.9 (a)], (ii) estado de transición para la migración del H al O, Ts_{OH}, [Figura 11.9 (b)], (iii) mínimo M_{OH}, [Figura 11.9

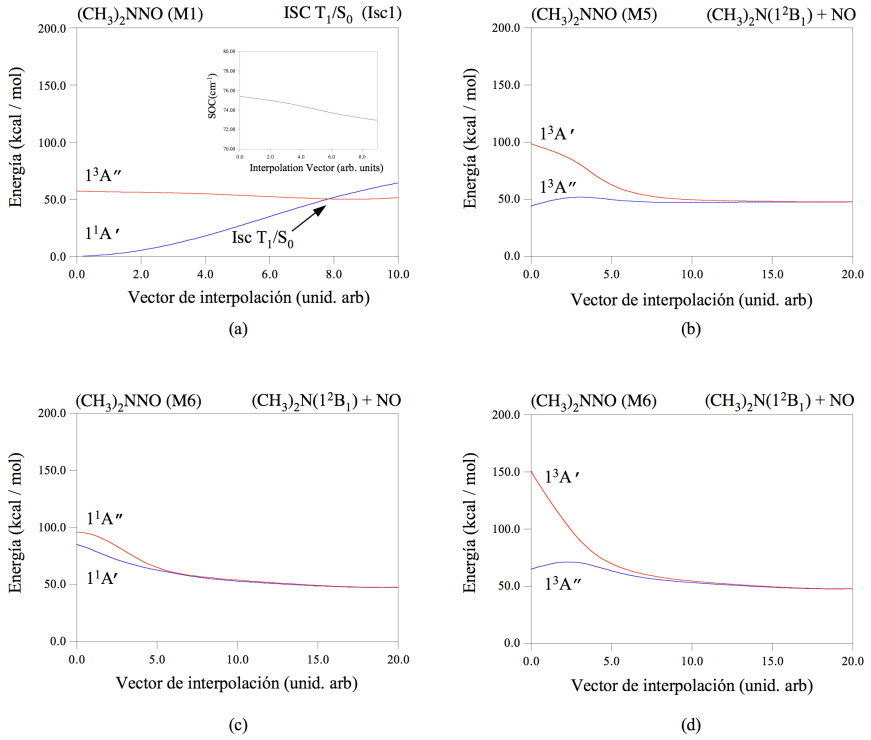


Figura 11.8: Interpolaciones lineales MS-CASPT2 en T_1 entre: (a) $M1$ y el cruce entre sistemas $Isc1$; (b) $M4$ y los productos de disociación $(CH_3)_2N(1^2B_1) + NO$; (c) $M6$ y los productos de disociación $(CH_3)_2N(1^2B_1) + NO$ en superficies singletes; (d) $M6$ y los productos de disociación $(CH_3)_2N(1^2B_1) + NO$ en superficies tripletes.

Tabla 11.6: Energías MS-CASPT2 de los puntos críticos de NDMA en el primer estado triplete.

Geometría[a]	Configuración	Peso[b]	ΔE^c	Ref.[d]
$M4$	$(np_O) \rightarrow \pi^*_{NO}$	0.92	45.4	0.81
$M5$	$(np_O) \rightarrow \pi^*_{NO}$	0.91	43.9	0.81
$M6$	$(np_O) \rightarrow \pi^*_{NO}$	0.93	67.8	0.82
$Sd3$	$(np_O) \rightarrow \pi^*_{NO}$	0.90	47.0	0.81
$Sd4$	$(np_O) \rightarrow \pi^*_{NO}$	0.89	66.8	0.81
$Isc1$	$(np_O) \rightarrow \pi^*_{NO}$	0.93	51.6	0.81
$Isc2$	$(np_O) \rightarrow \pi^*_{NO}$	0.92	61.3	0.81

[a] Mn, Sdn y $Iscn$ representan mínimo, punto de ensilladura de primer orden y cruce entre sistemas; n es un ordinal.
[b] Peso de la configuración en la función de onda.
[d] Diferencias de energía en kcal/mol con respecto a $M1$, energía de referencia MS-CASPT2/ANO-L -263.78538 hartrees. Todos los cálculos promediados a cuatro estados.
[e] Peso de la función de onda de referencia CASSCF en la función de onda CASPT1.

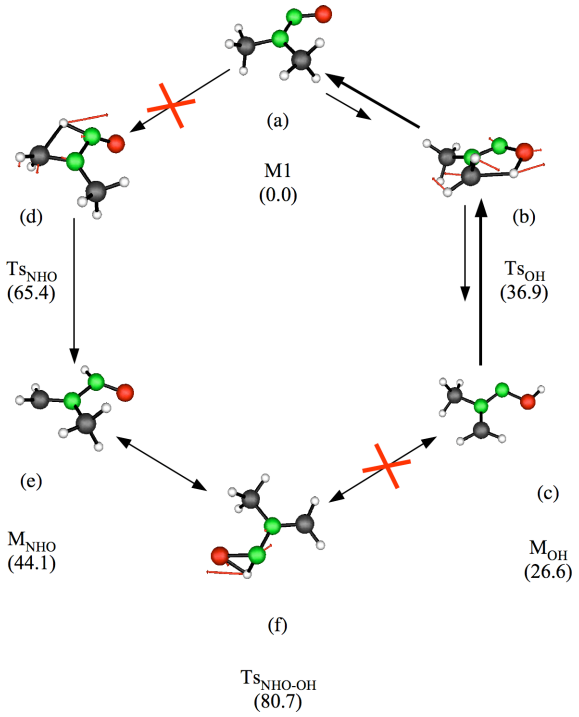


Figura 11.9: Puntos críticos de NDMA relacionados con su tautomerización. Los caminos marcados en rojo no son energéticamente accesibles. Debajo de la etiqueta de cada estructura se presenta la energía CASPT2 relativa al mínimo $M1$ en kcal/mol; (a) mínimo $M1$, (b) estado de transición para la migración del H al O, Ts_{OH}; (c) mínimo M_{OH}; (d) estado de transición para la migración del H al N, Ts_{NHO}; (e) mínimo M_{NHO}; (f) estado de transición para la isomerización $M_{OH} \leftrightarrow M_{NHO}$, Ts_{OH-NHO}.

(c)], (iv) estado de transición para la migración del H al N, Ts_{NHO}, [Figura 11.9 (d)], (v) mínimo M_{NHO}, [Figura 11.9 (e)], (vi) estado de transición para la isomerización $M_{OH} \leftrightarrow M_{NHO}$, Ts_{OH-NHO}, [Figura 11.9 (f)]. Cada figura va acompañada la energía CASPT2 relativa a $M1$.

Como se resume en la Figura 11.9, las energías relativas de los estados de transición Ts_{OH} (36.9 kcal/mol) y Ts_{NHO} (65.4 kcal/mol) permiten deducir que la migración del H al N del nitroso no será un proceso favorecido. Del mismo modo, se concluye que la migración de un H al O del grupo nitroso es un proceso más favorable que la disociación homolítica. Por otra parte, la interconversión entre $M_{OH} \leftrightarrow M_{NHO}$ es un proceso altamente desfavorecido pues el estado de transición se encuentra a 80.7 kcal/mol. Como consecuencia, el único tautómero energéticamente accesible es M_{OH}. Atendiendo a su estructura, se observa que a partir de M_{OH} por disociación heterolítica es posible formar NOH, cuyo estado fundamental es triplete, y N-metilidén-metilamina, uno de los productos de la descomposición de DMA. Sin embargo, varias razones indican que no ocurre así. La descomposición heterolítica puede ocurrir adiabáticamente, es decir, en la

superficie singlete (ruta de mayor energía) o tras un cruce entre sistemas S_0/T_1 descomponerse en la superficie T_1 (ruta de menor energía). No obstante, varios datos indican que esta reacción debe ser descartada: (i) el proceso más favorable energéticamente es $M_{OH} \rightarrow M1$ con sólo 10.3 kcal/mol respecto a M_{OH}, (ii) mediante una interpolación lineal se estima que la energía CASPT2 del estado de transición para la descomposición adiabática posee un límite superior de 74.5 kcal/mol respecto a M_{OH} y (iii) el cruce entre sistemas se encuentra a una energía de 31.2 kcal/mol siendo el valor de las constantes de acoplamiento espín-órbita extremadamente bajo, 4.3 cm^{-1}. Como consecuencia de lo anterior no se espera contribución de los tautómeros al proceso global.

Capítulo 12

Conclusiones

En esta Tesis se ha abordado el estudio de los mecanismos de reacción fotoquímicos de nitrometano, nitrosometano, nitramida, nitrosamida y N,N-dimetilnitrosamina por métodos químico-cuánticos. Se han obtenido las siguientes conclusiones:

1.- Se han establecido los mecanismos de reacción fotoquímicos de nitrometano, nitrosometano, nitramida, nitrosamida y N,N-dimetilnitrosamina. Para ello, se han estudiado las superficies de energía potencial implicadas, en términos de transiciones verticales, puntos críticos, en particular cruces entre superficies, productos de disociación adiabáticos y topología de las regiones relevantes.

2.- Se ha seguido un protocolo de trabajo basado en la metodología CASPT2// CASSCF. En este contexto, se ha observado que las interpolaciones lineales en coordenadas internas resultan de especial interés en la visualización de la topología de las hipersuperficies de energía potencial.

3.- Se han contrastado las descripciones obtenidas mediante distintos métodos, mono- y multiconfiguracionales. Resulta significativo que métodos monoconfiguracionales de extendido uso dan lugar a predicciones erróneas de la reactividad de un sistema, en aquellas regiones de la superficie de energía potencial en las que la función de onda está descrita por más de una configuración. Asimismo, se ha comprobado que el funcional de la densidad electrónica B3LYP no proporciona una descripción correcta de la disociación homolítica de estos compuestos. Este estudio constituye el primer ejemplo del *efecto de rotura de simetría inversa* que implica un enlace heteronuclear. Por otra parte, la metodología CASPT2//CASSCF proporciona unos resultados en excelente acuerdo con las evidencias experimentales.

4.- En relación con la reactividad térmica, se ha obtenido que la extrusión de NO_2 o NO corresponde a una disociación homolítica sin barrera extra de salida.

5.- Todos los procesos estudiados tienen lugar en estados electrónicos de valencia, siendo el proceso principal la rotura del enlace C-N o N-N, según

el caso. Con relación a los estados Rydberg, se ha obtenido una excelente correlación entre los valores calculados y los datos experimentales disponibles.

6.- Se ha observado que los procesos no adiabáticos desempeñan un papel fundamental en la descomposición fotoquímica de estos compuestos. A este respecto, se ha demostrado que el mecanismo fotoquímico de formación de los nitrosoderivados, nitrosometano y nitrosamida, implica una intersección cónica.

7.- Se ha descrito un efecto topológico según el cual la presencia de una intersección cónica conlleva una distorsión de las superficies de energía potencial implicadas que supone la alteración de procesos adiabáticos. De este modo la isomerización entre nitrometano y metilnitrito es un proceso concertado, mientras que la isomerización entre nitramida y peroxonitrosamida es un proceso en dos etapas: disociación y reasociación radicalaria.

Referencias

[1] G. Karlström, R. Lindh, P.-Å. Malmqvist, B. O. Roos, U. Ryde, V. Veryazov, P.-O. Widmark, M. Cossi, B. Schimmelpfennig, P. Neogrady, L. Seijo, Computational Material Science, **28**, 222 (2003).

[2] Gaussian 03, Revision C.02, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.

[3] M. W. Schmidt, K. K. Baldridge, J. A. Boatz, S. T. Elbert, M. S. Gordon, J. H.Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K. A. Nguyen, S. Su, T. L. Windus, M. Dupuis, J. A. Montgomery, J. Comput. Chem., **14**, 1347 (1993).

[4] G. Schaftenaar, J. H. Noordik, J. Comput.-Aided Mol. Design, **14**, 123 (2000).

[5] B. M. Bode, M. S. Gordon, J. Mol. Graphics Mod., **16**, 133 (1998).

[6] H. Köppel en *Conical Intersections, Electronic Structure, Dynamics & Spectroscopy*, Advanced Series in Physical Chemistry, Vol. 15, Ed. W. Domcke, D. R. Yarkony y H. Köppel, World Scientific Singapore (2004).

[7] W. S. Struve en *Fundamentals of Molecular Spectroscopy*, John Wiley & Sons (1989).

[8] J. R. Huber, R. Schinke, J. Phys. Chem., **97**, 3463 (1993).

[9] J. N. Murrell, K. J. Laidler, Trans. Faraday Soc, **64**, 371 (1968).

MENÚ SALIR

[10] E. Kraka, T. H. Dunning Jr. en *Characterization of Molecular Potential Energy Surfaces: critical points, reaction paths and reaction valleys*, Advances in Molecular Electronic Structure Theory, Vol. 1, pp. 129-173, JAI Press Inc. (1990).

[11] K. Fukui, S. Kato, H. Fujimoto, J. Am. Chem. Soc., **97**, 1 (1975).

[12] J. Espinosa García en *Superficies de Energía Potencial y Reactividad Química*, Septem Ediciones, Oviedo (2001).

[13] J. von Neumann, E. Wigner, Physik. Z., **30**, 467 (1929).

[14] E. Teller, H. L. Sahlin en *Physical Chemistry an Advanced Treatise. V. Valency*, Ed. H. Eyring, D. Henderson, W. Jost, Academic Press Inc., Nueva York (1970).

[15] E. Teller, J. Phys. Chem., **41**, 109 (1937).

[16] G. Herzberg en *Molecular Spectra and Molecular Structure. III. Electronic Spectra and Electronic Structure of Polyatomic Molecules*, Van Nostrand, Nueva York, (1966).

[17] G. Herzberg, H. C. Longuet-Higgins, Discuss. Faraday Soc. **35**, 77 (1963).

[18] E. R. Davidson, W. T. Borden, J. Phys. Chem., **87**, 4783 (1983).

[19] L. Salem en *Electrons in Chemical Reactions. First Principles*, John Wiley & and Sons, Inc. Nueva York, (1982).

[20] G. J. Atchity, S. S. Xantheas, K. Ruedenberg, J. Chem. Phys. **95**, 1862 (1991).

[21] I. N. Ragazos, M. A. Robb, F. Bernardi, M. Olivucci, Chem. Phys. Lett. **197**, 217 (1992).

[22] C. A. Mead, D. G. Truhlar, J. Chem. Phys. **70**, 2284 (1979).

[23] S. C. Althorpe, J. Chem. Phys. **124**, 084105 (2006).

[24] A. Szabo and N. S. Ostlund, en *Modern Quantum Chesmistry*, Dover Publications, Inc. New York (1996).

[25] (a) M. Desouter-Lecomte, C. Galloy, J. C. Lorquet, and N. V. Pires, J. Chem. Phys. **71**, 3661 (1979); (b) C. A. Mead and D. G. Truhlar, J. Chem. Phys, **70**, 2284 (1979); (c) C. A. Mead, J. Chem. Phys. **78**, 807 (1983); (d) C. Woywod, W. Domcke, A. L. Sobolewski, and H.-J. Werner, J. Chem. Phys. **100**, 1400 (1994).

[26] J. C. Tully, J. Chem. Phys. **93**, 1061 (1990).

[27] J. Simons, J. Nichols en *Quantum Mechanics in Chemistry*, Oxford University Press, Nueva York, (1997).

[28] M. Desouter-Lecomte, D. Dehareng, B. Leyh-Nihant, M. Th. Praet, A. J. Lorquet, J. C. Lorquet, J. Phys. Chem. **89**, 214 (1985).

MENÚ SALIR

[29] B. H. Lensgfield III, P. Saxe, D. R. Yarkony, J. Chem. Phys. **81**, 4549 (1984).

[30] M. Dupuis, J. Chem. Phys. **74**, 5758 (1981).

[31] M. A. Robb, M. Garivelli, M. Olivucci, F. Bernardi en *Reviews in Computational Chemistry*, Vol. 15, Ed. K. B. lipkowitz, D. Boyd, Wiley-VCH, Nueva York (2000).

[32] S. Matsika, D. R. Yarkony, J. Am. Chem. Soc., **125**, 12428 (2003).

[33] J. Michl, V. Bonacic-Koutechy *Electronic Aspects of Organic Photochemistry*, Ed. John Wiley & Sons, Inc., Nueva York, 1990.

[34] P. W. Atkins, R. S. Friedman en *Molecular Quantum Mechanics*, 3a. Edición, Oxford University Press, Oxford, 1997.

[35] P. W. Atkins en *Molecular Quantum Mechanics*, 2a. Edición, Oxford University Press, Oxford, 1989.

[36] L. H. Thomas, Nature, 514 (1926).

[37] D. G. Federov, M. S. Gordon, J. Chem. Phys., **112**, 5611 (2000).

[38] I. V. Khudyakov, Y. A. Serebrennikov, N. J. Turro, Chem. Rev. **93**, 537 (1993).

[39] T. R. Furlani, H. F. King, J. Chem. Phys. **82**, 5577 (1985).

[40] S. Kosecki, M. W. Schmidt, M. S. Gordon, J. Phys. Chem. **96**, 10768 (1992).

[41] S. Kosecki, M. S. Gordon, M. W. Schmidt, M. Matsunaga, J. Phys. Chem. **99**, 12764 (1995).

[42] B. A. Hess, C: Marian, U. Wahlgren, O. Gropen, Chem. Phys. Lett. **251**, 365 (1996).

[43] C. Ribbing, B. Gilliams, K. Pierloot, B. O. Roos, G. Karlström, J. Chem. Phys.**109**, 3145 (1998).

[44] H. Goldstein en *Classical Mechanics*, Ed. Addison-Wesley (1980).

[45] C. J. Joachain, B. H. Brandsen en *Quantum Mechanics*, Prentice Hall (2000).

[46] V. A. Fock en *Fundamentals of Quantum Mechanics*, Publicaciones U.R.S.S., Moscú (1976).

[47] T. Helgaker, P. Jørgensen y J. Olsen en *Molecular Electronic-Structure Theory*, 2a. Edición, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, Reino Unido (*en preparación*).

[48] I. N. Levine en *Química Cuántica*, 1a. Edición, Editorial AC, Madrid (1986).

[49] A. Gilbert, J. Baggot en *Essentials of Molecular Photochemistry*, Ed. Blackwell Scientific Publications, Oxford (1991).

[50] M. H. Alexander, G. Parlant, T. H. Hemmer, J. Chem. Phys. **91**, 2388 (1989).

[51] M.-C. Heitz, C. Ribbing, C. Daniel, J. Chem. Phys. **106**, 1421 (1997).

[52] B. Maiti, G. C. Schatz, J. Chem. Phys. **119**, 12360 (2003).

[53] R. C. Tolman, Phys. Rev. **23**, 693 (1924).

[54] S. J. Strickler, R. A. Berg, J. Chem. Phys. **37**, 814 (1962).

[55] R. S. Mulliken, Phys. Rev. **41**, 49 (1932).

[56] T. A. Koopmans, Physica **1**, 104 (1933).

[57] J. Hinze, J. Chem. Phys. **59**, 6424 (1973).

[58] Juan Andrés y Juan Beltrán (Editores) en *Química Teórica y Computacional*, Publicaciones de la Universidad Jaume I, Castellón de la Plana (2000).

[59] T. Helgaker, P. Jørgensen y J. Olsen en *Molecular Electronic-Structure Theory*, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, Reino Unido (2000).

[60] C. C. J. Roothan, Rev. Mod. Phys. **23**, 69 (1951).

[61] N. Yamamoto en Tesis Doctoral: "*Derivative MC-SCF and its Applications to Photochemistry*", King's College, Londres (1996).

[62] M. Merchán en *Determinación de Orbitales Moleculares Óptimos en una Aproximación Monodeterminantal a la Función de Onda.*

[63] B. O. Roos, P. R. Taylor, P. E. M. Siegbahn, Chem. Phys. **48**, 157 (1980).

[64] E. Dalgaard, P. Jørgensen, J. Chem. Phys. **69**, 3833 (1978).

[65] B. O. Roos en *Advances in Chemical Physics: Ab Initio Methods in Quantum Chemistry II*, Editor K. P. Lawley, Wiley, Chichester, Reino Unido (1987).

[66] M. W. Schmidt, M. S. Gordon, Annu. Rev. Phys. Chem. **49**, 233 (1998).

[67] P. E. M. Siegbahn, J. Almlöf, A. Heiberg, B. O. Roos, J. Chem. Phys. **74**, 2384 (1981).

[68] (a) K. Andersson, P.-Å. Malmqvist, B. O. Roos, A. J. Sadlej, K. Wollinski, J. Phys. Chem. **94**, 5483 (1990); (b) K. Andersson, P.-Å. Malmqvist, B. O. Roos, J. Chem. Phys. **96**, 1218 (1992).

[69] J. Finley, P.-Å. Malmqvist, B. O. Roos, L. Serrano-Andrés, Chem. Phys. Lett. **288**, 299 (1998).

[70] W. Kohn, *Nobel Lecture*, Rev. Mod. Phys. **71**, 1253 (1999).

[71] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. B **136**, 864 (1964).

[72] T. Helgaker, *The IX Sostrup Summerschool*, Universidad de Aarhus, Dinamarca (2006).

[73] M. Levy, Phys. Rev. A **26**, 1200 (1982).

[74] W. Kohn, L. J. Sham, Phys. Rev. A **140**, 133 (1965).

[75] K. Pierloot, B. Dumez, P.-O. Widmark, B. O. Roos, Theor. Chim. Acta **90**, 87 (1995).

[76] J. Almlöf, P. R. Taylor, J. Chem. Phys. **86**, 4070 (1987).

[77] K. Andersson, B. O. Roos en *Multiconfigurational second-order perturbation theory*, Editor R. Yarkony, *Modern electron structure theory*, World Scientific Publishing, Nueva York (1994).

[78] J.-P. Malrieu, J.-L. Heully, A. Zaitzevskii, Theor. Chim. Acta **90**, 167 (1990).

[79] L. Serrano-Andrés, M. Merchán, I. Nebot-Gil, R. Lindh, B. O. Roos, J. Chem. Phys. **98**, 3151 (1993).

[80] C. W. Bauschlicher, S. R. Langhoff, J. Chem. Phys. **89**, 4246 (1988).

[81] A. D. McLean, B. H. Lengsfield, J. Pacansky, Y. Ellinger, J. Chem. Phys. **83**, 3567 (1985).

[82] E. R. Davidson, W. T. Borden, J. Phys. Chem. **87**, 4783 (1983).

[83] J. Soto, J. F. Arenas, J. C. Otero, D. Peláez, J. Phys. Chem. A **110**, 8221 (2006).

[84] Y. Xie, R. D. Davy, B. F. Yates, C. P. Blahous, Y. Yamaguchi, H. F. Schaefer, Chem. Phys. **135**, 179 (1989).

[85] C. P. Blahous III, B. F. Yates, Y. Xie, H. F. Schaefer III, J. Chem. Phys. **93**, 8105 (1990).

[86] E. B. Wilson Jr., J. C. Decius, P. C. Cross en *Molecular Vibrations. The Theory of Infrared and Raman Vibrational Spectra*, Publicaciones Dover, Nueva York (1980).

[87] W. H. Miller, N. C. Handy, J. E. Adams, J. Chem. Phys. **72**, 99 (1980).

[88] Q. Cui, K. Morokuma, J. M. Bowman, S. J. Klippenstein, J. Chem. Phys. **110**, 9469 (1999).

[89] S. Califano en *Vibrational States*, Ed. Wiley-Interscience, Bristol (1976).

[90] M. Brouard, R. Cireasa, A. P. Clark, T. J. Preston, C. Vallance, J. Chem. Phys. **124**, 064309 (2006).

[91] (a) C. F. Jackels, E. R. Davidson, J. Chem. Phys. **64**, 2908 (1976); (b) *ibid.* **65**, 2941 (1976).

[92] J. Peiró en Tesis Doctoral *Estudio Teórico de Reacciones del Ozono con Diferentes Radicales de Interés en Química Atmosférica*, Departamento de Química Física, Universidad de Valencia.

[93] E. R. Davidson, J. Am. Chem. Soc. **99**, 397 (1977).

[94] R. Atkinson, D. L. Baulch, D. R. A. Cox, R. F. Hampson Jr., J. A. Kerr, M. J. Rossi, J. Troe, J. Phys. Chem. Ref. Data **26**, 1329 (1997).

[95] W. M. Uselman, E. K. C. Lee, Chem. Phys. Lett. **30**, 212 (1975).

[96] R. K. Ritchie, A. D. Walsh, P. A. Worsop, Proc. Roy. Soc. A **266**, 257 (1962).

[97] M. R. Taherian, P. C. Cosby,T. G. Slanger, J. Phys. Chem. **91**, 2304 (1987).

[98] F. Sun, G. P. Glass, R. F. Curl, Chem. Phys. Lett. **337**, 72 (2001).

[99] R. S. Mulliken, J. Chem. Phys. **23**, 1997 (1955).

[100] (a) Y. Uozumi, T. Suzuka, J. Org. Chem. (in press); (b) X.-G. Li, Y. Kang, M.-R. Huang, J. Comb. Chem. **8**, 670 (2006); (c) T. Inokuma, Y. Hoashi, Y. Takemoto, J. Am. Chem. Soc. **128**, 9413 (2006); (d) X. Zhang, T. J. Emge, R. Ghosh, K. Krogh-Jespersen, A. S. Goldman, Organometallics, **25**, 1303 (2006); (e) P. J. L. M. Quaedflieg, B. R. R. Kesteleyn, P. B. T. P. Wigerinck, N. M. F. Goyvaerts, R. J. Vijn, C. S. M. Liebregts, J. H. M. H. Kooistra, C. Cusan, Org. Lett. **7**, 5917, (2005).

[101] (a) R Engelke, S. A. Sheffield, H. L. Stacy, J. Phys. Chem. A, **110**, 7744 (2006). (b) H. Liu, J. Zhao, D. Wei, Z. Gong, J. Chem. Phys. **124**, 124501 (2006); (c) L. Zheng, S.-N. Luo, D. L. Thompson, J. Chem. Phys. **124**, 154504 (2006).

[102] M. Szpakowska, I. Czaplicka, O. B. Nagy, J. Phys. Chem. A, **110**, 7286, (2006).

[103] N. C. Blais, J. Chem. Phys. **79**, 1723 (1983).

[104] M. J. S. Dewar, J. P. Ritchie, J. Alster, J. Org. Chem.**50**, 1031 (1985).

[105] A. M. Wodkte, E. J. Hintsa, and Y. T. Lee, J. Chem. Phys. **84**, 1044 (1986).

[106] L. Batt, G. N. Robinson en *The Chemistry of Amino, Nitroso and Nitro Compounds and Their Derivatives*, edited by S. Patai (Wiley, New York, 1982), Parts 1 and 2.

[107] R. P. Saxon, M. Yoshimine, Can. J. Chem. **70**, 572 (1990).

[108] M. L. McKee, J. Phys. Chem. **93**, 7365 (1989).

[109] I. C. Walker, M. A. D. Fluendy, Int. J. Mass Spectrom. **205**, 171 (2001).

[110] W. M. Flicker, O. A. Mosher, A. Kuppermann, J. Chem. Phys. **72**, 2788 (1980).

MENÚ SALIR

[111] T. McAllister, J. Chem. Phys. **57**, 3353 (1972).

[112] J. W. Rabalais, J. Chem. Phys. **57**, 960 (1972).

[113] L. E. Harris, J. Chem. Phys. **58**, 5615 (1973).

[114] K. Lenore McEwen, J. Chem. Phys. **32**, 1801 (1959).

[115] H. S. Kilic, K. W. D. Ledingham, C. Kosmidis, et al., J. Phys. Chem. A **101**, 817 (1997).

[116] L. J. Butler, D. Krajnovich, Y. T. Lee, G. Ondrey, R. Bersohn, J. Chem. Phys. **79**, 1708 (1983).

[117] K. Q. Lao, E. Jensen, P. W. Kash, L. J. Butler, J. Chem. Phys. **93**, 3958 (1990).

[118] D. B. Moss, K. A. Trentelman, and P. L. Houston, J. Chem. Phys. **96**, 237 (1992).

[119] K. J. Spears, S. P. Brugge, Chem. Phys, Lett. **54**, 373 (1978).

[120] P. E. Schoen, M. J. Marrone, J. M. Schnur, L. S. Goldberg, Chem. Phys. Lett. **90**, 272 (1981).

[121] C. Rajchenbach, G. Jonusauskas, C. Rullière, Chem. Phys. Lett. **231**, 467 (1994).

[122] S. Paszyc, J. Photochem. **2**, 183 (1973).

[123] K. Honda, H. Mikuni, M. Takashi, Bull. Chem. Soc. Jpn. **45**, 3534 (1972).

[124] W. D. Taylor, T. D. Allston, M. J. Moscato, G. B. Fazekas, R. Kozlowski, G. A. Takas, Int. J. Chem. Kinet. **12**, 231 (1980).

[125] J.F. Arenas, J.C. Otero, D. Peláez, J. Soto, J. Mol. Struct. (THEOCHEM) **630**, 17 (2003).

[126] J.F. Arenas, J.C. Otero, D. Peláez, J. Soto, J. Chem. Phys. **119**, 7814 (2003).

[127] J.F. Arenas, J.C. Otero, D. Peláez, J. Soto, J. Chem. Phys. **122**, 084324 (2005).

[128] J.F. Arenas, J.C. Otero, D. Peláez, J. Soto, L. Serrano-Andrés, J. Chem. Phys. **121**, 4127 (2004).

[129] A. P. Cox, S. Waring, J. Chem. Soc. Faraday Trans. **2**, 1060 (1972).

[130] P. H. Turner, M. J. Corkill, A. P. Cox, J. Phys. Chem. **83**, 1473 (1979).

[131] B. J. van der Veken, R. Maas, G. A. Guirgis, H. D. Stidham, T. G. Sheehan, J. R. Durig, J. Phys. Chem. **94**, 4029 (1990).

[132] (a) A. D. Becke, J. Chem. Phys. **98**, 5648 (1993); (b) C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, Phys. Rev. B, **37**, 785 (1998).

[133] P.-Å. Malmqvist, Int. J. Quantum Chem. **30**, 47 (1986); P.-Å. Malmqvist, B. O. Roos, Chem. Phys. Lett. **155**, 189 (1989).

[134] P.-Å. Malmqvist, B. O. Roos, B. Schimmelpfenning, Chem. Phys. Lett. **357**, 230 (2002).

[135] T. Bally, G. N. Sastry, J. Phys. Chem. A, **101**, 7923 (1997).

[136] B. O. Roos, M. P. Fülscher, P.-ÅMalmqvist, M. Merchán, and L. Serrano-Andrés en *Quantum Mechanical Electronic Structure Calculations with Chemical Accuracy.*, Ed. R. Langhoff, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Holanda (1995).

[137] M. Klessinger, J. Micl en *Excited States and Photochemistry of Organic Molecules* (WCH, New York, 1995).

[138] J. F. Arenas, I. López-Tocón, J. C. Otero, J. Soto, J. Am. Chem. Soc. **124**, 1728 (2002).

[139] (a) J. C. Tully, R. K. Preston, J. Chem. Phys. **55**, 562 (1975); (b) J. C. Tully, *ibid.* **93**, 1061 (1990).

[140] (a) R. Ditchfield, W. J. Hehre, J. A. Pople, J. Chem. Phys. **54**, 724 (1971); (b) W. J. Hehre, R. Ditchfield, J. A. Pople, J. Chem. Phys. **56**, 2257 (1972); (c) P. C. Hariharan, J. A. Pople, Theor. Chim. Acta **28**, 213 (1973).

[141] R. N. Compton, H. S. Carman, C. Desfrançois, H. Abdul-Carime, J. P. Schermann, J. Hendricks, S. A. Lyapustina, K. H. Bowen, J. Chem. Phys. **105**, 3472 (1996).

[142] F. Lecomte, S. Carles, C. Desfrançois, M. A. Johnson, J. Chem. Phys. **113**, 10973 (2000).

[143] E. Fermi, E. Teller, Phys. Rev. **72** 399 (1947).

[144] O. H. Crawford, W. R. Garrett, J. Chem. Phys. **66**, 4968 (1977).

[145] R. D. Nelson, Jr., D. R. Lide, Jr., A. A. Maryott, Natl. Stand. Ref. Data Ser. (U.S., Natl. Bur. Stand.) **10**, (1967).

[146] J. A. Stockdale, F. J. Davis, R. N. Compton, C. E. Klots, J. Chem. Phys. **60**, 4279 (1974).

[147] R. N. Compton, P. W. Reinhardt, C. D. Cooper, J. Chem. Phys. **68**, 4360 (1978).

[148] R. F. M. Lobo, A. M. C. Moutinho, K. Lacmann, J. Los, J. Chem. Phys. **95**, 166 (1991).

[149] (a) Y. A. Gruzdkov, Y. M. Gupta, J. Phys. Chem. A, **102**, 2322 (1998); (b) Y. A. Gruzdkov, Y. M. Gupta, *ibid.* **102**, 8325 (1998).

[150] G. L. Gutsev, R. J. Bartlett, J. Chem. Phys. **105**, 8785 (1996).

[151] G. L. Gutsev, P. Jena, R. J. Bartlett, J. Chem. Phys. **110**, 403 (1999).

[152] J. Simons, K. D. Jordan, Chem. Rev. (Washington D. C.) **87**, 535 (1987).

[153] M. Rubio, M. Merchán, E. Ortí, B. O. Roos, J. Phys. Chem., **99**, 14980 (1995).

[154] R. Pou-Amérigo, L. Serrano-Andrés, M. Merchán, E. Ortí, N. Forsberg, J. Am. Chem. Soc. **122**, 6067 (2000).

[155] L.-M. Frutos, O. Castaño, M. Merchán, J. Phys. Chem. A, **107**, 5472 (2003).

[156] B. O. Roos, M. P. Fülscher, P.-Å. Malmqvist, L. Serrano-Andrés, K. Pierloot, M. Merchán, Adv. Chem. Phys., **93**, 219 (1996).

[157] J. A. Long, N. J. Harris, K. Lammertsma, J. Org. Chem. **66**, 6762 (2001) and references therein.

[158] J. Bouros, M. Bayachou, Inorg. Chem. **43** 3847 (2004).

[159] S. Lacombe, M. Loudet, A. Dargelos, J. M. Camou, Chem. Phys. **258**, 1 (2001).

[160] R. N. Dixon, H. W. Kroto, Proc. R. Soc. London, Ser. A **283**, 423 (1964).

[161] (a) M. v. Meerssche, G. Germain. Bull. Soc. Chim. Belg. **68**, 244 (1959); (b) G. Germain, P. Piret, Meerssche, M. v. Meerssche, Acta Crystallogr. **16**, 109 (1963).

[162] D. C. Frost, W. M. Lau, C. A. McDowell, N. P. C. Westwood, J. Phys. Chem. **86** 3577 (1982).

[163] N. P. Ernsting, J. Pfab, J. Römelt, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2 **74**, 2286 (1978).

[164] M. R. S. McCoustra, J. Pfab, Spectrochim. Acta, Part A **46**, 937 (1990); A. Toniolo, M. Persico, J. Chem. Phys. **115**, 1817 (2001).

[165] J. F. Arenas, J. C. Otero, D. Peláez, J. Soto, J. Org. Chem. **71**, 983 (2006).

[166] (a) E. K. Dolgov, V. A. Bataev, I. A. Godunov, Int. J. Quantum Chem. **96**, 193 (2004); (b) E. K. Dolgov, V. A. Bataev, V. I. Pupyshev, I. A. Godunov, Int. J. Quantum Chem. **96**, 589 (2004).

[167] J.-X. Zhang, J.-Y. Liu, Z.-S. Li, C.-C. Sun, J. Comput. Chem. **26**, 807 (2005).

[168] T. Wolff, H. G. Wagner, Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem. **92**, 678 (1998).

[169] J. T. Jodkowski, E. Ratajczak, A. Sillesen, P. Pagsberg, Chem. Phys. Lett. **203**, 490 (1993).

[170] M. Polasek, F. Turecek, J. Am. Chem. Soc. **122**, 525 (2000).

[171] M. Alcami, O. Mó, M. Yañez, A. Luna, J.-P. Monazur, J. Tortajada, J. Phys. Chem. A **102**, 10120 (1998).

[172] T. Vladimiroff, THEOCHEM **401**, 141 (1997).

[173] G. Maier, P. Reisenauer, M. De Marco, Angew. Chem. Int. Ed. **38**, 108 (1999).

[174] A. Häussler, T. Klapötke, H. Piotrowski, Z. Naturforsch. **57b**, 151 (2002).

[175] P. Forzatti, I. Nova, L. Castoldi, Chem. Biochem. Eng. Q. **19**, 209 (2005).

[176] J. P. Ritchie, J. Am. Chem. Soc., **107**, 1829 (1985).

[177] J. Stals, C. G. Barraclough, and A. S. Buchanan, Trans. Faraday Soc. **65**, 904 (1969).

[178] K. Kaya, K. Kuwata, S. Nagakura, Bull. Chem. Soc. Jpn. **37**, 1055 (1964).

[179] S. Nagakura, J. Chem. Phys. **23**, 1441 (1955).

[180] J. C. Oxley, M. Hiskey, D. Naud, R Szekeres, J. Phys. Chem. **96**, 2505 (1992).

[181] S. E. Nigenda, D. F. McMillen, and D. M. Golden, J. Phys. Chem. **93**, 1124 (1989).

[182] Y. G. Lazarou, and P. Papagiannakopoulos, J. Phys. Chem. **94**, 7114 (1990).

[183] P. H. Stewart, J. B. Jefreys, J.-M. Zellweger, D. F. McMillen, D. M. Golden, J. Phys. Chem. **93**, 3357 (1989).

[184] J.-C. Mialocq, and J. C. Stephenson, Chem. Phys. Lett. **123**, 390 (1986).

[185] M. J. McQuaid, A. W. Miziolek, R. C. Sausa, and C. N. Merrow, J. Phys. Chem. **95**, 2713 (1991).

[186] M. A. Mebel, C.-C. Hsu, M. C. Lin, K. Morokuma, J. Chem. Phys. **103**, 5640 (1995).

[187] R. P. Saxon, M. Yoshimine, J. Phys. Chem. **93**, 93 (1989).

[188] G. F. Velardez, S. Alavi, D. L. Thompson, J. Chem. Phys. **123**, 074313 (2005).

[189] J.F. Arenas, J.C. Otero, D. Peláez, J. Soto, J. Phys. Chem. A **109**, 7172 (2005).

[190] J. Tomasi, M. Persico, Chem. Rev. **94**, 2027 (1994).

[191] J. K. Tyler, J. Mol. Spectrosc. **11**, 39 (1963)

[192] N. I. Sadova, G. E. Slepnev, N. A. Tarasenko, A. A. Zenkin, L. V. Vilkov, I. F. Shishkov, Y. A. Pankrushev, Zh. Strukt. Khim. **18**, 865 (1977).

[193] N. R. Forde, T. L. Myers, L. J. Butler, Faraday Discuss. **122**, 108 (1997).

[194] G. C. G. Waschewsky, P. W. Kash, T. L. Myers, D. C. Kitchen, L. J. Butler, J. Chem. Soc., Faraday Trans. **90**, 1581 (1994).

[195] L. Blancafort, P. Hunt, M. A. Robb, J. Am. Chem. Soc. **127**, 3391 (2005).

[196] C. Ko, B. Levine, A. Toniolo, L. Manohar, S. Olsen, H.-J. Werner, T. J. Martínez, J. Am. Chem. Soc. **125**, 12710 (2003).

[197] G. Chaban, M. S. Gordon, D. R. Yarkony, J. Phys. Chem. A **101**, 7953 (1997).

[198] A. M. Wodtke, E. J. Hintsa, Y. T. Lee, J. Phys. Chem. **90**, 3549 (1986).

[199] M. T. Nguyen, H. T. Le, B. Hajgató, T. Veszprémi, M. C. Lin, J. Phys. Chem. A **107**, 4286 (2003).

[200] E. Fischer, Annalen, **199**, 299 (1879).

[201] P. N. Magee, J. M. Barnes, Brit. J. Cancer **10**, 114 (1956).

[202] D. A. Wink, Y. Vodovotz, J. Laval, F. Laval, M. W. Dewhirst, J. B. Mitchell, Carcinogenesis **19**, 711 (1998).

[203] (a) S. Masuda, S. Uchida, Y. Terashima, H. Kuramoto, M. Serizawa, Y. Deguchi, K. Yanai, C. Sugiyama, I. Oguni, N. Kinae, J. Health Science, **52**, 211 (2006); (b) Y. B. Lao, P. W. Villalta, M. Y. Wang, G. Cheng G, S. J. Sturla, Abstracts of Papers of the American Chemical Society, **230**, U1847-39-TOXI (2005).

[204] (a) S. Masuda, S. Uchida, Y. Terashima, H. Kuramoto, M. Serizawa, Y. Deguchi, K. Yanai, C. Sugiyama, I. Oguni, N. Kinae, J. Health Science, **52**, 211 (2006); (b) S. C. Larsson, L. Bergkvist, A. Wolk, Int. J. Cancer, **119**, 915 (2006);(c) P. N. Okafor, E. Nwogbo, African J. Biotechnology, **4**, 1105 (2005).

[205] (a) I. Najm, R. R. Trussel, J. AWWA, February (2001); (b) N. P. Sen, S. W. Seaman, R. Brousseau, J. Agric. Food Chem. **44**, 1498 (1996).

[206] C. Lee, W. Choi, Y. G. Kim, J. Yoon, Environ. Sci. Technol. **39**, 2101 (2005).

[207] P. M. Plaksin, J. Sharma, S. Bulusu, G. F. Adams, J. Electron. Spectros. Relat. Phenomena, **6**, 429 (1975).

[208] M. E. Jacox, W. E. Thompson, J. Chem. Phys. **123**, 064501 (2005).

[209] J. N. Crowley, J. R. Sodeau, J. Phys. Chem. **94**, 8103 (1990).

[210] (a) T. Kobayashi, Z. Physik Chem. Neue Folge **97**, 290 (1975); (b) M. G. White, R. J. Colton, T. H. Lee, J. W. Rabelais, Chem. Phys. **8**, 391 (1975).

[211] B. Wanno, V. Ruangpornvisuti, J. Mol. Struct. (THEOCHEM), **766**, 159 (2006).

[212] (a) G. Geiger, H. Stafast, U. Brühlmann, J. R. Huber, Chem. Phys. Lett., **79**, 521 (1981); (b) G. Geiger, J. R. Huber, Helv. Chim. Acta **64**, 989 (1981).

[213] S. P. Walch, J. Chem. Phys. **99**, 5295 (1993).

[214] (a) L. A. Baker, S. Su, Chem. Phys. **228**, 9 (1998); (b) C. J .Casewit, W. A. Goddard III, J. Am. Chem. Soc. **104**, 3280 (1982).

[215] E. W.-G. Diau, S. C. Smith, J. Chem. Phys. **106**, 9236 (1997).

[216] Y. L. Chow, Z.-Z. Wu, M.-P. Lau, R. W. Yip, J. Am. Chem. Soc. **107**, 8196 (1985).

[217] R. Cimaraglia, M. Persico, J. Tomasi, J. Am. Chem. Soc. **107**, 1617 (1985).

[218] M. Persico, I. Cacelli, A. Ferretti, J. Chem. Phys. **94**, 5508 (1991).

[219] R. Lavi, I. Bar, S. Rosenwaks, J. Chem. Phys. **86**, 1639 (1987).

[220] D. Peláez, J.F. Arenas, J.C. Otero, J. Soto, J. Chem. Phys. **125**, 164311 (2006), seleccionado y publicado por el *American Institute of Physics* en la revista *The Virtual Journal of Ultrafast Science*, Noviembre (2006).

[221] J. Timbrell en *Principles of Biochemical Toxicology*, Ed. Taylor and Francis (2000).

[222] D. B. Clayson en *Carcinogenesis*, Ed. CRC Press LLC (2001).

[223] Concise International Chemical Assessment Document No. 38 UNESCO, World Health Organization, Geneva (2002).

[224] M. Dubs, U. Brülhmann, J. R. Huber, J. Chem. Phys. **84**, 3106 (1986).

[225] (a) R. Lavi, S. Rosenwaks, J. Chem. Phys. **89**, 1416 (1988); (b) R. Lavi, D. Schwartz-Lavi, I. Bar, S. Rosenwaks, J. Phys. Chem. **91**, 5398 (1987).

[226] H. A. Risch, J. Nat. Cancer Inst., **95**, 948 (2003).

[227] D. A. Wink, Y. Vodovotz, J. Laval, F. Laval, M. W. Dewhirst, and J. B. Mitchell, Carcinogenesis, **19**, 711 (1998).

[228] I. M. Schreiber, W. A. Mitch, Environ. Sci. Technol., **40**, 6007 (2006).

[229] D. Peláez, J.F. Arenas, J.C. Otero, J. Soto, J. Org. Chem., (en prensa).