



# UNIVERSITAT DE BARCELONA

## Desenvolupament i aplicació a l'estudi de reaccions pericíclics d'un mètode biconfiguracional de camp autocoherent

Josep M. Bofill i Villà

**ADVERTIMENT.** La consulta d'aquesta tesi queda condicionada a l'acceptació de les següents condicions d'ús: La difusió d'aquesta tesi per mitjà del servei TDX ([www.tdx.cat](http://www.tdx.cat)) i a través del Dipòsit Digital de la UB ([diposit.ub.edu](http://diposit.ub.edu)) ha estat autoritzada pels titulars dels drets de propietat intel·lectual únicament per a usos privats emmarcats en activitats d'investigació i docència. No s'autoritza la seva reproducció amb finalitats de lucre ni la seva difusió i posada a disposició des d'un lloc aliè al servei TDX ni al Dipòsit Digital de la UB. No s'autoritza la presentació del seu contingut en una finestra o marc aliè a TDX o al Dipòsit Digital de la UB (framing). Aquesta reserva de drets afecta tant al resum de presentació de la tesi com als seus continguts. En la utilització o cita de parts de la tesi és obligat indicar el nom de la persona autora.

**ADVERTENCIA.** La consulta de esta tesis queda condicionada a la aceptación de las siguientes condiciones de uso: La difusión de esta tesis por medio del servicio TDR ([www.tdx.cat](http://www.tdx.cat)) y a través del Repositorio Digital de la UB ([diposit.ub.edu](http://diposit.ub.edu)) ha sido autorizada por los titulares de los derechos de propiedad intelectual únicamente para usos privados enmarcados en actividades de investigación y docencia. No se autoriza su reproducción con finalidades de lucro ni su difusión y puesta a disposición desde un sitio ajeno al servicio TDR o al Repositorio Digital de la UB. No se autoriza la presentación de su contenido en una ventana o marco ajeno a TDR o al Repositorio Digital de la UB (framing). Esta reserva de derechos afecta tanto al resumen de presentación de la tesis como a sus contenidos. En la utilización o cita de partes de la tesis es obligado indicar el nombre de la persona autora.

**WARNING.** On having consulted this thesis you're accepting the following use conditions: Spreading this thesis by the TDX ([www.tdx.cat](http://www.tdx.cat)) service and by the UB Digital Repository ([diposit.ub.edu](http://diposit.ub.edu)) has been authorized by the titular of the intellectual property rights only for private uses placed in investigation and teaching activities. Reproduction with lucrative aims is not authorized nor its spreading and availability from a site foreign to the TDX service or to the UB Digital Repository. Introducing its content in a window or frame foreign to the TDX service or to the UB Digital Repository is not authorized (framing). Those rights affect to the presentation summary of the thesis as well as to its contents. In the using or citation of parts of the thesis it's obliged to indicate the name of the author.

DESENVOLUPAMENT I APLICACIO A L'ESTUDI DE REACCIONS PERICICLIQUES  
D'UN METODE BICONFIGURACIONAL DE CAMP AUTOCOHERENT.

Josep M. Bofill i Villà

Facultat de Química

Divisió de Ciències Experimentals i Matemàtiques

Universitat de Barcelona



Memòria presentada per Josep M. Bofill i Villà  
per tal d'accedir al grau de Doctor en Ciències Químiques.

Revisada

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'S. Olivella', enclosed within a large, loopy oval flourish.

Dr. Santiago Olivella Nello

Barcelona, decembre de 1986

Agraeixo al Ministerio de Educación y Ciencia per la concessió de l'ajut CAICYT 0657/81, gràcies al qual s'ha disposat d'un ordinador VAX 11/750 amb el que s'han realitzat els càlculs del present treball.

Al llarg del temps, en que s'ha realitzat aquest treball, moltes són les persones que d'alguna manera hi han col.laborat. Des d'aquesta pàgina vull donar les gràcies:

Al Dr. J.J. Novoa Vide, pels seus ensenyaments i consells sobre el Camp Autocoherent, així com també per l'ajut en la utilització de l'ordinador VAX i que ha estat essencial per a realitzar el present treball.

Al Dr. R. Carbó, per haver-me deixat modificar el mètode de les rotacions de Jacobi i pels suggeriments que m'ha donat.

Al Dr. J. Castells i Guardiola, cap del departament de Química Orgànica, i inspirador del grup de química teòrica d'aquest departament on he realitzat la meva tasca.

Als meus companys de tesi, Albert Solè i Jaume Ferràs, pels seus consells sobre informàtica i "execs" que m'han deixat a efectes de fer més senzilla i fàcil la meva feina.

Als Drs. David Andreu, Anna Grandas, Miquel Pons i en especial al Dr. Fernando Albericio Palomera, que sempre m'han donat un suport moral i personal molt gran, els quals mai els hi podré agrair suficientment.

Al Sr. Feliu Farriol professor de "Xarxa Cultural", per haver-me revisat i corregit el meu deficient català.

Al Dr. Santiago Olivella, que ha estat l'ànima i inspirador d'aquest treball. A ell li agraeixo l'entusiasme, entrega i abnegació que en tot moment ha posat per tal que es realitzés aquesta tesi. Mai no li podré agrair suficientment la confiança que amb mi ha dipositat en cada instant.

Per fi a la meva família, pares i germana, que sempre m'han animat a continuar i m'han ajudat a surar enmig dels problemes.

Als meus pares, Ermengol i Montserrat, a la meva  
germana M. Dolors, i al meu mestre Santiago.

## INDEX.

|         |   |     |
|---------|---|-----|
| I.      | INTRODUCCIO.- .....   | 12  |
| II.     | CONSIDERACIONS GENERALS.- .....   | 16  |
| II.1    | Concepte de birradical. ....  | 16  |
| II.2    | Reactivitat Química. ....   | 20  |
| II.3    | El problema de la funció d'ona. La funció<br>d'ona per a birradicals. ....                | 29  |
| II.4    | Classificació dels birradicals segons la<br>funció d'ona. ....                            | 37  |
| III.    | METODOLOGIA.- .....   | 43  |
| III.1   | El càlcul de l'energia. ....  | 44  |
| III.1.A | El camp autocoherent. La funció d'ona<br>MCSCF. ....                                      | 44  |
| III.1.B | Diferents mètodes per solucionar les<br>equacions del Camp Autocoherent. ....             | 49  |
| III.1.C | Un mètode multiconfiguracional amb<br>estructura monoconfiguracional, el<br>PEMCSCF. .... | 72  |
| III.1.D | El mètode de les transformacions orto-<br>gonals de Jacobi. ....                          | 79  |
| III.2   | El càlcul de les derivades. ....  | 101 |

|         |   |     |
|---------|---|-----|
| III.2.A | Visió general del problema de les derivades de l'energia del mètode del Camp Autocoherent i optimització dels paràmetres moleculars. .... | 101 |
| III.2.B | Expressió general de les derivades del funcional energia. ....  | 106 |
| III.2.C | Expressió del gradient de l'energia del Camp Autocoherent Multiconfiguracional. ....  | 113 |
| III.2.D | Expressió dels elements del Hessià de l'energia del Camp Autocoherent Multiconfiguracional. ....  | 122 |
| III.2.E | Transformació dels gradients i constants de força en coordenades cartesianes a coordenades internes. ....                                 | 131 |
| III.2.F | Construcció de la matriu B. ....  | 137 |
| III.3   | Comparacions numèriques i consideracions de càlcul sobre la metodologia emprada. ....   | 145 |
| III.3.A | Comparació entre l'Operador d'Acoblament Generalitzat (O.A.G.) i les rotacions de Jacobi, per obtenir l'energia molecular. ....           | 146 |
| III.3.B | Comparació entre formes diferents   |     |



|   |     |
|---|-----|
| d'obtenir les derivades primeres de la funció energia respecte els paràmetres nuclears. ....  | 162 |
| III.3.C Algunes consideracions sobre el càlcul dels elements del Hessià d'una estructura molecular. ....  | 186 |
| III.3.D La qüestió sobre la sobreestimació de la correlació electrònica en el càlcul de l'energia. ....   | 191 |
| IV. ESTUDI TEORIC DE L'ADDICIO DEL METILE SINGLET ( $^1A_1$ ) A L'ETE. UNA VISIO DE LA HIPERSUPERFICIE DE POTENCIAL $C_3H_6$ EN L'ESTAT FONAMENTAL.- .... | 195 |
| IV.1 Introducció. ....  | 195 |
| IV.2 Addició concertada del metilè singlet a l'etè. .   | 197 |
| IV.2.A Introducció. ....  | 197 |
| IV.2.B Resultats i discussió. ....  | 205 |
| IV.3 Birradical trimetilè singlet. ....   | 215 |
| IV.3.A Introducció. ....  | 215 |
| IV.3.B Resultats i discussió. ....  | 220 |
| V. ESTUDI DE LA DIMERITZACIO TERMICA DE L'ETE A CICLE-BUTA I DEL TETRAMETILE COM A INTERMEDI.- ....   | 229 |
| V.1 Introducció. ....   | 230 |
| V.2 Resultats i discussió. ....   | 242 |
| V.2.A Aproximació coplanar [ $2_s+2_s$ ]. ....  | 243 |

|  |     |
|--|-----|
| V.2.B Aproximació [ $2_s+2_a$ ].   | 249 |
| V.2.C Aproximació <u>gauche</u> .  | 250 |
| V.2.D Aproximació <u>trans</u> .   | 256 |
| V.3 Conclusions.   | 265 |
| VI. ESTUDI DE LA HIPERSUPERFICIE D'ENERGIA POTENCIAL DE<br>LA ISOMERITZACIO DEL CICLEBUTE A <u>CIS</u> -1,3 BUTADIE<br>EN L'ESTAT FONAMENTAL.- | 266 |
| VI.1 Introducció.  | 267 |
| VI.2 Resultats i discussió.  | 274 |
| VI.2.A Camí conrotatori.   | 278 |
| VI.2.B Camí disrotatori.   | 281 |
| VII. ESTUDI DE LA ISOMERITZACIO TERMICA DEL BICI-<br>CLE[2.1.0]PENT-2-E A 1,3 CICLEPENTE.-   | 288 |
| VII.1 Introducció.   | 289 |
| VII.2 Resultats i discussió.   | 294 |
| VIII. ESTUDI DE LA TERMOLISI DEL BICICLE[1.1.0]BUTA A<br><u>TRANS</u> -1,3 BUTADIE.-   | 301 |
| VIII.1 Introducció.  | 302 |
| VIII.2 Resultats i discussió.  | 307 |
| IX. ESTUDI TEORIC DE LA FORMACIO DE CICLEPENTE EN LA<br>REACCIO D'ADDICIO DE METILE SINGLET AL <u>S-CIS</u> -1,3<br>BUTADIE.-                  | 314 |
| IX.1 Cicleaddició tèrmica 1,2 del metilè singlet   |     |

|  |     |
|--|-----|
| al <u>s-cis</u> -1,3 butadiè. ....                                   | 315 |
| IX.1.A Introducció. ....   | 315 |
| IX.1.B Resultats i discussió. ....                                   | 323 |
| IX.2 Isomerització tèrmica del vinilciclepropà a<br>ciclepentè. .... | 330 |
| IX.2.A Introducció. ....   | 330 |
| IX.2.B Resultats i discussió. ....                                   | 335 |
| X. CONCLUSIONS.- ....  | 349 |
| APENDIX A.1.- ....   | 354 |
| APENDIX A.2.- ....   | 359 |
| BIBLIOGRAFIA.- ....  | 360 |

Pàtria, et donà ses ales la victòria;  
com un sol d'or ton astre es va llevant;  
llença a ponent el carro de ta glòria;  
puix Dèu t'empeny, ¡oh Catalunya! avant.

Mossèn Jacint Verdaguer, Canigó

## I INTRODUCCIO.

Estudiar el comportament molecular, i concretament la seva reactivitat, requereix sempre un coneixement molt detallat de la corresponent hipersuperfície d'energia potencial. Ara bé, tenir una bona descripció d'aquesta hipersuperfície implica també tenir un profund coneixement de l'estructura electrònica molecular en qüestió.

Des del punt de vista teòric, és avui la Química Quàntica l'única forma que tenim per accedir al coneixement de l'estructura electrònica molecular.

Conforme s'han anat fent estudis electrònics moleculars, s'han observat que en molts casos, per obtenir una correcta descripció d'ells, era necessari fer o desenvolupar mètodes químic quàntics més complexos. Aquesta complexitat ho és tan des del punt de vista purament matemàtic, com des del punt de vista de càlcul numèric.

En aquest treball presentem el desenvolupament d'un mètode per obtenir les estructures electròniques de molècules, així com la seva comparació amb altres mètodes químic quàntics i la seva aplicació en l'estudi de la reactivitat.

Tal com hem dit abans, l'estudi de les hipersuperfícies de

potencial serà la "pedra angular" de tots els estudis teòrics de mecanismes de reacció. Aquest fet implica conèixer el més bé possible la forma topogràfica d'aquestes hipersuperfícies. Darrerament s'ha observat que moltes reaccions no passen directament de reactius a productes via un únic estat de transició, sinó que ho fan a través d'un intermedi d'energia molt alta, i per això aquesta reacció globalment té lloc a través de dos estats de transició. L'aparició d'aquests intermedis quasi sempre prové de la rotura homolítica d'un enllaç. Els hidrocarburs, molècules objecte del nostre estudi, es caracteritzen per no tenir enllaços polars. Això fa que tota rotura d'enllaç sigui de tipus homolític, és a dir que aquest intermedi, té una estructura molecular en la que hi ha menys enllaços que el número d'electrons li permet. A aquestes espècies moleculars se les anomena indiferentment dirradicals o birradicals. Com es veurà més endavant, la descripció de l'estructura electrònica dels birradicals no és senzilla, sinó que porta una certa complexitat, i tal com s'ha dit abans, això implica usar mètodes químic quàntics de més difícil tractament dels que normalment se'n fa ús.

Obtinguda la descripció de l'estructura electrònica molecular, o millor dit, un mètode per a obtenir-la, aleshores ens hem de preocupar d'obtenir els punts estacionaris de la hipersuperfície de potencial, relacionats amb la reacció en qüestió. Globalment

aquest problema no és més que la qüestió matemàtica de trobar els punts d'una funció on la seva derivada respecte a totes les variables independents són zero. A aquests punts l'anàlisi matemàtica se'ls coneix amb el nom de punts crítics o estacionaris.

En la nostra forma de treball la tasca de trobar els punts crítics s'ha fet mitjançant l'ús dels anomenats mètodes de mètrica variable, desenvolupats per Davidon i posteriorment per Fletcher i Powell<sup>126,128</sup>. El que aquests mètodes siguin eficaços per obtenir els punts crítics radica en el fet que usen les derivades de la funció. Això ens portarà a fer una revisió sobre el problema de les derivades de la funció energia potencial, i concretament de la forma d'obtenir-les; és a dir mètode de les diferències finites versus analítiques i com afecta cada una l'eficàcia dels mètodes de mètrica variable.

Ja que, cada reacció química té associada una zona d'una hipersuperfície de potencial i que a més a més podem dir que hi ha una aplicació bijectiva entre els reactius, productes i estat de transició d'aquella amb els punts crítics trobats d'aquesta, hem de saber aleshores a que correspon cada punt crític. Però aquest dilema no deixa d'ésser més que una altra qüestió purament d'anàlisi matemàtica coneguda com la determinació de la naturalesa dels punts crítics fent ús dels valors propis de la matriu del Hessià.

En primer lloc els elements de la matriu del Hessià no són més

que les derivades segones de la funció energia potencial respecte a les seves variables independents. Això, i igualment com ens ha passat amb les derivades primeres, ens ha obligat a fer una altra revisió sobre la forma d'obtenir-les, el mètode de les diferències finites o pertorbatiu davant les derivades segones analítiques. En segon lloc el dilema abans mencionat sobre com fer correspondre cada punt crític o estacionari amb reactius, productes i estat de transició, queda perfectament resolt fent ús dels resultats d'un teorema d'anàlisi matemàtica.

Les conclusions a què arribem a l'aplicar aquest teorema, que fa ús dels valors propis del Hessià, és que si aquest no té cap valor propi negatiu, aquest punt crític és un mínim que se'l pot associar a reactius, productes o intermedis; i si en té un, aleshores el punt és un punt cadira i se l'associa a un estat de transició, i si en té més d'un, aquest punt, en principi no té cap interès especial.

Totes aquestes idees i mètodes de treball exposades breument aquí, seran àmpliament usades i discutides durant tot aquest treball.



## II CONSIDERACIONS GENERALS.

### II.1 Concepte de birradical.

Dins la Química Orgànica, un dels tipus de molècula que ha interessat més durant els últims anys, ha estat sens dubte les anomenades molècules birradicalàries o dirradicals. El terme birradical s'aplica, d'una manera molt general, per descriure sistemes que poden ésser descrits formalment amb dos electrons desaparellats i bastant separats en l'espai. Berson<sup>1</sup> dóna una definició en funció de la teoria electrònica de Lewis i diu que un birradical és tota aquella molècula que té un enllaç menys, que el número d'electrons de valència li permet. Però aquesta definició permet incloure dins el concepte de birradical un gran nombre d'espècies. També permet de classificar els birradicals en dos grups:

1º) Espècies que tenen dos electrons desaparellats i que estan molt separats en l'espai, com per exemple el bisgalvinoxil, l'hidrocarbur de Chichibabin i el o-dihidrobenzè.

2º) Espècies en què els dos electrons desaparellats tenen spins paral·lels. Exemples d'aquest grup poden ser els estats triplet del benzè i dels diens.

Encara que en aquesta secció farem una revisió general dels birradicals, en aquest treball, solament es consideraran birradical, les molècules que pertanyen al primer grup i en el seu estat fonamental.

Un dels primers estudis teòrics, així com també una revisió extensa sobre el problema que presenta la descripció dels birradicals va ser fet per Salem i Rowland<sup>2</sup>.

En ell, Salem i Rowland, posen de manifest dos fets. El primer d'ells que un birradical tan pot estar en un estat singlet com en un estat triplet, i en segon lloc, que no forçosament per dos electrons desaparellats, el fet de que la seva interacció sigui pràcticament nul·la significa que ha d'estar molt llunyans en l'espai. En efecte, això es pot observar per exemple en l'etilè torsionat amb un angle de  $90^\circ$ ; en el que els dos electrons estan ben aprop i la seva interacció és nul·la. Així que, la distància entre el parell d'electrons desaparellats, no sembla ser un bon criteri per decidir si una espècie és un birradical.

Al final donem com a definició d'espècie birradicalària, aquella que té dos electrons desaparellats, essent la seva interacció molt feble i a més de que els dos electrons tenen una energia molt semblant, o el que és el mateix, que els orbitals que els descriuen són pràcticament degenerats<sup>2</sup>. Amb aquesta darrera definició s'obliquen les deficiències presentades per les ante-

riors definicions.

Per donar una imatge orbitàlica d'un birradical, Salem i Rowland ho fan assignant a cada electró un orbital atòmic localitzat. Aleshores, com que els electrons interactuen molt feblement, també han d'interactuar feblement els orbitals atòmics. Això ho poden fer de dos formes:

- 1º) Via un dèbil solapament  $S_{ab}$
- 2º) Via integral de bescanvi  $K_{ab}$

Evidenment, el comportament del birradical canviarà segons que la interacció sigui una o l'altra. Segons aquesta última classificació, la interacció entre els dos electrons ve donada en funció de les integrals de solapament i de bescanvi, i d'aquí que és podrien fer servir per mesurar el caràcter birradicalari. Però aquestes integrals són massa sensibles a la geometria molecular perquè es pugin fer servir per aquesta finalitat, així que en el seu lloc es prenen consideracions basades en l'energia. Això ens ve subministrat per la diferència d'energia entre els orbitals moleculars ocupats pels dos electrons o la diferència energètica entre els estats singlet i triplet.

A partir d'aquestes puntualitzacions, es pot veure que si el solapament entre els orbitals que contenen els dos electrons és molt petit i les energies dels dos orbitals difereixen molt poc, és a dir, que son quasi degenerats, ens trobem davant d'un cas d'estructura electrònica birradicalària. Si per contra, el sola-

pament és molt fort o bé les diferències energètiques són grans, ens trobem en un cas de formació d'un enllaç covalent o en la formació d'un anomenat zwitterió respectivament.

Si això ho volem veure des d'un punt de vista de descripció deslocalitzada, es pot resumir dient que els orbitals moleculars que contenen els dos electrons han d'ésser pràcticament degenerats, implicant això una molt petita separació entre els estats singlet i triplet.

En el següent apartat farem una introducció sobre les reaccions pericícliques orgàniques, que és un dels objectes d'aquest treball, on com es veurà, tornarà a sortir el problema dels birradicals i en l'última secció d'aquesta part es farà una discussió mecano-quàntica, més rigorosa d'ells.

## II.2 Reactivitat química. Les reaccions pericícliques.

Una reacció química, en general, no és més que una transformació d'una o més determinades espècies en unes altres. Les espècies o substàncies inicials són conegudes amb el nom genèric de reactius i les finals productes. Des dels principis de la química teòrica, ja es va anunciar que tota reacció química consisteix fonamentalment en la rotura d'uns enllaços i formació d'uns altres; o dit d'una altra manera, hi ha una reorganització electrònica i nuclear, de les molècules que hi intervenen.

Des de fa aproximadament cinquanta anys, de totes les reaccions químiques, les que han despertat un gran interès i sobretot dins de la química teòrica, son aquelles on es suposa que el seu mecanisme és una permutació cíclica i concertada d'enllaços al voltant d'un anell d'àtoms. A aquestes reaccions se'ls hi ha donat el nom de reaccions pericícliques<sup>3</sup>. Es podria dir que aquestes reaccions són, des d'un punt de vista formal, la conversió d'una estructura de Kekulé amb una altra.

Els primers intents de donar una explicació teòrica a aquestes reaccions provenen de Lapwort i Robinson<sup>4</sup> i d'Ingold<sup>5</sup> basant-se en la teoria electrònica clàssica; a la vegada Doering<sup>6</sup> les qualifica de "reaccions sense mecanisme". Però en els darrers anys i principalment a partir dels treballs de Woodward i

Hoffmann<sup>8</sup>, que van encunyar el mot pericíclic per aquestes reaccions, i els de Dewar<sup>3,9</sup>, Zimmerman<sup>11</sup> i Goddard<sup>10</sup> entre altres, l'estudi teòric d'aquestes reaccions ha pres un altre camí. D'una forma molt general val a dir que tots conclouen donant unes regles per poder predir a partir de reactius i productes, si la reacció en qüestió és molt poc costosa des d'un punt de vista energètic, o dit amb la terminologia que usen, si la reacció és o no permesa, però d'elles no es pot treure cap valor numèric, tal com l'energia d'activació per exemple.

En les seves bases de predicció fan ús d'algunes simplificacions o conclusions de les equacions de la Química Quàntica. Així per exemple el mètode de Dewar<sup>3,9</sup> està basat en fer algunes simplificacions a les pertorbacions d'orbitals moleculars obtingudes pel mètode aproximat de Hückel i posterior ús del principi d'Evans<sup>12</sup> sobre els estats de transició aromàtics. En canvi, els treballs de Woodward i Hoffmann<sup>8</sup> estan basats en les funcions d'ona monoconfiguracionals monoelèctriques Extended Hückel, i centren principalment l'atenció en la simetria de l'orbital molecular ocupat de més alta energia dels reactius, per tal de correlacionar-lo amb un orbital molecular ocupat dels productes. Quan aquesta correlació és factible, es diu que la reacció és permesa per a la simetria.

Per últim, el mètode de Goddard<sup>10</sup> conegut també amb el nom de

"Orbital Phase Continuity Principle" (OPCP), s'assembla molt al de Woodward i Hoffmann amb la diferència en que es basa en orbitals GVB-SCF i no té necessitat de fer ús de la simetria.

Tant el mètode de Dewar com el OPCP de Goddard són més generals que el de Woodward i Hoffmann, doncs cap d'ells té la restricció de la simetria i per això es pot aplicar a qualsevol cas. Un altre avantatge important d'aquests dos mètodes davant el de Woodward i Hoffmann resideix en el fet que poden predir reaccions de tipus birradical; això és degut a que el mètode de Woodward i Hoffmann es basa tal com s'ha dit, en el mètode monoconfiguracional monoelectrònic Extended Hückel, i que aquest no és apropiat per descriure una reacció que involucri una rotura d'un enllaç i per tant, reaccions en que hi hagi intermedis de tipus birradicalari. En canvi, el mètode OPCP, com que està basat en el mètode GVB, que descriu sense cap dificultat la rotura d'un enllaç, i així pot fer una correcta descripció d'una reacció amb intermedi birradical.

Però en el seu conjunt, tots aquests mètodes aproximats, la seva finalitat consisteix en predir si una reacció des d'el punt de vista cinètic serà observable o no i de quina forma passarà.

Pel que afecta al químic teòric, aquests mètodes aproximats es poden usar per un doble motiu. Un d'ells és l'explicat anteriorment i l'altre és degut a que ens poden ajudar a veure com s'han

d'escollir les configuracions electròniques que són imprescindibles per descriure correctament la funció d'ona del sistema al llarg del camí de reacció que connecta reactius amb productes. Vegem això en el cas de la dimerització de dos etilens per donar ciclebutà, i que com es veurà més endavant, serà un dels objectes del nostre estudi.

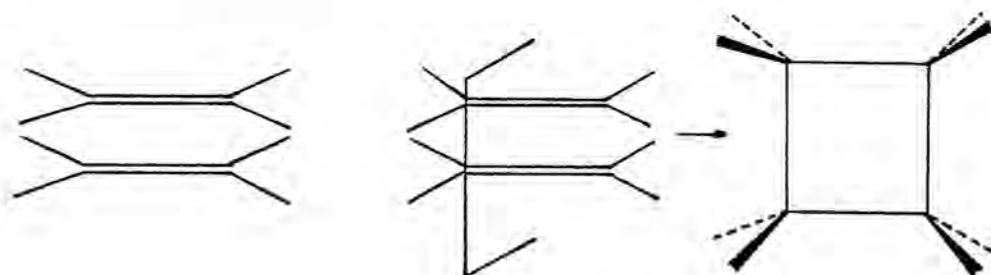


Figura II.1

Aquesta reacció ja ha estat àmpliament discutida dins el context dels mètodes aproximats, que acabem de discutir<sup>8,9,10,11</sup>. Ara bé, de tots aquests mètodes, l'únic que es farà servir més extensivament serà el de Woodward i Hoffmann, doncs és el que permet veure d'una forma molt senzilla el tipus d'orbitals que s'han d'emprar en el càlcul d'orbitals moleculars.

Per aplicar Woodward i Hoffmann, tal com hem dit, hem de veure com es correlacionen els orbitals que participen més en la reacció, fent ús de la simetria que es manté durant la reacció, en aquest cas un pla de simetria, i per visualitzar-ho es dibui-



xen els anomenats diagrames de correlació orbitalica. El diagrama de correlació per aquesta reacció tindrà la següent forma:

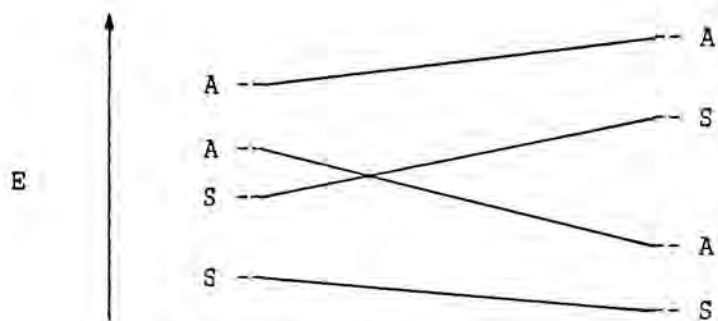


figura II.2

Com es pot observar, en els reactius l'orbital molecular ocupat energèticament més alt és S, simètric respecte el pla de simetria, mentre que en els productes és A, antisimètric respecte aquest pla. En el llenguatge del mètode de Woodward i Hoffmann una reacció que presenti un diagrama de correlació d'aquest tipus es diu que la reacció està prohibida per la simetria. La informació que d'aquest diagrama es treu, i que és la important pel nostre estudi, és la que ara explicarem. Si dibuixem un diagrama en el que en lloc de intervenir els orbitals moleculars intervien les configuracions (producte d'orbitals), tenim aleshores un digrama d'aquest tipus: (para el caso de 4 electrones)

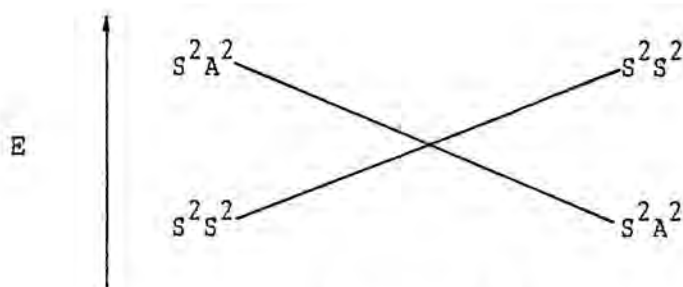


figura II.3

Aquest diagrama significa que en una zona de la hipersuperfície de potencial hi ha un creuament, entre la superfície corresponent a l'estat fonamental i la corresponent a l'estat diexitat. Dit d'una altra forma, el diagrama anterior, ens diu que es poden descriure en una sola configuració els reactius i els productes, però no tota la reacció, ja que aleshores obtindríem finalment, productes diexitats. Per això i tal com Moffit<sup>13</sup> va enunciar, és incorrecte descriure un estat electrònic en la regió d'una hipersuperfície de potencial, on dos configuracions són degenerades. En aquest punt hem de tenir en compte la regla del creuament prohibit<sup>14</sup> la qual ja passa a tractar el problema a nivell d'estats electrònics; doncs afirma que dos estats electrònics diferents de la mateixa simetria no es poden mai creuar, perquè:

$$\langle A | \hat{H} | B \rangle \neq 0 \quad (\text{II.2.1})$$

Així, si en els diagrames anteriors en lloc de representar configuracions representessim estats el diagrama tindria la següent forma:

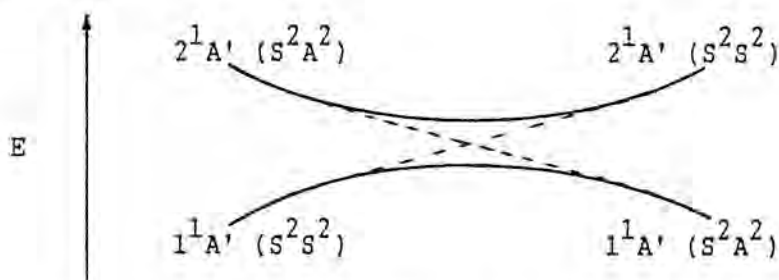


figura II.4

On les línies puntejades representen les configuracions que es creuen. D'aquesta manera s'ha pogut evitar el creuament, tal com va aplicar per primera vegada i fen ús de l'anterior regla, Longuet-Higgins i Abrahamson<sup>15</sup> i posteriorment Salem<sup>16,17</sup>.

Aquesta discussió que s'ha fet fins aquí de la reacció de dimerització de dos etilens per donar ciclebutà, permet junt amb les conclusions a que hem arribat, presentar uns punts molt generals i que seran la base i forma en que es plantejarà el nostre estudi de la reactivitat durant tot aquest treball.

Aquests punts són:

10) Els diagrames de correlació ens posen de manifest quins són els orbitals moleculars que d'una manera més pronunciada intervien en la reacció en qüestió. Així doncs, ells ens diuen qui o

quins orbitals moleculars han de formar part de la configuració o configuracions, que correctament descriuen la reacció.

2º) Si es tracta d'una reacció prohibida per la simetria, és a dir, hi ha un creuament en les configuracions, això indica que per fer una correcta descripció de tota la reacció es necessita una funció d'ona que sigui una combinació lineal de configuracions, de conformitat amb el que s'ha dit abans<sup>14</sup>. Aquest conjunt de configuracions ha d'ésser com a mínim de dos configuracions, i sempre dintre de les escollides hi ha d'haver les dues configuracions que es creuen en el diagrama.

3º) Ja que tota reacció química incloses les de tipus pericíclic, implica la rotura i formació d'enllaços, aleshores les reaccions d'aquest tipus i que al mateix temps siguin prohibides per la simetria, tal com la reacció discutida anteriorment, implica necessàriament que els punts estacionaris (mínims o estats de transició) que pertanyen a la zona on es produeix el creuament o degeneració de dos orbitals moleculars, corresponen a estructures de tipus birradicalari.

Així doncs, aquest últim punt permet afirmar que tota reacció química prohibida per la simetria ha de transcorre per punts estacionaris que són de caràcter birradical, i que com es veurà

més endavant aquest "camí birradicalari", no ha de coincidir forçosament amb el proposat per la simetria.

Això ens porta a revisar la descripció mecano-quàntica de les estructures de tipus birradical; o dit amb altres paraules com ha d'ésser la funció d'ona dels birradicals, i que per extensió, aquesta funció serà la que s'usarà per descriure les reaccions estudiades en aquest treball.

En la següent secció es fa una breu descripció de la forma matemàtica d'aquesta funció d'ona.

### II.3 El problema de la funció d'ona. La funció d'ona per a birradicals.

Dins dels tipus de funcions d'ona, la més senzilla, és la coneguda pel nom d'enllaç valència, traducció literal de valence-bond, (VB) introduïda per primera vegada per Heitler i London<sup>18</sup> a l'intentar descriure la molècula d'hidrògen. Aquesta funció d'ona permet visualitzar des del punt de vista químic l'estructura electrònica molecular.

En general, la funció d'ona VB descriu bé els enllaços covalents així com també els parells electrònics i la dissociació d'una molècula. Les funcions VB milloren si s'hi addicionen els anomenats "termes iònics", i d'aquesta manera la funció d'ona total pren la següent forma:

$$\Psi_{VB} = \Psi_{cov.} + \eta \Psi_{iònica} \quad (II.3.1)$$

o en forma més general seria:

$$\Psi_{VB} = \sum_i a_i \Psi_i \quad (II.3.2)$$

on els coeficients  $\eta$  o  $\{a_i\}$  són determinats variacionalment de manera que optimitzin l'energia total.

Degut a la simplicitat de la funció VB, serà en aquest tipus de funció des d'on començarem la descripció electrònica de les espècies birradicalàries.

Recordant que un birradical no és més que una molècula que té dos electrons desaparellats i cadascun d'ells descrit per un orbital atòmic o híbrid diferent,  $\phi_A$  i  $\phi_B$ , aleshores en l'estat singlet fonamental, la part espacial de la funció d'ona associada al parell d'electrons a l'estructura covalent té la següent forma:

$$\psi_{\text{covalent}} = (2 + 2S_{AB}^2)^{-1/2} [\phi_A(1)\phi_B(2) + \phi_B(1)\phi_A(2)] \quad (\text{II.3.3})$$

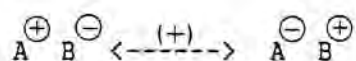


Però la funció d'ona total, queda tal com s'ha dit abans, millorada si s'addicionen els termes corresponents a les estructures iòniques de birradical. Aquesta funció iònica, tenint en compte sols la part espacial, té la següent forma:

$$\psi_{\text{iònica}} = (2 + 2S_{AB}^2)^{-1/2} [\phi_A(1)\phi_A(2) + \phi_B(1)\phi_B(2)] \quad (\text{II.3.4})$$



Fent ús de la terminologia VB, aquesta última funció correspon a la combinació positiva de la ressonància iònica. Aquesta ressonància iònica s'expressa gràficament de la següent forma:



Si aleshores es substitueixen les funcions (II.3.3) i (II.3.4) a l'expressió (II.3.1) i es vol calcular l'energia d'aquesta funció d'ona mitjançant el mètode variacional, s'obtidran dues arrels, una corresponent a l'estat fonamental del sistema i una altra més energètica, que correspondrà a l'estat singlet diexcitat de la funció d'ona (II.3.4).

Ja que la nostra finalitat és descriure els sistemes birradicalaris fent ús del mètode d'orbitals moleculars, per ser el més usat en els càlculs moleculars, hem d'intentar passar de l'anterior descripció VB a aquest últim.

Per salvar diferències existents entre els mètodes VB i orbitals moleculars, farem ús d'un millorament de VB, que va ser introduït per Goddard<sup>10,19,20</sup> i es conegut pel nom de "generalització del mètode d'enllaç valència", traducció de Generalized Valence-Bond (GVB). El GVB manté la simplicitat inicial de VB si bé fa que sigui més fàcilment tractable per sistemes polielectrò-



nics; així doncs es pot dir que VB es un cas especial de GVB. EL millorament introduït resideix en el fet que la funció d'ona que és de la forma de (II.3.3), els orbitals que intervenen ja no són els atòmics o híbrids, sinó que són els obtinguts mitjançant l'ús de la tècnica del camp autocoherent, és a dir, el GVB és el camp autocoherent generalitzat de la funció VB. D'aquesta manera els orbitals es troben deslocalitzats per tota la molècula, contràriament al que passa a VB<sup>10</sup>. No és, per això sorprenent, dir que la funció GVB no és més que la tradicional combinació de les funcions iòniques i covalentes, tal com s'expressava a l'equació (II.3.1). Per tant, es pot afirmar que Goddard introdueix el caràcter iònic partint de la simple funció d'ona que descriu un parell electrònic.

La funció GVB per un birradical, en la seva forma més simple en l'estat singlet fonamental, que és el que ens interessa i tenint en compte la part de spí seria:

$$\psi_{\text{GVB}} = (2 + 2S_{\text{AB}}^2)^{-1/2} [\mu_{\text{A}}(1)\nu_{\text{B}}(2) + \nu_{\text{B}}(1)\mu_{\text{A}}(2)] 2^{-1/2} [\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)] \quad (\text{II.3.5})$$

on  $\mu_{\text{A}}$ ,  $\nu_{\text{B}}$  són orbitals moleculars.

Recordant que el nostre propòsit era obtenir una funció d'ona

que dins del mètode dels orbitals moleculars ens descriu el més possible un birradical, i ja que hem trobat una funció que d'una forma molt compactada ens descriu, intentarem ara demostrar d'una manera molt senzilla<sup>20,21</sup> que l'expressió (II.3.5) és idèntica a un multiconfiguracional autocoherent MCSCF de dues configuracions TCSCF<sup>26</sup>. Les funcions MCSCF són les funcions més generals del mètode dels orbitals moleculars, desenvolupat per Mulliken, i per això aquestes funcions poden descriure en principi qualsevol estructura electrònica, tenint sempre en compte les limitacions de la tècnica variacional.

Per portar a terme aquesta demostració farem ús de la transformació a orbitals naturals<sup>22</sup>.

En primer lloc considerem la següent transformació:

$$\mu_A = (a^2 + b^2)^{-1/2} (a \varphi_A + b \varphi_B) \quad (\text{II.3.6.a}) \quad A?$$

$$\nu_B = (a^2 + b^2)^{-1/2} (a \varphi_A - b \varphi_B) \quad (\text{II.3.6.b}) \quad B?$$

on els orbitals  $\varphi_A$  i  $\varphi_B$  són ortonormals, és a dir:

$$\langle \varphi_A | \varphi_B \rangle = \delta_{AB} \quad (\text{II.3.7})$$

mentres que pels orbitals  $\mu_A$  i  $\nu_B$  s'acompleix que:

$$\langle \mu_A | \mu_B \rangle = 1, \langle r_B | r_B \rangle = 1, S_{AB} = (a^2 - b^2) / (a^2 + b^2) \quad (\text{II.3.8})$$

Si posem les expressions (II.3.6) dins de (II.3.5) ens queda que:

$$\psi_{\text{GVB}} = (a^4 + b^4)^{-1/2} [a^2 \varphi_A(1) \varphi_A(2) - b^2 \varphi_B(1) \varphi_B(2)] 2^{-1/2} [\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)] \quad (\text{II.3.9})$$

Reagrupant els termes de la següent manera:

$$C_A = (a^4 + b^4)^{-1/2} a^2$$

$$C_B = (a^4 + b^4)^{-1/2} b^2$$

l'expressió (II.3.9) queda:

$$\psi_{\text{MCSCF}} = C_A | \varphi_A \bar{\varphi}_A \rangle + C_B | \varphi_B \bar{\varphi}_B \rangle \quad (\text{II.3.10})$$

que és l'expressió de la funció d'ona multiconfiguracional auto-coherent MCSCF amb dues configuracions, connectant així la "millor" funció VB amb la funció MCSCF.

Concloem doncs, que la millor funció d'ona, des del punt de vista d'orbitals moleculars, que serveix per descriure un birra-

dical o una zona d'una hipersuperfície que involucri la seva presència, es la MCSCF amb dues configuracions, les quals una respecte a l'altra difereixen amb una biexcitació aparellada d'electrons. En això, de tot el que resta aquest treball ens basarem, si no es diu el contrari, amb una funció del tipus (II.3.10).

Les funcions MCSCF presenten, grans avantatges davant altres tipus de funcions, per exemple, davant d'una interacció de configuracions, i que es correcte usar-la per descriure birradicals. Aquesta té l'inconvenient de no ser totalment variacional, mentre que les MCSCF sí, ja que s'optimitzen variacionalment, tant els coeficients  $\{C_i\}$  com el conjunt de les funcions orbitàliques  $\{\varphi_i\}$ , és a dir, els coeficients  $\{C_{\mu i}\}$  de la seva expansió.

El fet de que les funcions MCSCF siguin completament variacionals porta molts avantatges si són, com és el present treball, aplicades a l'estudi d'una hipersuperfície de potencial. Això és degut al fet que els mètodes de càlcul numèric més potents, per trobar punts estacionaris d'una hipersuperfície de potencial, i que ens pot servir per descriure una reacció, necessita el càlcul de gradients. Ja que hi ha una forta relació entre eficàcia del mètode numèric i l'exactitud de les derivades de la funció, aquestes haurien de ser calculades el més exactament possible. Si la funció d'ona és variacional, com ho és la MCSCF, aleshores

el càlcul exacte del gradient és relativament senzill si ho comparem amb el càlcul analític dels gradients d'una funció no variacional. Es evident que també serà més fàcil d'obtenir les derivades segones en un MCSCF que en una funció no variacional.

Tot això ens justifica l'esforç d'implementar un mètode que calculi l'energia electrònica molecular fent ús d'una funció d'ona multiconfiguracional autocoherent, i en especial si l'usem per a calcular qüestions relacionades amb la reactivitat química, ja que aleshores és necessari i de forma molt extensiva, calcular el gradient i el Hessià de l'energia electrònica molecular.<sup>24,25</sup>

#### II.4 Classificació dels birradicals segons la funció d'ona.

Ara que ja hem vist com s'ha de descriure un birradical, en especial en el seu estat singlet fonamental, intentarem fer una classificació segons la funció d'ona que els descriu. Aquesta classificació està basada en la que van suggerir Salem i Rowland<sup>2</sup> i per poder-la exposar breument, considerarem que un birradical tant ho és en el seu estat singlet fonamental, excitat o en l'estat triplet.

Salem i Rowland classifiquen els birradicals en funció de la simetria molecular, i d'aquesta manera els reagrupa en tres grups. Al primer grup l'anomena homosimètric, en el qual els dos orbitals atòmics  $\phi_A$  i  $\phi_B$ , que descriuen el parell d'electrons desaparellats segons el model VB, estan relacionats per algun element de la simetria molecular. En aquest grup les funcions orbitals moleculars normalitzades són:

$$\psi_+ = (2 + 2S_{AB})^{-1/2} (\phi_A + \phi_B) \quad (\text{II.4.1.a}) \equiv \psi_A ?$$

$$\psi_- = (2 + 2S_{AB})^{-1/2} (\phi_A - \phi_B) \quad (\text{II.4.1.b}) \equiv \psi_B ?$$

que a partir d'ells podem construir les tres configuracions següents:

$$\psi_+^2, \psi_-^2, \psi_+ \psi_- \quad (\text{II.4.2.})$$

La configuració  $\psi_+^2$  descriu bastant bé l'estat fonamental singlet. Tot i així té una contaminació iònica que fa que no sigui suficientment acceptable. Per aquesta raó, se la combina amb la configuració  $\psi_-^2$ , que és de la mateixa simetria. La funció d'ona resultant de la combinació seria:

$$^1\psi = \sin\beta \cdot \psi_+^2 + \cos\beta \cdot \psi_-^2 \quad (\text{II.4.3})$$

on  $\beta$  varia de 0 a  $\pi$ .

Al resoldre per la tècnica variacional l'equació (II.4.3), obtindriem dos valors de  $\beta$ . Per un valor de  $\beta$ , que estés comprès entre  $\pi/2$  i  $\pi$ , la funció  $^1\psi$  ens descriu un estat singlet covalent amb un petit caràcter iònic, mentre que per un valor de  $\beta$  comprès entre 0 i  $\pi/2$ , aquesta funció ens descriu un estat singlet iònic amb una petita contribució covalent.

L'altra configuració  $\psi_+ \psi_-$  és apropiada per descriure els estats singlet purament iònic,  $^1\psi_+ \psi_-$ , i l'estat triplet  $^3\psi_+ \psi_-$ . D'aquesta manera Salem i Rowland conclouen que el diagrama d'energia de nivells d'estats pel grup homosimètric, té la següent forma general:

$$\begin{aligned} (*) \quad \sin\beta > 0 \quad \cos\beta < 0 & \quad \psi = a\psi_+^2 - b\psi_-^2 \\ (**) \quad \sin\beta > 0 \quad \cos\beta > 0 & \quad \psi = a\psi_+^2 + b\psi_-^2 \end{aligned}$$

|   |   |                  |   |
|---|---|------------------|---|
| E | ↑ | $1\psi_+$        | (iònic + petita contribució covalent, singlet)  |
|   |   | $1\psi_+ \psi_-$ | (iònic, singlet)                                |
|   |   | $3\psi_+ \psi_-$ | (covalent, triplet)                             |
|   |   | $1\psi_-$        | (covalent + petita contribució iònica, singlet) |

Als estats iònics també s'els coneix amb el nom d'estats "zwitteriònics". Com exemples d'aquest grup tenim l'etilè torsionat  $90^\circ$ , el trimetilè cara-cara, etc.

El segon grup se l'anomena heterosimètric, en el qual els dos orbitals atòmics  $\phi_A$  i  $\phi_B$  que ens descriuen els electrons desaparellats pertanyen a dues representacions irreduïbles diferents del grup puntual de simetria a què pertany la molècula. D'aquí es desprèn que  $\phi_A$  i  $\phi_B$  es poden usar directament per construir les configuracions, ja que la seva combinació per formar l'orbital molecular  $\psi$  dona directament  $\phi_A$  i  $\phi_B$ . Així les configuracions de partida són:

$$\phi_A^2, \phi_B^2, \phi_A \phi_B \quad (\text{II.4.4})$$

En aquest cas les configuracions  $\phi_A^2$  i  $\phi_B^2$  es combinen d'una forma idèntica a l'expressada en (II.4.3), és a dir:

$$1\psi = \sin\beta \cdot \phi_A^2 + \cos\beta \cdot \phi_B^2 \quad (\text{II.4.5})$$



però aquí la solució negativa ens descriu un estat singlet iònic, mentres que la configuració  $\phi_A\phi_B$  ens descriu un estat singlet covalent, podent-se veure que aquests dos resultats són oposats als obtinguts pel cas homosimètric. Un esquema dels nivells energètics per aquest grup tindria la següent forma:

|                  |                     |
|------------------|---------------------|
| $^1\psi_+$       | (iònic, singlet)    |
| $^1\psi_-$       | (iònic, singlet)    |
| $^1\phi_A\phi_B$ | (covalent, singlet) |
| $^3\phi_A\phi_B$ | (covalent, triplet) |

for que sale  
un orden  
distinta al  
de p 59?

Com exemples d'aquest grup, tenim el metilè, ciclepropenilidè, ciclepentanilidè, trimetilè cara-costat, etc.

El tercer grup i últim, en que Salem i Rowland clasifiquen els birradicals, és l'anomenat grup no simètric. Dins d'aquest grup hi ha totes les molècules birradicalàries que pertanyen al grup puntual de simetria  $C_1$ .

Evidentment aquest cas s'assembla molt al grup homosimètric, ja que els dos orbitals atòmics  $\phi_A$  i  $\phi_B$  que ens descriuen els electrons desaparellats, pertanyen a l'única representació irreduïble que hi ha i per aixó caldria esperar que qualsevol estat singlet es pogués descriure d'una forma idèntica a la del cas homosimètric. Però s'observa que en un birradical no simètric hi

ha un creuament entre les configuracions  $\psi_+^2$ ,  $\psi_-^2$  i la  $\psi_+ \psi_-$ . Això implica que per descriure l'estat singlet de la forma més correcta possible, hi han d'intervenir les tres configuracions, és a dir:

$$^1\psi = C_1\{\psi_+^2\} + C_2\{\psi_-^2\} + C_3\{\psi_+ \psi_-\} \quad (\text{II.4.6})$$

Com que en el present treball es pren per birradical a l'espècie d'elctrons desaparellats en el seu estat singlet fonamental i com s'ha dit a l'anterior secció la funció d'ona que usem per descriure'ls és la TCSCF sembla, segons l'anterior classificació, que l'únic problema sorgirà quan intentem descriure un birradical del grup no simètric, doncs en els dos casos restants aquest estat es pot descriure perfectament amb dues configuracions. Però cal recordar que el treball de Salem i Rowland es basa amb una interacció de configuracions i que el que fem amb la funció d'ona TCSCF es fer  $C_3=0$  i reemplaçar-ho per l'optimització conjunta dels orbitals i dels dos coeficients de la interacció de configuracions. D'aquesta manera fent ús del TCSCF no es perd cap flexibilitat i és apta en principi per descriure qualsevol espècie birradicalària<sup>27</sup>. Queda així justificat l'ús de la funció TCSCF per aquest treball.

Perquè adquirir la saviesa val més que  
adquirir argent i més que no pas l'or,  
guanyar-la.

Pr., 3, 14

### III METODOLOGIA.

Una vegada exposades en l'anterior capítol les finalitats d'aquest treball, descriurem aquí els mètodes emprats i tot el que està relacionat amb ells. No hem de perdre de vista que el nostre objectiu és descriure hipersuperfícies de potencial d'unes determinades reaccions químiques i per això el primer problema que se'ns presenta és com calcular l'energia potencial dins del context de l'aproximació Born-Oppenheimer<sup>28</sup>, fent ús de la funció d'ona MCSCF, que és la que usarem en el present estudi, tal com s'ha justificat en el darrer apartat. Després, també lligat amb la problemàtica de les hipersuperfícies de potencial, es presentaran i discutiran els mètodes de càlcul de gradients respecte els paràmetres nuclears d'una energia obtinguda multiconfiguracionalment. Finalment es farà una breu disquisició sobre la forma d'obtenir les derivades segones d'aquesta energia potencial en funció també dels paràmetres nuclears; o dit amb altres paraules, dels elements del Hessià.

### III.1 El càlcul de l'energia.

#### III.1.A El camp autocoherent. La funció d'ona MCSCF.

Pocs són els sistemes químics moleculars en què la seva equació de valors i vectors propis de l'energia, dins de l'aproximació Born-Oppenheimer<sup>28</sup> i d'Hamiltonià no relativista, s'han pogut resoldre exactament:

$$H \Psi = \xi \Psi \quad (\text{III.1.1})$$

Per a resoldre-la es fa ús generalment de la tècnica variacional, que d'una forma molt general consisteix en utilitzar una funció d'ona de prova  $\psi$ , subjecte a unes restriccions tal que un canvi infinitesimal d'aquesta:

$$\psi = \psi + \delta \psi \quad (\text{III.1.2})$$

ens assegura que el valor esperat  $\xi(\psi)$  del hamiltonià  $\hat{H}$  és un punt estacionari, o dit d'altra forma, que la variació de primer ordre de  $\xi$  és zero:

$$\delta \xi = 0$$

on

$$\delta \xi = \langle \delta \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{H} | \delta \Psi \rangle = 0 \quad (\text{III.1.3})$$

El problema que se'ns presenta, si fem ús de la tècnica variacional, està en l'elecció de la funció d'ona de prova. Les condicions que ha de complir qualsevol funció d'ona, per tal que descrigui adequadament la molècula objecte d'estudi,<sup>29</sup> es poden resumir de la següent manera:

- 1º) La funció d'ona s'ha de transformar segons una representació irreduïble del grup puntual de simetria de la molècula.
- 2º) Ha d'ésser funció pròpia dels operadors  $\hat{S}^2$  i  $\hat{S}_z$ .
- 3º) La funció ha d'ésser antisimètrica respecte el bescanvi de les coordenades de dos electrons.

Suposarem d'ara endavant que la funció d'ona escollida és real. Una funció d'ona que compleix tots els requeriments anteriors és de la següent forma:

$$|\Psi\rangle = \sum |\phi_i\rangle C_i = \sum \pi_j [a_j^+]^{\text{Or}(i)} |\text{buit}\rangle C_i \quad (\text{III.1.4})$$

on  $|\phi_i\rangle$  són determinants de Slater d'orbitals moleculars, expressats en la part dreta de (III.1.4) segons el formulisme de la

segona quantització, essent  $\{a_j^+\}$  els operadors de creació i  $\{O_r(i)\}$  són els corresponents números d'ocupació per cada configuració  $i$ .

El valor esperat del hamiltonià  $\hat{H}$  per la funció d'ona (III.1.4) és<sup>20</sup>:

$$E = \sum_{ij} (\omega_{ij} \langle \varphi_i | h | \varphi_j \rangle + \sum_{kl} (\alpha^{kl}_{ij} \langle \varphi_i \varphi_j | \varphi_k \varphi_l \rangle - \beta^{kl}_{ij} \langle \varphi_i \varphi_k | \varphi_j \varphi_l \rangle)) \quad (\text{III.1.5})$$

on els sumatoris corren sobre els orbitals moleculars ocupats  $i$  i  $\omega_{ij}$ ,  $\alpha^{kl}_{ij}$ ,  $\beta^{kl}_{ij}$  són constans que depenen dels coeficients de les configuracions  $\{C_i\}$  de l'expressió (III.1.4).

Levy i Berthier<sup>30</sup> demostren que a l'aplicar la tècnica variacional, a l'expressió (III.1.5), s'obté que la variació d'  $E$  en primer ordre té en aquest cas la següent forma:

$$\delta E = 2 \sum_{i \rightarrow j} x_{ij} \langle \Psi(i \rightarrow j) | \hat{H} | \Psi \rangle \quad (\text{III.1.6})$$

on  $x_{ij}$  és un paràmetre variacional real. La condició de punt estacionari implica que s'ha de complir:

$$\langle \Psi(i \rightarrow j) | \hat{H} | \Psi \rangle = 0 \quad (\text{III.1.7})$$

o posat en termes de segona quantització:

$$\langle \Psi | (a_i^+ a_j - a_j^+ a_i) \hat{H} | \Psi \rangle = 0 \quad (\text{III.1.8})$$

El resultat expressat en les equacions (III.1.7) o (III.1.8) és comunment conegut amb el nom de teorema de Brillouin Generalitzat. Una funció d'ona del tipus expressada en (III.1.4) que compleixi el teorema de Brillouin i tingui més d'una configuració se l'anomena funció d'ona multiconfiguracional i la tècnica variacional aplicada en aquest cas concret rep el nom de tècnica del camp autocoherent, conegut també amb les sigles SCF (de l'anglès Self Consistent Field). La tècnica del camp autocoherent va ser proposada inicialment per Hartree i col.<sup>31</sup> els anys trenta i actualment s'ha revifat l'interès per aquesta aproximació de tal manera que s'ha desenvolupat molt la teoria del camp autocoherent multiconfiguracional MCSCF.

Tal com s'ha indicat a l'apartat II.3, la funció que ens interessa és del tipus MCSCF, o millor dit, un cas particular d'aquesta. Aleshores el problema que ara se'ns presenta, és el de trobar la funció expressada en (III.1.4) que satisfaci la condició del teorema de Brillouin Generalitzat, per tal de poder calcular el seu valor esperat de l'energia, simplement aplicant l'equació (III.1.5).



Degut al gran interès que hi ha hagut per la tècnica MCSCF, molts han estat els mètodes proposats, si bé uns han estat més satisfactoris, des d'un punt de vista pràctic, que altres.

Presentarem ara una revisió dels mètodes que hi ha a la bibliografia, per resoldre el problema de les equacions del camp autocoherent, amb una breu crítica sobre cadascun d'ells. Aquesta revisió no pretén ser total ni exhaustiva. A la fi un d'ells serà el que escollirem, per emprar-lo en el nostre treball.

### III.1.B Diferents mètodes per solucionar les equacions del camp autocoherent.

Es pot dir que la recerca de nous mètodes per solucionar d'una manera satisfactòria el camp autocoherent MCSCF, ha anat molt relacionat amb el problema de resoldre el camp autocoherent per funcions d'ona d'una sola configuració amb orbitals moleculars semiocupats, conegut pel nom de configuració amb capes obertes. Per això no és d'estranyar trobar treballs que intentin solucionar simultàniament els dos problemes<sup>32</sup>.

La dificultat principal del MCSCF resideix en el fet que l'energia per a aquestes funcions no és invariànt respecte a rotacions ortoqonals entre els orbitals ocupats. Aquesta és la gran diferència entre el camp autocoherent monoconfiguracional capes tancades, conegut pel nom de mètode de Hartree-Fock, i els altres casos, inclòs el monoconfiguracional capes obertes i d'aquí el fet que a l'intentar resoldre els dos problemes s'hagi fet d'una forma molt paral·lela.

La simplicitat que presenta el cas monoconfiguracional capes tancades, va permetre d'obrir una via per intentar trobar un mètode de resolució general del camp autocoherent. Aquesta via nosaltres l'anomenarem mètode de l'equació de Hartree-Fock generalitzada.

La idea principal resideix en què a l'aplicar el mètode variacional a l'equació (III.1.5) pel cas d'una sola configuració capes tancades s'obté una equació del tipus de valors i vectors propis:

$$F|\varphi_i\rangle = \varepsilon_i |\varphi_i\rangle \quad \forall i \quad (\text{III.1.9})$$

on  $\{\varphi_i\}$  és el conjunt d'orbitals moleculars doblement ocupats i  $\{\varepsilon_i\}$  són els multiplicadors de Lagrange emprats per guardar l'ortonormalitat dels mencionats orbitals moleculars i  $F$  és l'operador de Fock que depèn de  $\varphi_i$ , la qual cosa obliga a resoldre l'equació (III.1.9) d'una forma iterativa.

Aquesta relativa simplicitat es perd completament quan es tracta del cas més general possible, ja que aleshores s'obté el següent conjunt d'equacions:

$$\sum_j F_{ij} |\varphi_j\rangle = \varepsilon_i |\varphi_i\rangle \quad \forall i \quad (\text{III.1.10.a})$$

$$i \in 0$$

$$\sum_j \langle \varphi_j | F_{ji} = \varepsilon_j \langle \varphi_j | \quad \forall i \quad (\text{III.1.10.b})$$

on  $\{\varepsilon_{ij}\}$  és el conjunt de multiplicadors de Lagrange i  $\{F_{ij}\}$

són els operadors de Fock, els quals són hermítics i depenen dels orbitals moleculars i dels coeficients dels determinants de Slater de la funció d'ona.

Obviament, les equacions (III.1.10) presenten una dificultat addicional respecte a l'equació (III.1.9); l'existència de multiplicadors de Lagrange no diagonals. Aquests s'eliminen fàcilment, amb una transformació unitària en el cas de tractar-se d'una funció d'ona capes tancades monoconfiguracional, però no és així si es tracta d'una funció d'ona monoconfiguracional capes obertes o multiconfiguracional. Per tornar a recuperar la simplicitat de l'equació (III.1.9), Roothaan i col.<sup>34,35</sup> van crear l'anomenat operador d'acoblament, el qual redueix en certs casos les equacions (III.1.10) a una única equació de pseudovalors propis, és a dir:

$$R|\varphi_i\rangle = \varepsilon_i|\varphi_i\rangle \quad \forall i \quad (\text{III.1.11})$$

El primer operador d'aquest tipus, proposat pel mateix Roothaan, presentava varies deficiències, com la de no poder-se estendre a més d'una capa oberta. Birss i Fraga<sup>36</sup> van generalitzar l'operador d'acoblament de Roothaan encara que seguia presentant altres deficiències, entre elles la que donava una descomposició espectral virtual nul·la degenerada, deficiència posteriorment solucionada per Huzinaga<sup>37</sup>. Dins el context MCSCF els

operadors d'acoblament van ser també proposats i utilitzats per primera vegada per Das i Wahl<sup>38,39</sup> i Veillard i Clementi<sup>40</sup>.

Huzinaga<sup>37</sup> fa notar, que hi ha dues dificultats a tenir en compte a l'utilitzar els operadors d'acoblament anteriorment mencionats. La primera és deguda a l'obtenció d'un espai espectral virtual nul i degenerat, la qual es resol utilitzant els operadors de projecció, que fixen els subconjunts ocupats i virtuals, però no cadascun dels seus respectius orbitals. La segona arbitrarietat és deguda a què per a obtenir les equacions (III.1.10) ens hem basat en la utilització del mètode dels multiplicadors de Lagrange aplicat a l'expressió de l'energia (III.1.5), és a dir:

$$L = E - \sum_{ij} \epsilon_{ij} (\langle \varphi_i | \varphi_j \rangle - \delta_{ij}) \quad (\text{III.1.12})$$

Si suposem que  $n$  és el nombre del conjunt d'orbitals moleculars emprats, i tenim en compte que la matriu del solapament  $\langle \varphi_i | \varphi_j \rangle$  és simètrica, aleshores tenim  $n^2$  de desconeguts multiplicadors de Lagrange amb  $n(n+1)/2$  equacions de restricció; és a dir, més incògnites que equacions. Com a conseqüència d'això, segons el conjunt inicial d'orbitals moleculars emprats, obtindrem diferents resultats. Per tal de resoldre aquesta dificultat, cal tenir en compte que les equacions (III.1.10) no són equivalents;

i perquè es compleixi l'endomorfisme (III.1.10) simultàniament, tant en l'espai dels orbitals moleculars ocupats com en el seu dual, és condició necessària i suficient que els multiplicadors de Lagrange siguin hermitics (o simètrics si són reals), és a dir:

$$\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ji}^* \quad \forall i, j \quad (\text{III.1.13})$$

Així doncs, a l'aplicar la tècnica variacional a l'equació (III.1.12), també s'ha de tenir en compte l'equació (III.1.13) i d'aquesta manera s'obté:

$$\sum_j F_{ij} |\varphi_j\rangle = \sum_j \varepsilon_{ij} |\varphi_j\rangle \quad \forall i \in O \quad (\text{III.1.14.a})$$

$$\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ji}^* \quad \forall i, j \in O \quad (\text{III.1.14.b})$$

que són les equacions d'Euler-Lagrange o simplement equacions d'Euler.

Evidentment, aquesta propietat hermitica dels multiplicadors de Lagrange, ha de ser introduïda dins de l'operador d'acoblament; un operador d'aquest tipus rep el nom d'operador d'acoblament generalitzat. Huzinaga<sup>37</sup> va ser el primer en proposar un operador d'acoblament generalitzat que inclou la propietat hermitica dels esmentats operadors. Però per introduir-la es veu en

la necessitat d'emprar uns paràmetres reals. L'única deficiència que presente l'operador d'Huzinaga és que aquest no és globalment hermitic, doncs no imposa aquesta condició en els darrers paràmetres reals.

Per veure quina estructura té l'operador d'acoblament generalitzat, ens basarem amb els resultats del teorema de Brillouin Generalitzat, anteriorment exposat. Els orbitals moleculars òptims han de satisfer el teorema de Brillouin, equació (III.1.7); aleshores fent ús d'aquesta equació i emprant-la sols pel cas de monoexcitacions a orbitals de l'espai virtual tenim:

$$\langle \Psi (i \rightarrow j) | \hat{H} | \Psi \rangle = 2 \langle \varphi_j | \sum_j F_{ij} | \varphi_i \rangle = 0 \quad \forall i, j \in O \quad \forall j' \in V$$

(III.1.15.a)

El mateix resultat obtindríem si multipliquem l'equació (III.1.14.a) per un orbital d'aquest espai virtual. Si apliquem aquesta mateixa equació (III.1.7) amb monoexcitacions entre orbitals ocupats tenim:

$$\langle \Psi (i \rightarrow j) | \hat{H} | \Psi \rangle = 2 \sum_k (\langle \varphi_j | F_{ik} | \varphi_k \rangle - \langle \varphi_k | F_{kj} | \varphi_i \rangle = 2(\epsilon_{ij} - \epsilon_{ji}^*) = 0$$

$\forall i, j \in O$  (III.1.15.b)

Conseqüentment les equacions (III.1.14.a) i (III.1.14.b) equivalen a la condició de Brillouin (III.1.15.a) i (III.1.15.b), indicant-nos que la propietat hermitica dels multiplicadors de Lagrange és una condició variacional necessaria, fet demostrat per Hirao i Nakatsuji<sup>41,42</sup>. La conclusió d'aquests resultats és la que ja havia indicat Huzinaga<sup>37</sup>, que l'operador d'acoblament generalitzat ha de contenir la propietat de l'hermiticitat dels multiplicadors de Lagrange, ja que si no és així, no seria variacionalment correcta.

Atesa l'estructura de les equacions (III.1.15), que no són més que el teorema de Brillouin posat en funció dels operadors de Fock, l'operador d'acoblament s'expressa com a suma de dos operadors. Un que conté el resultat de (III.1.15.a) i és l'anomenat part de gradient nul  $R_G$ , i un altre que conté (III.1.15.b) conegut pel nom de part de condició hermitica del multiplicadors de Lagrange  $R_H$ . Es a dir:

$$R_{GCO} = R_G + R_H \quad (III.1.16)$$

La forma dels operadors  $R_G$  i  $R_H$  ha estat deduïda per Hirao i Nakatsuji<sup>41,42</sup> i Carbó i col.<sup>43,44</sup>.

L'expressió més general d'aquests operadors és<sup>32</sup>:



$$R_G = 1/2[\sum_i \alpha_i \sum_j (\pi_i F_{ij} P_{ji} + P_{ij} F_{ji} \pi_i) + \sum_i \sum_j (P_{ii} F_{ij} P_{jj} + P_{jj} F_{ji} P_{ii}) + P_V \sum_i (\sum_j (F_{ij} + F_{ji})) P_{jj}] \quad (III.1.17)$$

on  $\{\alpha_i\}$  són uns paràmetres reals arbitraris, i

$$P_{ji} = |\varphi_j\rangle\langle\varphi_i| \quad (III.1.18)$$

$$P_V = \sum_{v \in V} |\varphi_v\rangle\langle\varphi_v| \quad (III.1.19)$$

són projectors i

$$\pi_i = P_{ii} + P_V \quad (III.1.20)$$

La part hermitica és:

$$R_H = \sum_p \sum_q \sigma_{pq} \sum_j (P_{pp} F_{qj} P_{jj} - P_{pj} F_{jp} P_{qq}) \quad (III.1.21)$$

on  $\{\sigma_{pq}\}$  són elements d'una matriu antihermitica.

La utilització de l'operador (III.1.16) en el cas MCSCF, implica que la resolució de les equacions es faci en dues etapes que es repeteixen succesivament fins a arribar a la convergència.

Aquestes etapes són:

a) Solució de l'equació de pseudovalors propis:

$$R_{GCO} | \varphi_i \rangle = \eta_i | \varphi_i \rangle \quad \forall i \quad (\text{III.1.11})$$

per obtenir uns orbitals moleculars.

b) Determinació dels nous coeficients d'interacció de configuracions mitjançant la diagonalització de la matriu I.C.,  $\langle \phi_i | \hat{H} | \phi_j \rangle$ .

La utilització d'aquest algorisme ha demostrat que generalment es presenten grans dificultats de convergència, tal com ja va indicar Hinze<sup>45</sup>. Això és degut a que  $R_{GCO}$  ens porta a equacions que són d'un alt grau respecte els orbitals moleculars, mentre que l'operador de Fock normal, exposat a l'equació (III.1.9) dona lloc a equacions de tercer grau. A més de l'anterior dificultat, Hirao i Nakatsuji<sup>41,42</sup> van demostrar que els operadors d'acoblament no es poden definir d'una forma unívoca, sinó que depenen d'uns paràmetres arbitraris, els quals poden influir d'una manera molt important en la velocitat de convergència. Amb la finalitat d'aconseguir la convergència emprant operadors d'acoblament, Carbó i col.<sup>32</sup> han proposat la tècnica del desplaçament de nivell (Level Shift), basada en la manipulació de l'espai propi de les solucions del camp autocoherent. Aquest operador de desplaçament es defineix així:

$$V = \sum_S \beta_S \sum_{i \in S} |\varphi_i\rangle \langle \varphi_i| \quad (\text{III.1.22})$$

on  $\{\beta_S\}$  són uns números reals arbitraris, diferents per cada capa; i d'aquesta manera l'operador d'acoblament (III.1.16) s'escriu:

$$R = R_{\text{GCO}} + V \quad (\text{III.1.23})$$

i la corresponent equació de pseudovalors propis serà:

$$R |\varphi_i\rangle = (\eta_i + \beta_I) |\varphi_i\rangle \quad \forall i \in I \quad (\text{III.1.24})$$

Tot i així, la convergència no s'aconsegueix en la majoria dels casos. En una secció posterior s'esposaran resultats amb aquest tipus d'operador.

Un segon grup de mètodes per resoldre el camp autocoherent, són els que es basen simplement en l'ús exclusiu del teorema de Brillouin generalitzat. Aquest grup l'anomenarem de "steepest descent" o del gradient<sup>49</sup>, ja que està molt relacionat amb els algorismes matemàtics de minimització de funcions que fan ús de la informació que ens donen els respectius gradients. El mètode més antic basat en aquestes idees es degut a McWeeny,<sup>46-49</sup> i va ésser aplicat inicialment en casos monoconfiguracionals capes

obertes. Per minimitzar l'energia, McWeeny no optimitza directament els coeficients de les expansions dels orbitals moleculars, sino uns paràmetres que son els elements d'una matriu unitària; és a dir:

$$\Phi' = \Phi U \quad (\text{III.1.25})$$

on  $\Phi$  és la matriu dels orbitals moleculars inicials,  $\Phi'$  la dels orbitals moleculars després de la transformació i  $U$  la matriu unitària. Al mateix temps la matriu unitària  $U$  es pren de la següent manera:

$$U = I + V \quad (\text{III.1.26})$$

Atès que  $U$  és unitària en primer ordre, la matriu  $V$  és antihermítica. La matriu  $V$  és una funció d'un paràmetre real  $\rho$ , i per tant, la variació de l'energia electrònica en primer ordre  $\delta E$ , resulta ser funció d'ell. L'algorisme doncs, consisteix a trobar el valor de  $\rho$  que ens decremanti l'energia i anul.li  $\delta E$ , o dit d'una altra forma, satisfaci el teorema de Brillouin. Ja que la matriu  $U$  és unitària fins a primer ordre, significa que es per l'ortonormalitat dels orbitals moleculars. Per això, aquest algorisme requereix reortonormalitzar els orbitals moleculars a cada etapa.

La innovació més important que aporta el mètode de McWeeny i

que ha estat posteriorment utilitzat, és el fet que es cerqui una transformació unitària sobre els orbitals moleculars o transformació ortogonal si aquests són reals que donin als orbitals òptims. Això té una avantatge important, que consisteix en què si el conjunt d'orbitals moleculars inicials són ortogonals, aleshores els orbitals moleculars transformats també ho són i no es necessiten els multiplicadors de Lagrange. Aquest fet comporta una gran simplificació i millora respecte els mètodes basats en les equacions d'Hartree-Fock generalitzades. D'aquí prové l'extens ús de l'aplicació de les transformacions unitàries per a resoldre els problemes del camp autocoherent. Sobre aquest punt se'n parlarà més extensament en una posterior secció.

Altres mètodes basats també en l'ús del gradient o de "steepest descent" són deguts a Seger i Pople<sup>71</sup>, Levy i Berthier<sup>50</sup> amb posteriors modificacions degudes a Ruedenberg i Rafenetti<sup>51,52</sup> i d'Hinze<sup>45,53</sup> entre d'altres. El mètode de Levy i Berthier es basa simplement en la informació que ens dóna el teorema de Brillouin, és a dir, una vegada obtinguts els orbitals òptims, fer una interacció de configuracions entre les configuracions fonamental i monoexcitades, exigeix que els elements no diagonals de la matriu I.C. han de ser zero. Això significa que qualsevol conjunt d'orbitals moleculars inicials que no ho compleixi, s'han d'anar transformant d'alguna manera fins que satis-

faci aquest requeriment.

El procediment es pot esquematitzar de la següent manera:

a) Es comença amb un conjunt d'orbitals moleculars  $\{\phi_i\}$ , amb els quals es construeix el conjunt de les configuracions  $\{\phi_i\}$ , que una vegada resolta l'equació secular de la interacció de configuracions ens proporciona els coeficients de les configuracions.

b) Es construeix una altra I.C. en que sols hi intervenen la funció formada per la configuració fonamental  $\phi_0$  i les funcions  $\Psi(i \rightarrow j)$ , formades per les combinacions lineals de les configuracions monoexcitades, és a dir:

$$\Psi_{CI} = \Psi_0 + \sum_{i \rightarrow j} Y_{ij} \phi_0(i \rightarrow j) \quad (\text{III.1.27})$$

on  $Y_{ij}$  serien uns paràmetres implícits. Tenint present que l'expressió (III.1.6) es pot prendre com una diferencial exacte de l'energia, aleshores els coeficients dels paràmetres  $x_{ij}$  serien<sup>30</sup>:

$$\delta E_0 / \delta Y_{ij} = \langle \Psi(i \rightarrow j) | \hat{H} | \Psi \rangle \quad (\text{III.1.28})$$

i la condició de punt estacionari requereix que el valor de l'equació (III.1.28) s'anul·li. Això significa aplicar de nou una altra equació secular per la funció (III.1.27) obtenint així

el conjunt de coeficients  $y_{ij}$ .

c) Amb aquest conjunt  $y_{ij}$  s'obté el nou conjunt d'orbitals moleculars fent ús de la següent transformació:

$$\varphi'_i = \varphi_i + \sum_{j=i} y_{ij} \varphi_{ij} \quad (\text{III.1.29})$$

on les  $y_{ij}$  són elements d'una matriu antihermítica, és a dir, que la transformació que apliquem a (III.1.29) és de la forma de (III.1.26).

d) Ja que l'equació (III.1.29) es una transformació de primer ordre per ser antihermítica, això implica fer una reortonormalització, de forma idèntica al que passava amb el mètode de McWeeny. Amb els nous orbitals moleculars  $\varphi'_i$  es torna a començar a l'etapa a) i així fins a arribar a la convergència.

Evidentment aquest algorisme depèn altament del valor dels coeficients  $y_{ij}$ , que a vegades són molt petits, i com a conseqüència d'això la convergència és molt lenta. Per resoldre aquesta dificultat Ruedenberg<sup>51</sup> introdueix en l'etapa a) la substitució dels orbitals moleculars  $\{\varphi_i\}$  per un conjunt d'orbitals moleculars naturals  $\{\varphi_i^N\}$ <sup>22</sup>, la qual cosa incrementa la velocitat de convergència.

Hi ha autors<sup>61</sup> que classifiquen l'algorisme de Levy i Berthier dins dels mètodes de Newton-Raphson en lloc dels mètodes de

gradient. Nosaltres l'hem posat dins aquest últim grup ja que durant tot el procés d'optimització no hi ha manera de controlar que la recerca del punt estacionari vagi en la direcció d'un mínim.

El mètode d'Hinze,<sup>45,53</sup> consisteix en aplicar una transformació unitària que sols afecti a una determinada parella d'orbitals. Aquesta matriu es construeix de manera que sigui la matriu unitat excepte per quatre elements en què els seus valors són:

$$\begin{aligned}
 u_{ij} &= u_{jj} = \cos \alpha \\
 u_{ij} &= -u_{ji} = \sin \alpha
 \end{aligned}
 \tag{III.1.30}$$

L'angle  $\alpha$  es busca de manera que pel parell d'orbitals moleculars  $i, j$  satisfacin l'equació (III.1.7). Aquest procediment es va repetint per totes les parelles d'orbitals moleculars, fins que no hi hagi cap parella que dongui un angle important per anul·lar (III.1.7). La transformació global sobre els orbitals moleculars serà del següent tipus:

$$U = \pi_{i>j} u_{ij}
 \tag{III.1.31}$$

El procés anteriorment descrit és molt semblant a la diagonalització de Jacobi d'una matriu. D'aquí el nom pel que també és



conegut aquest procediment.

En la nostra opinió, l'avantatge de les rotacions de Jacobi respecte els algorismes de McWeeny o Levy anteriorment exposats, resideix en el fet que aquests utilitzen transformacions unitàries que són aproximades fins a primer ordre, mentre que la d'Hinze és una transformació unitària completa, estalviant així en tot moment, la reortonormalització dels orbitals moleculars.

En general els algorismes que pertanyen al grup del "steepest descent" presenten una millora sobre els del grup de les equacions generalitzades de Fock, en el sentit que no presenten problemes de convergència.

Les limitacions d'aquests algorismes resideixen en el fet que hi ha un truncament dels termes a partir de primer ordre en el desenvolupament de l'equació de l'energia electrònica en funció dels orbitals moleculars; això implica dir, llevat els mètodes que comproven que en cada etapa disminueixi el valor de la funció energia, no hi ha cap certesa en poder afirmar que el punt estacionari aconseguit sigui un mínim de la hipersuperfície energètica respecte els coeficients orbitàlics. La conseqüència d'això és molt important com ja va indicar i demostrar Cížek i Paldus<sup>54-56</sup>, doncs si per una solució donada Hartree-Fock, o dit d'una forma més general, una solució del camp autocoherent  $\Psi_0$ , el punt estacionari a que s'ha arribat no és un mínim, això significa que hi

ha una altra solució  $\Psi'$  d'energia  $E(\Psi')$  més baixa que  $E(\Psi_0)$ . Aquest fenomen té importants conseqüències, tal com es veurà a l'aplicar el camp autocoherent per estudiar reactivitat i estructura molecular.

El tercer grup de mètodes per resoldre el camp autocoherent són els anomenats mètodes d'optimització directa de l'energia. En general es basa en la utilització d'una expansió de Taylor de l'expressió de l'energia electrònica (III.1.5) quedant-se en termes fins a segon ordre. Hi ha dues variants o formes diferents d'aplicar l'expansió de Taylor fins a segon ordre en funció de com es calcula el Hessià. La primera és calcular-lo analíticament, procediment conegut amb el nom de Newton-Raphson i la segona és calcular-lo d'una forma aproximada i de manera que sigui sempre definit positiu, procediment conegut amb el nom de Davidon-Fletcher-Powell<sup>57</sup> si bé hi ha variants introduïdes per altres autors. Aquest últim presenta l'avantatge respecte el de Newton-Raphson en que el Hessià és sempre definit positiu, la qual cosa garanteix el poder trobar un mínim i evita el problema d'inversió de matrius.

L'expansió de Taylor truncada fins a segon ordre implica utilitzar una fórmula de recurrència, per que no és correcte l'ordre de truncament quan la hipersuperfície no és del tipus paraboloides. Aquesta fórmula de recurrència és:

$$q_{i+1} = q_i - \alpha \cdot H^{-1}_i g_i \quad (\text{III.1.32})$$

on  $q_i$  són variables independents, i  $g_i$  i  $H_i$  és el vector gradient i la matriu del Hessià en l'estadi "i" respectivament. Els mètodes que utilitzen l'expressió (III.1.32) són coneguts amb el nom de mètodes de mètrica variable, els quals són també utilitzats per trobar mínims en les hipersuperfícies de potencial de les variables paràmetres nuclears. Tant Dacre i col.<sup>58,59</sup> com Levy<sup>60</sup> han utilitzat tècniques de mètrica variable per obtenir les solucions del camp auto coherent.

Dins del mateix context d'optimitzar directament l'energia fins un segon ordre en l'expansió de Taylor hi ha els mètodes que utilitzen transformacions unitàries, ja introduïdes al parlar del grup de mètodes basats en les tècniques de gradient o de descens per etapes.

Per il·lustrar aquesta tècnica sense pèrdua de generalitat, suposarem una transformació ortogonal, que actúa sobre dos orbitals moleculars reals ortonormalitzats, és a dir:

$$\begin{aligned} \varphi'_i &= (1 - \alpha^2_{ij})^{1/2} \varphi_i + \alpha_{ij} \varphi_j \\ \varphi'_j &= -\alpha_{ij} \varphi_i + (1 - \alpha^2_{ij})^{1/2} \varphi_j \end{aligned} \quad (\text{III.1.33})$$

Si ara fem una expansió en sèrie de Taylor, de l'energia en funció de  $\alpha_{ij}$  al voltant de  $\alpha_{ij} = 0$  tenim:

$$E(\alpha_{ij}) = E(0) + \delta E / \delta \alpha_{ij} |_{\alpha_{ij}=0} \cdot \alpha_{ij} + 1/2 \cdot \delta^2 E / \delta \alpha_{ij}^2 |_{\alpha_{ij}=0} \cdot \alpha_{ij}^2 + \dots$$

(III.1.34)

i ja que:

$$(1 - \alpha_{ij}^2)^{1/2} = 1 - 1/2 \alpha_{ij}^2 - 1/8 \alpha_{ij}^4 \dots \quad (-1 < \alpha_{ij} < 1) \quad \text{(III.1.35)}$$

si substituïm les expressions (III.1.33) a l'expressió (III.1.5) i derivem respecte a  $\alpha_{ij}$  tenint en compte (III.1.35) obtindrem:

$$\delta E / \delta \alpha_{ij} = 2 \sum_p (\langle \varphi_j | F_{ip} | \varphi_p \rangle - \langle \varphi_p | F_{jp} | \varphi_i \rangle) \quad \forall i, j \quad \text{(III.1.36)}$$

Com es pot veure coincideix amb l'expressió (III.1.15), és a dir, el teorema de Brillouin Generalitzat<sup>45</sup>; per això aquest terme a la convergència ha de ser zero.

Amb aquesta demostració es veu d'una forma més clara el funcionament i les limitacions del mètode d'Hinze exposat anteriorment.

La condició de punt estacionari per a una expansió fins a segon ordre de l'energia tal com (III.1.34) és la següent:

$$\delta E / \delta \alpha_{ij} + \delta^2 E / \delta \alpha_{ij}^2 \cdot \alpha_{ij} = 0 \quad \forall i, j \quad (\text{III.1.37})$$

La convergència s'obté quan havent aplicat l'equació (III.1.37) per cadascuna de les parelles d'orbitals moleculars obtenim un  $\delta E / \delta \alpha_{ij} = 0$ .

Aquest procediment ha estat generalitzat amb orbitals complexos fent ús de la segona quantització per Dalgaard i Jørgensen<sup>61</sup>, definint un operador hermitic  $\hat{\Lambda}$  en què els elements  $\Lambda_{rs}$  de la seva matriu hermítica associada  $\Lambda$  tenen la següent forma:

$$\Lambda_{rs} = \eta_{rs} + i \cdot \gamma_{rs} \quad (\text{III.1.38})$$

on  $r, s$  són índexs d'orbitals moleculars. L'expressió de l'energia fins un segon ordre en funció de  $\Lambda$  és:

$$E(\Lambda) = E(0) + (\eta, \gamma) \begin{pmatrix} V \\ W \end{pmatrix} + 1/2 (\eta, \gamma) \begin{pmatrix} A & C \\ C^t & B \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \eta \\ \gamma \end{pmatrix} \quad (\text{III.1.39})$$

on  $\eta$  i  $\gamma$  són les matrius en què els seus elements són  $\eta_{rs}$  i  $\gamma_{rs}$ , i les hipermatris:

$$\begin{pmatrix} V \\ W \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \delta E / \delta \eta \\ \delta E / \delta \gamma \end{pmatrix} \quad (\text{III.1.40})$$

$$\begin{pmatrix} A & C \\ C^t & B \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \delta^2 E / \delta \eta^2 & \delta^2 E / \delta \eta \delta \gamma \\ \delta^2 E / \delta \gamma \delta \eta & \delta^2 E / \delta \gamma^2 \end{pmatrix}$$

(III.1.41)

Si apliquem la condició de punt estacionari a (III.1.39) tenim:

$$\begin{pmatrix} V \\ W \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} A & C \\ C^t & B \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \eta \\ \gamma \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

(III.1.42)

Cas de tractar-se solament d'orbitals reals (III.1.42) queda:

$$W + B \cdot \gamma = 0 \quad (III.1.43)$$

on un element d'aquesta igualtat seria l'exposat a (III.1.37).

En posteriors treballs, Jørgensen i col.<sup>61-65</sup> i Werner i Meyer<sup>67,68</sup>, han usat extensivament aquestes idees aplicant-les al cas concret del MCSCF i per resoldre-les fan us d'algorismes tals com Newton-Raphson, Fletcher, Fletcher-Levenberg-Marquardt, etc.

Un tractament molt similar a aquest ha estat proposat per

Goddard i col.<sup>20,66</sup>, però en aquest cas la transformació unitària és del tipus de l'expressió (III.1.26) on la matriu  $V$  és també antihermítica. Això implica que l'ortogonalitat dels orbitals moleculars es conserva solament fins un primer ordre, la qual cosa obliga a fer una reortogonalització dels orbitals. Goddard ho resol fent ús d'un Gram-Schmidt aproximat fins a segon ordre<sup>20</sup>.

Per últim i dins del grup de mètodes de l'optimització directa de l'energia esmentarem el mètode proposat per Carbó i col.<sup>69,70</sup>. Si bé en parlarem extensament en una posterior secció, en termes generals podem dir que està basat en el mètode d'Hinze de les rotacions de Jacobi amb la diferència que en lloc d'aplicar-ho a l'expressió del teorema de Brillouin ho aplica directament a l'expressió de l'energia (III.1.5), buscant per cada rotació  $2 \times 2$  l'angle pel qual el decrement de l'energia es màxim. D'aquesta manera es garanteix que a la convergència el punt trobat de la hipersuperfície sigui un mínim.

Una de les característiques generals d'aquest darrer grup de mètodes és que garanteixen que el punt estacionari trobat és un mínim, ja que en general fan ús del Hessià, amb la qual cosa es pot saber si la recerca va en direcció d'un mínim. Això significa que aquests algorismes eviten les inestabilitats de la funció d'ona solució del camp autocoherent, degudes a la possible obtenció de solucions estacionàries que no són vertaders mínims.

D'aquí que nosaltres hem escollit un d'aquests algorismes, per a realitzar en aquest treball els càlculs MCSCF.

Una altra característica d'aquests mètodes és que l'ordre de convergència es dos, mentre que en el cas dels mètodes del grup de gradient l'ordre de convergència ú. Això fa que aquests tinguin una velocitat de convergència molt més gran. Per altra banda, es pot demostrar<sup>65</sup> que, en general, aquests mètodes són de convergència garantida.



### III.1.C Un mètode multiconfiguracional amb estructura monoconfiguracional, el PEMCSCF.

Abans de discutir el mètode de les rotacions de Jacobi, que és l'algorisme que nosaltres utilitzarem en tot aquest treball per minimitzar l'energia electrònica, introduïrem un cas particular de funció d'ona multiconfiguracional, coneguda amb el nom de funció multiconfiguracional autocoherent d'excitacions aparellades, o bé per les sigles PEMCSCF (de l'anglès Paired Excitation Multiconfigurational SCF), proposada inicialment per Veillard i Clementi<sup>40,72</sup>.

Per PEMCSCF s'entén al procediment multiconfiguracional en el qual per una funció d'ona electrònica amb una arbitrària multiplicitat d'espín, cada terme de la combinació linial de la funció és obtingut per substitució d'un orbital molecular doblement ocupat per un virtual en una funció determinantal de referència<sup>32,73</sup>.

L'ús del PEMSCF en aquest treball es justifica per les següents raons; en primer lloc simplifica l'expressió de l'energia i això fa que els algorismes exposats en la secció anterior siguin més senzills i fàcils d'utilitzar, i menys costosos quant

al temps de càlcul es refereix. En segon lloc i tenint en compte que el nostre objectiu és l'estudi de reaccions en presència d'intermedis birradicalaris, els quals es poden descriure amb una funció multiconfiguracional de dues configuracions, tal com s'ha discutit en l'apartat II.3 i en la que una configuració és diexcitada respecte la fonamental, això significa que la funció II.3.10 no és més que un cas particular de funció PEMCSCF.

Deduirem ara i d'una forma bastant breu, l'expressió de l'energia associada a una funció PEMCSCF en el seu cas més general possible. Ens basarem en el formulisme presentat per Carbó i col.<sup>32,73</sup>. Suposem una funció de qualsevol estat, formada per combinació linial de funcions determinantal:

$$|\psi\rangle = \sum_K C_K |\phi_K\rangle = \sum_K C_K |\dots \varphi_p \bar{\varphi}_p \dots\rangle \quad (\text{III.1.44})$$

de forma que estigui normalitzada, és a dir:

$$\sum_K C_K^2 = 1 \quad (\text{III.1.45})$$

Els determinants de Slater que intervenen en (III.1.44), difereixen entre ells en diexcitacions aparellades i cap d'entre dos d'aquests determinants difereixen en menys d'una parella de spin orbitals. Aleshores l'expressió de l'energia per la funció (III.1.44) seria:

$$E = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \sum_{K,L} C_K C_L \langle \phi_K | \hat{H} | \phi_L \rangle = \sum_K C_K^2 \langle \phi_K | \hat{H} | \phi_K \rangle + \sum_{K,L (K \neq L)} \langle \phi_K | \hat{H} | \phi_L \rangle$$

(III.1.46)

Si apliquem les regles de Slater als elements no diagonals de l'expressió (III.1.46) tenint en compte les condicions anteriors obtindrem:

$$\langle \phi_K | \hat{H} | \phi_L \rangle = (k1|k1) = K_{k1} \quad (III.1.47)$$

on  $\phi_K$  i  $\phi_L$  són dos determinants que difereixen entre ells en una diexcitació aparellada entre l'orbital molecular  $\phi_k$  que pertany al determinant K i l'orbital molecular  $\phi_1$  del determinant L; a més cap d'aquests orbitals són elements del conjunt d'orbitals comuns dels determinants K i L.

En el cas en que la funció (III.1.44) sigui la més general possible, és a dir, que hi ha orbitals moleculars doblement ocupats que no intervenen en les diexcitacions i que seran els elements de la capa tancada C, uns altres estan monoocupats sense poder intervenir en cap diexcitació, formant part de la capa oberta O, i altres que intervenen en les diexcitacions aparellades, essent aquests membres de la capa anomenada P, els elements diagonals de l'expressió (III.1.46) tindran la següent

forma:

$$\begin{aligned}
 \langle \phi_K | \hat{H} | \phi_K \rangle = & 2 \sum_{p \in C} h_{pp} + \sum_{p \in C} \sum_{q \in C} (2J_{pq} - K_{pq}) + \sum_{k \in O} v_k h_{kk} + \sum_{k \in O} \sum_{l \in O} (\alpha_{kl} J_{kl} - \\
 & \beta_{kl} K_{kl}) + 2 \sum_{r \in P_k} h_{rr} + \sum_{r \in P_k} \sum_{s \in P_k} (2J_{rs} - K_{rs}) + \sum_{p \in C} \sum_{k \in O} v_k (2J_{pk} - \\
 & K_{pk}) + 2 \sum_{p \in C} \sum_{r \in P_k} (2J_{pr} - K_{pr}) + \sum_{k \in O} \sum_{r \in P_k} (2J_{kr} - K_{kr}) \quad (III.1.48)
 \end{aligned}$$

On  $\{v_k\}$ ,  $\{\alpha_{kl}\}$  i  $\{\beta_{kl}\}$  són el conjunt de paràmetres d'estat i  $P_k$  és el conjunt on pertany el parell d'orbitals de la configuració  $\phi_k$  que han estat reemplaçats. Si els resultats obtinguts en les expressions (III.1.47) i (III.1.48) els substituïm a (III.1.46), després d'haver fet algunes manipulacions s'obté:

$$E = \sum_t (N_t h_{tt} + \sum_u (A_{tu} J_{tu} - B_{tu} K_{tu})) \quad (III.1.49)$$

Aquesta és l'expressió general de l'energia per a qualsevol funció PEMCSCF.

Si l'expressió (III.1.5), que era el cas més general possible, l'haguéssim obtingut pel cas d'una funció amb una sola configuració es veu que en aquest cas té la mateixa forma que l'expressió (III.1.49). Per aquesta raó es diu que la funció PEMCSCF és un multiconfiguracional amb estructura monoconfiguracional.

Els paràmetres d'estat de (III.1.49) es donen a la taula

TAULA III.1

|          | C | O                     | P                                  |
|----------|---|-----------------------|------------------------------------|
| $N_t$    | 2 | v                     | $\omega$                           |
| $A_{tu}$ |   |                       |                                    |
| C        | 2 | v                     |                                    |
| O        |   | $\alpha$              | $\frac{1}{2} \cdot v \cdot \omega$ |
| P        |   | $\beta$               | a                                  |
| $B_{tu}$ |   |                       |                                    |
| C        | 1 | $\frac{1}{2} \cdot v$ | $\frac{1}{2} \cdot \omega$         |
| O        |   | $\beta$               | $\frac{1}{4} \cdot v \cdot \omega$ |
| P        |   |                       | b                                  |

TAULA III.2

|          | C | $P_1$           | O                                 | $P_2$                             |
|----------|---|-----------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| $N_t$    | 2 | $2 \cdot C_1^2$ | v                                 | $2 \cdot C_2^2$                   |
| $A_{tu}$ |   |                 |                                   |                                   |
| C        | 2 | $2 \cdot C_1^2$ | v                                 | $2 \cdot C_2^2$                   |
| $P_1$    |   | $C_1^2$         | $v \cdot C_1^2$                   | 0                                 |
| O        |   |                 | $\alpha$                          | $v \cdot C_2^2$                   |
| $P_2$    |   |                 |                                   | $C_2^2$                           |
| $B_{tu}$ |   |                 |                                   |                                   |
| C        | 1 | $C_1^2$         | $\frac{1}{2} \cdot v$             | $C_2^2$                           |
| $P_1$    |   | 0               | $\frac{1}{2} \cdot v \cdot C_1^2$ | $-C_1 \cdot C_2$                  |
| O        |   |                 | $\beta$                           | $\frac{1}{2} \cdot v \cdot C_2^2$ |
| $P_2$    |   |                 |                                   | 0                                 |

(III.1).

A la taula (III.1) els paràmetres  $\{v_t\}$ ,  $\{\alpha_{tu}\}$  i  $\{\beta_{tu}\}$  són els paràmetres que depenen de la funció estat, mentres que la resta de paràmetres d'estat els donen les següents expressions:

$$\omega_t = 2 \sum_K \delta(t \in \phi_K) C_K^2 \quad (III.1.50)$$

$$a_{tu} = 2 \sum_K \delta(t, u \in \phi_K) C_K^2 \quad (III.1.51)$$

$$b_{tu} = \sum_K \delta(t, u \in \phi_K) C_K^2 - \sum_{K, L (K=L)} \delta(n-1 = \#(\phi_K \phi_L)) \delta(t \in \phi_K; u \in \phi_L; t, u \notin (\phi_K \cap \phi_L)) C_K C_L \quad (III.1.52)$$

on  $S_k$  és el conjunt d'índexs dels orbitals moleculars que formen part de la configuració  $\phi_k$ ,  $\delta$  és l'anomenada delta lògica de Kronecker i  $\#(\text{conjunt})$  indica el nombre cardinal del conjunt en qüestió.

De les anteriors expressions (III.1.50-III.1.52), ens interessa solament les de la funció PEMSCF amb dues configuracions en què cadascuna d'elles hi aporta un sol orbital molecular, el qual intervé segons les regles de les funcions diexcitades. En aquest cas hem de tenir en compte que el conjunt de les parelles d'índexs dels orbitals moleculars reemplaçats estarà format per

dos subconjunts, és a dir:  $P = \{P_1, P_2\}$ . Els corresponents paràmetres d'estat són a la taula (III.2).

Cal indicar que a la taula (III.2)  $C_1$  i  $C_2$  són els coeficients corresponents a la interacció de configuracions  $2 \times 2$ .

En el cas particular que el conjunt de les capes obertes és buit,  $O = \emptyset$ , la funció PEMSCF rep el nom de multiconfiguracional capes tancades, en cas contrari és una funció multiconfiguracional capes obertes.

### III.1.D El mètode de les transformacions ortogonals de Jacobi.

Un cop vist el tipus de funció d'ona que es farà servir, descriurem la manera d'obtenir els orbitals que la formen. Al comentar en la secció III.1.B, els diferents mètodes per obtenir la solució del camp autocoherent, ja es va dir que l'algorisme de les rotacions de Jacobi no és més que un mètode basat en l'optimització directa de l'energia. Evidenment, nosaltres l'emprarem sobre l'expressió de l'energia exposada en l'equació (III.1.49) de l'anterior secció.

Històricament, els primers treballs que apliquen les transformacions ortogonals de Jacobi per solucionar el camp autocoherent son deguts a Rossi<sup>74-76</sup>. Posteriorment han estat desenvolupades per Carbó i col.<sup>69,70</sup> donant-les-hi una estructura més compactada a l'algorisme.

La primera idea bàsica d'aquest mètode consisteix en la construcció òptima d'una matriu ortogonal  $U$ , d'elements  $\{u_{ij}\}$ , la qual a l'actuar sobre els orbitals moleculars  $\{\varphi_i^0\}$  ens els transforma segons la relació:

$$\varphi_i = \sum_{ij} u_{ij} \varphi_j^0 \quad (\text{III.1.53})$$

en un altre conjunt  $\{\varphi_i\}$  que són millorats, en el sentit que



l'energia és més baixa que l'associada al conjunt inicial. Una propietat important de l'anterior transformació és que conserva totalment l'ortogonalitat dels orbitals.

Si els orbitals moleculars s'expressen com una combinació lineal d'orbitals atòmics, l'equació (III.1.53) és pot posar en la forma matricial:

$$C_f = C_0 U \quad (\text{III.1.54})$$

on les matrius  $C_0$  i  $C_f$  contenen els coeficients de l'expansió d'orbitals atòmics, abans i després de la transformació ortogonal respectivament.

Com que  $C$  és una hipermatriu formada per les matrius corresponents als coeficients dels orbitals moleculars de cada una de les capes en què està format el sistema, es pot demostrar<sup>37</sup> que les transformacions entre coeficients d'orbitals moleculars de la mateixa capa deixen invariant l'energia electrònica. Això implica que les submatrius de la diagonal de la hipermatriu  $U$  són matrius unitat. Aquest resultat és important pel fet que ens estalvia un gran nombre de transformacions a l'hora de realitzar el càlcul, ja que no aportarien cap millora a l'energia electrònica.

La segona idea bàsica d'aquest algorisme consisteix a utilit-

zar com a transformació ortogonal les anomenades transformacions de Jacobi. Des d'un punt de vista pràctic les rotacions de Jacobi estan definides per dos paràmetres "a i b", que han de complir la relació  $a^2 + b^2 = 1$ , és a dir, aquests paràmetres tenen l'estructura de sinus i cosinus. Per això es poden utilitzar les següents igualtats;  $a = \cos \theta$  i  $b = \sin \theta$ . La transformació de Jacobi expressada matricialment seria:

$$\begin{pmatrix} \varphi_i(\theta) \\ \varphi_j(\theta) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \theta & -\sin \theta \\ \sin \theta & \cos \theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varphi_i^0(\theta') \\ \varphi_j^0(\theta') \end{pmatrix} \quad (\text{III.1.55})$$

El parell d'orbitals moleculars  $\{\varphi_i^0, \varphi_j^0\}$  que intervenen en aquesta transformació reben el nom de parell d'orbitals moleculars efectius. Evidentment, per tal que aquesta rotació sigui efectiva, tal com s'ha dit abans, els dos orbitals moleculars han de pertànyer a diferents capes i han de ser de la mateixa espècie de simetria.

Una vegada efectuades totes les rotacions efectives possibles entre els orbitals moleculars, procés conegut amb el nom d'escombrada completa, la nova funció d'ona electrònica i la seva energia associada es podran escriure com:

$$\psi' = \psi'(\theta_1, \dots, \theta_n, \Psi) \quad (\text{III.1.56})$$

$$E = E (\theta_1, \dots, \theta_n, \Psi) \quad (\text{III.1.57})$$

On  $\Psi$  i  $\Psi'$  són les funcions d'ona construïdes amb el conjunt d'orbitals moleculars  $\{ \varphi_i^0 \}$  i  $\{ \varphi_i \}$  respectivament. El nombre  $n$  de les expressions (III.1.56) i (III.1.57) és el màxim nombre de rotacions efectives. Aquest es pot calcular fent ús de la següent fórmula:

$$n = \sum_s \sum_{i > j} n_{i,s} n_{j,s} \quad (\text{III.1.58})$$

en la que  $n_{j,s}$  és el nombre d'orbitals moleculars de simetria  $S$  i que són de la capa  $j$ .

Amb la finalitat de donar una expressió de la variació de l'energia electrònica en funció dels elements d'una transformació de Jacobi que ha actuat sobre una parella d'orbitals moleculars, expressarem aquests, no en funció de l'angle de rotació sinó en funció del seu sinus i cosinus, fent ús del formulisme proposat per Carbó<sup>69</sup>.

La representació matricial (III.1.55), també és pot escriure així:

$$\varphi_i = c \varphi_i^0 - s \varphi_j^0 \quad (\text{III.1.59.a})$$

$$\varphi_j = s \varphi_i^0 + c \varphi_j^0 \quad (\text{III.1.59.b})$$

on  $c = \cos \theta$  i  $s = \sin \theta$ . Com ja s'ha dit, ens basarem en l'expressió de l'energia (III.1.49) de la secció anterior per fer tot el desenvolupament matemàtic.

L'equació (III.1.49) de la secció anterior també és pot partir amb dos termes, un monoelectrònic  $E_M$  i un bielectrònic  $E_B$  és a dir:

$$E^0 = E_M^0 + E_B^0 \quad (\text{III.1.60})$$

en la que:

$$E_M^0 = \sum_t n_t h_{tt}^0 \quad (\text{III.1.61})$$

i

$$E_B^0 = \sum_{tu} (a_{tu} J_{tu}^0 - b_{tu} K_{tu}^0) \quad (\text{III.1.62})$$

Si el parell d'orbitals moleculars actius són els d'índex  $i, j$ , aleshores aplicant (III.1.59) sobre (III.1.61) i (III.1.62) tenim:

$$\Delta E_M = E_M - E_M^0 = (n_i - n_j) (s^2 (h_{jj}^0 - h_{ii}^0) - 2cs h_{ij}^0) \quad (\text{III.1.63})$$

per la part monoelèctronica, i per la part bielectrònica:

$$\begin{aligned} \Delta E_B = E_B - E_B^0 = & 2 \sum_{t=i,j} \{ (a_{ti} - a_{tj}) [s^2 (J_{tj}^0 - J_{ti}^0) - 2sc (tt|ij)^0] + (b_{ti} - \\ & b_{tj}) [s^2 (K_{tj}^0 - K_{ti}^0) - 2sc (ti|tj)^0] + 2(a_{ij} - b_{ij}) \{ s^2 c^2 (J_{ii}^0 - 4K_{ij}^0 - \\ & 2J_{ij}^0 + J_{ij}^0) + 2sc (c^2 - s^2) [(ii|ij)^0 - (ij|jj)^0] \} + (a_{ii} - b_{ii}) \{ s^4 (J_{jj}^0 - \\ & J_{ii}^0) + 2s^2 c^2 (J_{ij}^0 - J_{ii}^0 + 2K_{ij}^0) - 4sc [c^2 (ii|ij)^0 + s^2 (ij|il)^0] \} + (a_{jj} - \\ & b_{jj}) \{ s^4 (J_{ii}^0 - J_{jj}^0) + 2s^2 c^2 (J_{ij}^0 - J_{jj}^0 + 2K_{ij}^0) + 4cs [c^2 (ij|jj)^0 + \\ & s^2 (ii|ij)^0] \} \end{aligned} \quad (\text{III.1.64})$$

El supraíndex de totes les integrals que hi ha a (III.1.63) i (III.1.64) ens indica que es calculen amb els orbitals moleculars inicials. Degut a això, d'ara endavant s'ometeran els supraíndexs de les integrals donant per entès que totes es calculen sempre amb els orbitals moleculars inicials.

Sumant les expressions (III.1.63) i (III.1.64) es podrà obtenir la variació total de l'energia com a conseqüència d'haver efectuat una rotació de Jacobi sobre els orbitals moleculars

d'índexs  $i, j$ . La fórmula d'aquesta variació, fent ús de l'operador de Fock, és la següent:

$$\begin{aligned} \Delta E_{ij} = & s^4 [(A_{ij} - B_{ij}) (\langle i | J_i - (J_j + 2K_j) | i \rangle + \langle j | J_j - (J_i + 2K_i) | j \rangle)] \\ & + s^3 c [4(A_{ij} - B_{ij}) \langle i | J_i - J_j | j \rangle + s^2 [\langle i | (F_j - F_i) + (A_{ij} - 1/2 B_{ij}) K_j - \\ & 1/2 B_{ij} J_j | i \rangle + \langle j | (F_i - F_j) + (A_{ij} - 1/2 B_{ij}) K_i - 1/2 B_{ij} J_i | j \rangle] + \\ & sc [4 \langle i | F_j - F_i | i \rangle] \end{aligned} \quad (\text{III.1.65})$$

on els elements  $A_{ij}$  i  $B_{ij}$  son:

$$\begin{aligned} A_{ij} &= a_{ii} - 2 a_{ij} + a_{jj} \\ B_{ij} &= b_{ii} - 2 b_{ij} + b_{jj} \end{aligned} \quad (\text{III.1.66})$$

L'expressió (III.1.65) es pot escriure d'una forma molt resumida:

$$\Delta E_{ij} = s^4 E_4 + s^3 c E_3 + s^2 E_2 + sc E_1 \quad (\text{III.1.67})$$

on és obvi el valor de cada coeficient  $E_i$ , per  $i = 1, 4$ . Atès que

el cosinus és funció del sinus segons l'expressió  $c=(1-s^2)^{1/2}$ , això ens permet posar  $\Delta E_{ij}$  en funció del sinus. Cal destacar la importància del terme  $E_1$ , ja que no és més que la condició de Brillouin, pel cas que la funció d'ona és monoconfiguracional o del tipus PEMCSCF. Aleshores, ja que a la convergència s'ha de satisfer el teorema de Brillouin tal com es va discutir en la secció III.1.A, això significa que el terme  $E_1$  ha de ser zero quan s'haqi aconseguit l'autocoherència.

Des d'un punt de vista computacional, la part més laboriosa, de l'equació (III.1.67) resideix en el càlcul dels coeficients  $E_i$ , ja que aquests coeficients depenen de les integrals moleculars. Això significa que per cada rotació s'han de calcular totes, essent aquest el pas limitant de l'algorisme. El que s'haqi de calcular per cada rotació les integrals moleculars, no és un fet exclusiu de les rotacions de Jacobi, sinó que en general es inherent de tots els mètodes basats amb les transformacions unitàries d'orbitals moleculars. Com a alternativa nosaltres proposarem no fer rotacions directes sobre integrals moleculars sinó sobre les matrius densitat. Això implica fer ús de l'aproximació CLOA (combinació lineal d'orbitals atòmics) per desenvolupar els orbitals moleculars, idea suggerida per Mulliken i que aporta molts avantatges des del punt de vista de càlcul. Suposarem un conjunt base d'orbitals atòmics, designats amb lletres gregues  $\{ \chi_\mu \}$ , i els orbitals moleculars amb lletres lla-

tines, que s'expressen com:

$$\varphi_i = \sum_{\mu \in X} c_{\mu i} \chi_{\mu} \quad (\text{III.1.68})$$

aleshores dins la restricció monoconfiguracional o PEMCSCF tenim:

10) L'equació (III.1.49) de l'energia en funció de la base atòmica pren la següent forma:

$$E = \sum_Z (\sum_{\mu\nu} \omega_Z h_{\mu\nu} + \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} (P_Z)_{\mu\nu} [(A_Z)_{\lambda\sigma} (\mu\nu|\lambda\sigma) - (B_Z)_{\lambda\sigma} (\mu\lambda|\nu\sigma)]) \quad (\text{III.1.69})$$

on

$$h_{\mu\nu} = \int \chi_{\mu}^*(1) [-1/2 \nabla^2 + \sum_n V_n] \chi_{\nu}(1) d\tau_1 \quad (\text{III.1.70})$$

$$(\mu\nu|\lambda\sigma) = \int \chi_{\mu}^*(1) \chi_{\lambda}^*(2) 1/r_{12} \chi_{\nu}(1) \chi_{\sigma}(2) d\tau_1 d\tau_2 \quad (\text{III.1.71})$$

$$(P_L)_{\mu\nu} = \sum_{p \in L} c_{\mu p} c_{\nu p} \quad (\text{III.1.72})$$

$$(A_L)_{\mu\nu} = \sum_Z \alpha_{ZL} (P_Z)_{\mu\nu} \quad (\text{III.1.73})$$

$$(B_L)_{\mu\nu} = \sum_Z \beta_{ZL} (P_Z)_{\mu\nu} \quad (\text{III.1.74})$$



on les lletres llatines majúscules representen les capes i  $\omega_Z$ ,  $\alpha_{ZL}$  i  $\beta_{ZL}$  són els corresponents paràmetres d'estat.

20) La matriu densitat total en l'aproximació CLOA la dóna la següent expressió:

$$D = \sum_Z \omega_Z P_Z \quad (\text{III.1.75})$$

on els elements de la matriu  $P_Z$  els dóna la fórmula (III.1.72). La variació de la matriu  $D$  produïda per la rotació de Jacobi de dos orbitals moleculars ( $\varphi_i$ ,  $\varphi_j$ ) en que cada un pertany a la capa  $X$  i  $Y$  respectivament, és:

$$(\Delta D^{ij})_{\mu\nu} = (\omega_X - \omega_Y) (s^2 a_{\mu\nu} + s c b_{\mu\nu}) \quad (\text{III.1.76})$$

on  $a_{\mu\nu}$  i  $b_{\mu\nu}$  són elements de les matrius  $a$  i  $b$  respectivament, i en les que s'han omès els índexs  $i, j$  que indiquen els orbitals en rotació. Els seus elements es calculen segons:

$$a_{\mu\nu} = c^0_{\mu j} c^0_{\nu j} - c^0_{\mu i} c^0_{\nu i} \quad (\text{III.1.77.a})$$

$$b_{\mu\nu} = c^0_{\mu j} c^0_{\nu i} + c^0_{\nu i} c^0_{\mu j} \quad (\text{III.1.77.b})$$

el supraíndex indica que són els coeficients dels orbitals mole-

culars de  $\varphi_i$  i  $\varphi_j$  abans de produir-se la rotació; és a dir:

$$c_{\mu i} = c^0_{\mu i} \cdot c + c^0_{\mu j} \cdot s \quad (\text{III.1.78.a})$$

$$c_{\mu j} = c^0_{\mu j} \cdot c - c^0_{\mu i} \cdot s \quad (\text{III.1.78.b})$$

Quant a les variacions de les matrius  $P_L$ ,  $A_L$  i  $B_L$  donades per les expressions (III.1.72), (III.1.73) i (III.1.74) respectivament, són:

$$(P_X)_{\mu r} = s^2 a_{\mu r} + s c b_{\mu r} + (P^0_X)_{\mu r} \quad (\text{III.1.79.a})$$

$$(P_Y)_{\mu r} = -s^2 a_{\mu r} - s c b_{\mu r} + (P^0_Y)_{\mu r} \quad (\text{III.1.79.b})$$

el resta de matrius  $P_L$  on  $L \neq X, Y$  no queden alterades.

$$(A_Z)_{\mu r} = (\alpha_{ZX} - \alpha_{ZY}) (s^2 a_{\mu r} + s c b_{\mu r}) + (A^0_Z)_{\mu r} \quad (\text{III.1.80})$$

$$(B_Z)_{\mu r} = (\beta_{ZX} - \beta_{ZY}) (s^2 a_{\mu r} + s c b_{\mu r}) + (B^0_Z)_{\mu r} \quad (\text{III.1.81})$$

$\forall Z$

Amb totes aquestes expressions i especialment amb (III.1.76),

queda justificat perfectament el fet que si dos orbitals moleculars són de la mateixa capa, és a dir  $\omega_X = \omega_Y$  aleshores  $(\Delta D^{ij})_{\mu\nu} = 0$  segons (III.1.76). Això implica una variació nul·la de l'energia.

3º) Els coeficients  $E_i$  del polinomi (III.1.67) s'escriuen :

$$E_4 = \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} \{ [(\alpha_X - \alpha_Y) a_{\mu\nu} a_{\lambda\sigma} - (\alpha_X - \alpha_Y) b_{\mu\nu} b_{\lambda\sigma}] (\mu\nu|\lambda\sigma) - [(\beta_X - \beta_Y) a_{\mu\nu} a_{\lambda\sigma} - (\beta_X - \beta_Y) b_{\mu\nu} b_{\lambda\sigma}] (\mu\lambda|\nu\sigma) \} \quad (\text{III.1.82.a})$$

$$E_3 = \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} \{ [(\alpha_X - \alpha_Y) a_{\mu\nu} b_{\lambda\sigma} + (\alpha_X - \alpha_Y) b_{\mu\nu} a_{\lambda\sigma}] (\mu\nu|\lambda\sigma) - [(\beta_X - \beta_Y) a_{\mu\nu} b_{\lambda\sigma} + (\beta_X - \beta_Y) b_{\mu\nu} a_{\lambda\sigma}] (\mu\lambda|\nu\sigma) \} \quad (\text{III.1.82.b})$$

$$E_2 = \sum_{\mu\nu} (\omega_X - \omega_Y) a_{\mu\nu} h_{\mu\nu} + \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} \{ [a_{\mu\nu} ((A^0_X)_{\lambda\sigma} - (A^0_Y)_{\lambda\sigma}) + (\alpha_X - \alpha_Y) b_{\mu\nu} b_{\lambda\sigma} + \Sigma_C \alpha_C (P^0_C)_{\mu\nu} a_{\lambda\sigma}] (\mu\nu|\lambda\sigma) - [a_{\mu\nu} ((B^0_X)_{\lambda\sigma} - (B^0_Y)_{\lambda\sigma}) + (\beta_X - \beta_Y) b_{\mu\nu} b_{\lambda\sigma} + \Sigma_C \beta_C (P^0_C)_{\mu\nu} a_{\lambda\sigma}] (\mu\lambda|\nu\sigma) \} \quad (\text{III.1.82.c})$$

$$E_1 = \sum_{\mu\nu} (\omega_X - \omega_Y) b_{\mu\nu} h_{\mu\nu} + \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} \{ [b_{\mu\nu} ((A^0_X)_{\lambda\sigma} - (A^0_Y)_{\lambda\sigma}) + \Sigma_C \alpha_C (P^0_C)_{\mu\nu} b_{\lambda\sigma}] (\mu\nu|\lambda\sigma) - [b_{\mu\nu} ((B^0_X)_{\lambda\sigma} - (B^0_Y)_{\lambda\sigma}) + \Sigma_C \beta_C (P^0_C)_{\mu\nu} b_{\lambda\sigma}] (\mu\lambda|\nu\sigma) \}$$

(III.1.82.d)

on

$${}^{\alpha}C = {}^{\alpha}CX^{-\alpha}CY \quad (\text{III.1.83.a})$$

$${}^{\beta}C = {}^{\beta}CX^{-\beta}CY \quad (\text{III.1.83.b})$$

Donada doncs la forma de calcular els coeficients del polinomi (III.1.67), ara ens falta veure com calcular el sinus (s) pel qual és produeix un decrement màxim de l'energia, per una rotació donada. Degut a que la variació de l'energia és de quart ordre respecte el sinus i de primer ordre respecte el cosinus, això significa que s'ha d'emprar un procediment iteratiu per trobar el sinus òptim. És evident que el valor del sinus òptim estarà dins del interval tancat [-1,1].

L'algorisme que emprem per obtenir el sinus òptim està basat en el mètode de Newton-Raphson modificat. El procediment a seguir és el següent:

a) S'obté un sinus inicial  $s_0$  corresponent a la  $\Delta E_0$  de valor més baix, així com el gradient  $g_0$  i el Hessià  $h_0$ , a partir d'un escombrat entre els valors -1 i 1.

b) Amb la fórmula de recurrència del mètode de Newton-Raphson

modificat:

$$s_n = s_{n-1}^{-\alpha} \cdot (g_{n-1}/h_{n-1}) \quad n=1, \dots, N \quad (\text{III.1.84})$$

obtenim un nou sinus  $s_n$ . A (III.1.84)  $\alpha$  és un paràmetre que es busca de manera que la nova  $\Delta E_n$  sigui més petita que  $\Delta E_{n-1}$ .

c) El nou sinus trobat  $s_n$  permet calcular el nou gradient  $g_n$  i el nou Hessià  $h_n$ .

d) Si pel nou punt es compleix que:

$$g_n \leq \epsilon, \quad \Delta E_n \leq 0 \quad \text{i} \quad h_n > 0$$

que és la condició de mínim, aleshores acaba, i si no torna al pas b) fins a la convergència.

L'escombrat de l'apartat a) es fa per assegurar que el mínim trobat és el mínim absolut de la funció  $\Delta E$  en el domini  $[-1,1]$ .

El gradient  $g$  i el Hessià  $h$  es calculen analíticament fent ús de les següents expressions:

$$g = \delta \Delta E / \delta s = -c \{ (E_3 s^2 + E_1) t^2 - 2(2E_4 s^2 + E_2) t - (3E_3 s^2 + E_1) \} \quad (\text{III.1.85})$$

$$h = \delta^2 \Delta E / \delta s^2 = -(2E_1 + 3E_3 s^2) t + 2(E_2 + 6E_4 s^2) - s/c^3 (E_1 + s^2 E_3) + 6E_3 s c$$

$$(\text{III.1.86})$$

on  $t=s/c$ .

Una inspecció de les equacions (III.1.85) i (III.1.86) ens porta a les següents conclusions:

1º) Ja que a la convergència la matriu ortogonal de Jacobi ha de ser una matriu unitat, o el que és el mateix, que el sinus de cada parella d'orbitals moleculars actius ha de valdre zero, aleshores de l'equació (III.1.85) es dedueix que per ser  $q=0$  es compleix que  $E_1=0$ , fet ja mencionat anteriorment i relacionat amb el teorema de Brillouin.

2º) Com que a la convergència, el punt estacionari aconsegit ha de ser un mínim, el Hessià per cada parella d'orbitals moleculars actius ha de ser definit positiu,  $h > 0$ , i concretament es pot veure fent ús de l'equació (III.1.86) que  $h = 2 E_2 > 0$ .

Com a conseqüència del punt 2) podem dir que el terme  $E_2$  del polinomi de la variació de l'energia (III.1.67) sempre ha d'ésser definit positiu. Al final d'aquesta secció es discutiran breument les conseqüències d'aquest punt.

Una altra forma de poder estudiar les característiques del polinomi (III.1.67), és fent ús d'una aproximació d'aquest polinomi, és a dir:

$$\Delta E \approx s E_1 + s^2 E_2 \quad (\text{III.1.87})$$

que és una aproximació bastant correcta quan  $s \rightarrow 0$  i  $c \rightarrow 1$ .

La derivada respecte a  $s$  de (III.1.87) és:

$$g = \delta\Delta E/\delta s \approx E_1 + 2E_2s \quad (\text{III.1.88})$$

i la seva derivada segona és:

$$h = \delta^2\Delta E/\delta s^2 \approx 2E_2 \quad (\text{III.1.89})$$

Si imposem la condició de punt estacionari a (III.1.88) tenim que:

$$s \approx -E_1/(2E_2) \quad (\text{III.1.90})$$

el qual serà un mínim si  $2E_2 > 0$  segons (III.1.89) i de conformitat amb l'exposat anteriorment.

Substituint l'expressió (III.1.90) a (III.1.87) tindrem:

$$\Delta E \approx -E_1^2/(4E_2) \quad (\text{III.1.91})$$

Aquesta equació ens dóna una idea del comportament del polinomi (III.1.67), veient que sempre s'ha de complir  $\Delta E \leq 0$ .

Carbó i col.<sup>69</sup> proposen varis camins, dins del mètode de treball anteriorment discutit, per minimitzar l'energia i optimit-

zar els orbitals moleculars. Presentem aquí cada un d'ells i de forma molt resumida:

1) Rotacions simples.

Per un parell d'orbitals moleculars actius es calcula el seu sinus òptim, tal com s'ha explicat anteriorment. Una vegada obtingut aquest, el parell d'orbitals moleculars modificats es calculen segons l'equació (III.1.59).

Aquest procediment es va repetint per cada parella d'orbitals moleculars actius fins que de tots els sinus correponents a cada una d'aquestes parelles d'orbitals moleculars, el més gran amb valor absolut, és més petit que un valor determinat.

Dins el context de l'aproximació CLOA que és la que s'aplica en aquest treball, el procediment es pot esquematitzar així:

- a) Càlcul de les integrals atòmiques i dels vectors de prova, obtinguts generalment a partir d'un hamiltonià monoelèctric.
- b) Càlcul de les matrius  $P_L$ ,  $A_L$ ,  $B_L$  per cada capa L segons les equacions (III.1.72), (III.1.73) i (III.1.74) respectivament.
- c) Càlcul de l'energia elèctrica inicial  $E_0$ .

Bucle sobre els orbitals moleculars efectius  $\{i,j\}$ .

- d) Càlcul de les matrius a i b segons les equacions (III.1.77).
- e) Càlcul dels coeficients  $E_1$ ,  $E_2$ ,  $E_3$ ,  $E_4$  usant les equacions (III.1.82).
- f) Es calcula el sinus òptim s i el decrement de l'energia  $\Delta E$



fent ús de l'algorisme basat amb el procediment Newton-Raphson explicat anteriorment.

Si  $\Delta E > 0$  : fi.

g) Càlcul dels nous coeficients dels orbitals moleculars  $i, j$  usant les equacions (III.1.78), i de les rotacions de les matrius  $P_X, P_Y, A_L, B_L$  usant (III.1.79), (III.1.80), i (III.1.81) respectivament;  $X$  i  $Y$  són les capes a què pertanyen els orbitals moleculars  $i, j$ .

h) Càlcul de la nova energia  $E = E_0 + \Delta E$ , i guarda el valor absolut del sinus òptim, si aquest és més gran que tots els anteriors, per aquesta escombrada ( $|s_{\text{òptim major}}|$ ).

Fi del bucle  $\{i, j\}$ .

Si  $|s_{\text{òptim major}}| < \varepsilon$  : fi (convergència)

si no comença un altre cop el bucle dels orbitals moleculars  $\{i, j\}$ .

La possibilitat de realitzar el càlcul de l'energia òptima segons l'esquema anterior, és a dir fent ús de les rotacions sobre les matrius densitat en lloc de fer-ho sobre les integrals moleculars, ja havia estat suggerit com una possibilitat per Carbó i col.<sup>69</sup>, si bé mai no ho van posar a la pràctica, ja que creien que hauria de ser molt menys eficient. La nostra experiència, i tal com és veurà posteriorment, dins l'aproximació ZDO, ens ha confirmat que és millor fer rotacions de matrius densitat que d'integrals moleculars.

## 2) Rotacions acumulades.

Consisteix en realitzar pràcticament les rotacions simples, de forma idèntica a l'exposada anteriorment, però una vegada calculat el sinus òptim, en lloc de fer les rotacions de les integrals moleculars o de la matriu densitat, es va construïnt la matriu de rotació de Jacobi, és a dir:

$$U = \pi_{ij} u_{ij} \quad (\text{III.1.92})$$

Una vegada s'ha fet totes les rotacions entre els parells d'orbitals moleculars efectius, s'aplica l'equació (III.1.54) per tal d'obtenir els nous coeficients moleculars. Això es repeteix succesivament fins que la matriu  $U = I$ .

Com a cas particular de rotacions acumulades tenim les rotacions dobles on solament en cada etapa es calculen els sinus òptims de dues parelles d'orbitals moleculars efectius de forma independent. Després d'haver-se trobat el sinus òptim per cada una de les dues parelles, es produeixen les rotacions de les integrals moleculars o matriu densitat.

## 3) Acoblament entre rotacions succesives.

Consisteix a fer simultàniament dues rotacions de parelles d'orbitals moleculars tenint en compte els acoblaments produïts entre elles.

Carbó<sup>69</sup> conclou en el seu treball que, per sistemes moleculars, el camí més ràpid i eficient per tal d'optimitzar l'energia és la de les rotacions simples. Per aquesta raó es va agafar aquest camí, en la forma explicada anteriorment i no es va provar cap altra, dins del context de les rotacions de Jacobi fent ús de l'aproximació CLOA.

Com a consideració final podem dir que resulta avantatjós fer ús de les restriccions de simetria a efectes de fer el mètode més eficient des del punt de vista del temps de càlcul, tenint en compte que una parella d'orbitals moleculars és efectiva si pertanyen a capes diferents i a la vegada són de la mateixa espècie de simetria. D'ací es dedueix que per una parella d'orbitals moleculars de diferent simetria, no és necessari el càlcul del polinomi (III.1.67), la qual cosa reverteix en un estalvi de temps de computació. Aquest punt es pot entendre fàcilment si pensem que no hi ha necessitat d'imposar les condicions d'hermiticitat entre orbitals moleculars de diferent espècie de simetria, o dit d'una altra forma el terme  $E_1$  és nul en aquest cas. Com ja s'ha discutit anteriorment, basant-nos en l'equació (III.1.85), si  $E_1 = 0$  el gradient s'anul·la en el valor de  $s = 0$ , és a dir, no hi ha rotació efectiva. Però cap d'aquest argument, i pel fet de no haver-lo calculat, ens assegura que el terme  $E_2$  sigui positiu.

Si emprem les rotacions de Jacobi d'aquesta manera, obtenim

els mateixos resultats, que fent ús de l'operador de Fock generalitzat o el mètode de les rotacions de Jacobi segons Hinze<sup>53</sup>; és a dir, obtenim un punt estacionari sense cap garantia que aquest sigui un mínim. Ara bé, si es calculen totes les rotacions entre orbitals moleculars de diferents capes, sense tenir en compte la simetria, quan obtinguem una rotació en que  $E_1 = 0$  i  $E_2$  negativa, significarà que el sinus de la rotació es de  $90^\circ$  i per tant hi haurà una inversió en l'ordre de l'espectre dels orbitals moleculars.

La visualització matemàtica del darrer punt, Carbó i col.<sup>69</sup> la fan a partir del polinomi (III.1.67) simplificat de la següent manera:

$$\Delta E = E_1 s c + E_2 s^2 \quad (\text{III.1.93})$$

La condició de punt estacionari en forma de tangent  $t_0$  ve donada per:

$$\text{Si } E_2 > 0 \quad t_0 = -E_1 (E_2 + (E_1^2 + E_2^2)^{1/2})^{-1} \quad (\text{III.1.94})$$

$$\text{Si } E_2 < 0 \quad t_0 = -[(E_1^2 + E_2^2)^{1/2} - E_2] E_1^{-1} \quad (\text{III.1.95})$$

Amb l'expressió (III.1.95) és pot veure que si  $E_1 = 0$  alesh-

hores  $t_0 \rightarrow \infty$  i  $s \rightarrow 1$  (rotació de  $90^\circ$ ), quedant així reflectida la discussió anterior.

Els resultats obtinguts fent ús de les rotacions de Jacobi aplicades directament a l'expressió de l'energia, tal com s'ha explicat, s'exposaran en posteriors seccions. Atès que aquests càlculs s'han fet amb l'aproximació ZDO<sup>77-81</sup>, les fórmules del polinomi (III.1.82), segons aquesta aproximació, estan exposades a l'apèndix (A.1).

## III.2 El càlcul de les derivades.

### III.2.A Visió general del problema de les derivades de l'energia del mètode del camp autocoherent i optimització dels paràmetres moleculars.

En les darreres seccions hem exposat la manera d'optimitzar l'energia electrònica en funció dels orbitals moleculars; però l'energia no sols depèn d'ells si no que és també funció d'altres paràmetres no lineals. En general, aquests darrers paràmetres són els exponents dels orbitals atòmics utilitzats com a base i de les coordenades que descriuen la geometria molecular. Així doncs, el funcional energia és pot expressar:

$$E = F ( C, \xi , R ) \quad (III.2.1)$$

on  $C$  representa el conjunt d'orbitals moleculars;  $\xi$  el d'exponents d'orbitals atòmics i  $R$  els paràmetres geomètrics moleculars. En el present treball, pel fet d'utilitzar mètodes SCF-semiempírics, considererem que  $E$  és funció exclusivament de  $C$  i  $R$ . Per altra banda, cal tenir en compte que el conjunt  $C$  és funció de la geometria molecular. Es a dir:

$$E = F ( C ( R ) , R ) \quad (\text{III.2.2})$$

En el darrer apartat (III.1) s'han discutit la forma i mètodes per a minimitzar el funcional (III.2.2) respecte a C, per un conjunt donat R. Es a dir, per una geometria fixa  $R^0$ , les condicions que ha de complir el camp autocoherent es poden escriure:

$$\delta E / \delta C |_{R=R^0} = \delta F ( C ( R ) , R ) / \delta C |_{R=R^0} = 0 \quad (\text{III.2.3})$$

$$\delta^2 E / \delta C^2 |_{R=R^0} = \delta^2 F ( C ( R ) , R ) / \delta C^2 |_{R=R^0} > 0 \quad (\text{III.2.4})$$

Per minimitzar el funcional (III.2.2) respecte els paràmetres geomètrics moleculars, desenvolupem una sèrie de Taylor al voltant del punt  $R^0$ :

$$E ( C ( R ) , R ) = E ( C ( R^0 ) , R^0 ) + ( R - R^0 )^{\dagger} [ \delta F ( C ( R ) , R ) / \delta R |_{R=R^0} ] + 1/2 ( R - R^0 )^{\dagger} \cdot$$

$$[ \delta^2 F ( C ( R ) , R ) / \delta R^2 |_{R=R^0} ] ( R - R^0 ) + \dots \quad (\text{III.2.5})$$

on definim:

$$G ( R^0 ) = \delta F ( C ( R ) , R ) / \delta R |_{R=R^0} \quad (\text{III.2.6})$$

que és el gradient i:

$$H(R^0) = \delta^2 F((C(R), R) / \delta R^2 |_{R=R^0} \quad (\text{III.2.7})$$

que és el Hessià de (III.2.2) a  $R = R^0$ .

Aleshores un punt  $R$  pròxim a  $R^0$  és podrà expressar:

$$R = R^0 - H^{-1}(R^0)G(R^0) \quad (\text{III.2.8})$$

Des del punt de vista computacional, l'optimització completa del funcional (III.2.2) és fa de la següent manera<sup>32,82</sup>:

- a) Es comença amb un punt inicial  $R^0$ .
- b) En el camp autocoherent es calculen els coeficients  $C^0 = C(R^0)$  i l'energia  $E = F(C(R^0), R^0)$ .
- c) Es calcula  $H(R^0)$  i  $G(R^0)$ .
- d) Obtenim un nou punt  $R$  a partir de (III.2.8).
- e) En aquest nou punt tornem al pas a) i es repeteixen els passos b)-d) fins que les variacions de l'energia i dels paràmetres  $R$  entre dos cicles consecutius, així com els gradient, són més petits que un valor determinat inicialment.

Segons aquest esquema a l'etapa c) necessitem calcular el gradient i el Hessià del funcional (III.2.2) respecte les variables independents  $R$ . Tradicionalment aquestes derivades s'avaluaven fent ús del mètode de les diferències finites. Això



presenta uns grans desavantatges tant en eficiència com en exactitud numèrica. Hartree<sup>83</sup>, ja havia indicat que "la diferenciació d'una funció especificada fent ús tant sols dels seus valors tabulats ..... és un procés altament insatisfactori, particularment si es demanen derivades d'ordre superior a la primera"; aquesta indicació queda àmpliament reflectida en l'article de Gerratt i Mills<sup>84</sup>.

En vistes d'això Pulay<sup>85,86</sup> suggereix que en l'etapa c) és procedeixi de la següent manera; en lloc de calcular totes les derivades per diferències finites, es calculin les derivades primeres o gradients  $G(R)$  analíticament, i les derivades segones o elements del Hessià  $H(R)$  per diferències finites i fent ús de les derivades primeres analítiques. Els avantatges d'aquest procediment front el totalment numèric són:

1) Tots els elements del Hessià  $H_{ij}$  ( $i=1, \dots, n$ ; fixada  $j$ ) són obtinguts per simple variació de la coordenada  $R_j$ , mentre que l'altre mètode per cada  $H_{ij}$  s'ha de calcular una xarxa bidimensional de punts. Aquest avantatge és molt pronunciat en el cas de molècules amb molts graus de llibertat.

2) Ja que tan sols utilitza una vegada la diferenciació numèrica aquest mètode es molt més acurat que l'anterior.

3) Els algorismes iteratius basats en l'expressió (III.2.8), per determinar geometries d'equilibri i camins de reacció resulten ésser més eficients a l'emprar gradients més acurats.

Per últim, Bishop i Randié<sup>87</sup> proposen com a millor mètode, el que consisteix en utilitzar tant pel càlcul del gradient  $G(R)$  com el del Hessià  $H(R)$  derivades analítiques. Aquests punts es tractaran més endavant.

### III.2.B Expressió general de les derivades del funcional energia.

En aquesta secció es deduirà l'expressió general de les derivades del funcional (III.2.2) respecte al conjunt de paràmetres  $R$ . El formulisme que es presenta aquí està basat en l'exposat per Pulay<sup>88</sup> si bé amb algunes diferències.

Matemàticament la qüestió consisteix en derivar l'expressió (III.2.2) respecte a les variables independents  $R$ , en els punts on és estacionària la derivada d'aquesta respecte els paràmetres variacionals  $C$ , tenint en compte les condicions de lligadura, entre aquests paràmetres variacionals.

Considerem un altre cop l'expressió de l'energia:

$$E = F ( C ( R ) , R ) \quad (\text{III.2.2})$$

on  $C = (C_1, \dots, C_N)$  és el conjunt de paràmetres variacionals de la funció d'ona i  $R = (R_a, R_b, \dots, R_z)$  són les variables geomètriques independents.

Imposem que l'energia de l'equació (III.2.2) sigui estacionària respecte a  $C$  en els punts on es compleix el conjunt de restriccions:

$$r_m ( C ( R ) , R ) = 0 \quad m = 1, \dots, M \quad (\text{III.2.9})$$

Tal com s'ha vist en les precedents seccions, minimitzar la funció  $E$  de (III.2.2) respecte els paràmetres variacionals és equivalent a la construcció de la següent funció anomenada Lagrangiana:

$$L(C(R), \varepsilon(R), R) = F - \sum_m^M \varepsilon_m r_m \quad (\text{III.2.10})$$

i obligar-la a que és compleixi:

$$\delta L / \delta C_i = \delta F / \delta C_i - \sum_m^M \varepsilon_m \delta r_m / \delta C_i = 0 \quad i=1, \dots, N \quad (\text{III.2.11})$$

on  $\varepsilon_m$  són els multiplicadors de Lagrange. Evidentment si es deriva (III.2.10) respecte a  $\{\varepsilon_m\}$  s'obtindrà el conjunt d'equacions (III.2.9).

Les expressions (III.2.2), (III.2.9) i (III.2.10) depenen de  $R$  tant explícitament com implícitament ja sigui a través de  $C$  o de  $\varepsilon$ , per això emprarem la regla de la cadena i distingirem sempre si la derivació és a través de  $C$  o de  $\varepsilon$ .

#### 1) Deducció del gradient o derivada primera.

La derivada de (III.2.2) respecte a  $R_a$  serà:

$$E^a = \sum_i^N (\delta F / \delta C_i) (\delta C_i / \delta R_a) + \delta F / \delta R_a \quad (\text{III.2.12})$$

d'ara endavant els superíndexs indiquen la diferenciació respecte els paràmetres de R; en aquest cas el superíndex "a" indica la diferenciació respecte el paràmetre  $R_a$ .

Des d'un punt de vista computacional l'equació (III.2.12) presenta una única dificultat: el tenir d'avaluar les derivades dels paràmetres variacionals  $\delta C_i / \delta R_a$ .

Per eliminar aquestes derivades es fa el següent; derivem (III.2.10) respecte a  $R_a$  a través de C, és a dir:

$$\Sigma_i^N (\delta L / \delta C_i) (\delta C_i / \delta R_a) = \Sigma_i^N (\delta F / \delta C_i) (\delta C_i / \delta R_a) - \Sigma_i^N \Sigma_m^M \epsilon_m (\delta r_m / \delta C_i).$$

$$(\delta C_i / \delta R_a) = 0 \quad \text{(III.2.13)}$$

Es zero ja que cada terme del sumatori correspon a l'equació (III.2.11) i per tant és nul.

Diferenciant el conjunt d'equacions de (III.2.9) tenim:

$$\Sigma_i^N (\delta r_m / \delta C_i) (\delta C_i / \delta R_a) + (\delta r_m / \delta R_a) = 0 \quad m=1, \dots, M \quad \text{(III.2.14)}$$

Introduïm el primer terme de (III.2.14) a l'expressió (III.2.13):

$$\Sigma_i^N (\delta F / \delta C_i) (\delta C_i / \delta R_a) = -\Sigma_m^M \epsilon_m (\delta r_m / \delta R_a) \quad \text{(III.2.15)}$$

i al substituir-lo a (III.2.12) obtenim l'expressió:

$$E^a = \delta F / \delta R_a - \Sigma_m^M \epsilon_m (\delta r_m / \delta R_a) \quad (\text{III.2.16})$$

que ja no conté les derivades dels paràmetres variacionals. Aquesta expressió il.lustra el fet que les derivades dels paràmetres variacionals no formen part del gradient. Es fàcil de veure que (III.2.16) és la derivada directa de la funció Lagrangiana (III.2.10) respecte a  $R_a$  és a dir:

$$E^a = \delta L / \delta R_a \quad (\text{III.2.17})$$

## 2) Deducció de la derivada segona o element del Hessià.

La derivada primera o gradient és també funció de  $C, \epsilon, i R$ , tal com es pot veure a (III.2.16) o (III.2.17) per això escrivim:

$$E^a = G^a(C(R), \epsilon(R), R) = \delta L / \delta R_a \quad (\text{III.2.18})$$

Al derivar aquesta expressió respecte un altre element del conjunt  $R$  i tenint en compte la regla de la cadena s'obté:

$$E^{ab} = \delta^2 L / \delta R_a \delta R_b + \Sigma_i^N (\delta^2 L / \delta C_i \delta R_a) (\delta C_i / \delta R_b) - \Sigma_m^M (\delta r_m / \delta R_a) (\delta \epsilon_m / \delta R_b)$$

(III.2.19)

on el primer terme correspon a la derivada directa de (III.2.18) respecte a  $R_b$  i el segon i tercer terme és la derivació a través dels elements de  $C$  i  $\varepsilon$  respectivament. L'expressió (III.2.19) també la va deduir Pulay<sup>88</sup>. Com es pot veure (III.2.19) no és simètrica. A efectes que ho sigui fem el següent; derivem cada una de les  $N$  equacions de (III.2.11) respecte a  $R_a$ :

$$\delta^2 L / \delta R_a \delta C_i + \Sigma_j^N (\delta^2 L / \delta C_j \delta C_i) (\delta C_j / \delta R_a) - \Sigma_m^M (\delta r_m / \delta C_i) (\delta \varepsilon_m / \delta R_a) = 0$$

$i=1, \dots, N$  (III.2.20)

Si introduïm (III.2.20) dins de (III.2.19) tenim:

$$E^{ab} = \delta^2 L / \delta R_a \delta R_b - \Sigma_{ij}^N (\delta^2 L / \delta C_j \delta C_i) (\delta C_j / \delta R_a) (\delta C_i / \delta R_b) + \Sigma_i^N \Sigma_m^M (\delta r_m / \delta C_i)$$

$$(\delta \varepsilon_m / \delta R_a) (\delta C_i / \delta R_b) - \Sigma_m^M (\delta r_m / \delta R_a) (\delta \varepsilon_m / \delta R_b)$$

(III.2.21)

i introduint l'equació (III.2.14) dins de (III.2.21):

$$E^{ab} = \delta^2 L / \delta R_a \delta R_b - \sum_{ij}^N (\delta^2 L / \delta C_i \delta C_j) (\delta C_j / \delta R_a) (\delta C_i / \delta R_b) +$$

$$\sum_i^N \sum_i^M [(\delta r_m / \delta C_i) (\delta \varepsilon_m / \delta R_a) (\delta C_i / \delta R_b) + (ba)] \quad (\text{III.2.22})$$

on (ba) es refereix al terme obtingut a partir del bescanvi dels índexs b i a en el terme precedent. L'expressió (III.2.22) ja presenta, tal com es pot veure, una simetria total respecte a  $R_a$  i  $R_b$ .

S'observa que la derivada segona té, tant en la seva forma asimètrica (III.2.19) com la simètrica (III.2.22), termes tals com la derivada dels paràmetres variacionals  $\delta C_j / \delta R_a$  i dels multiplicadors de Lagrange  $\delta \varepsilon_m / \delta R_a$ ; cosa que no succeïa en la derivada primera.

Des del punt de vista computacional, l'únic problema que presenta (III.2.22) és l'haver d'avaluar les derivades dels paràmetres variacionals i dels multiplicadors de Lagrange, degut a que són desconegudes les funcions explícites que ens els relacionen amb les variables independents R.

Això es resol emprant les equacions (III.2.14) i (III.2.11), doncs generen un conjunt de  $N + M$  equacions lineals, suficients per obtenir els  $N + M$  valors desconeguts de  $\delta C_j / \delta R_a$  i  $\delta \varepsilon_m / \delta R_a$ . Com que el nombre d'equacions a resoldre és molt gran, aleshores s'utilitzen tècniques iteratives, en particular Pulay<sup>88</sup>, sugge-



reix utilitzar el mètode de la inversió directa en el subespai iteratiu (DIIS) desenvolupat inicialment per Roos i Siegbahn<sup>89,90</sup> i Davidson<sup>91</sup> i posteriorment aplicat per Pople i col.<sup>92</sup> i Pulay<sup>93,94</sup>.

### 3) Derivades d'ordre superior.

Pulay en el seu treball<sup>88</sup>, dedueix la derivada tercera respecte els elements de  $R$ , és a dir  $E^{abc}$  i troba que aquesta es pot expressar en funció de la derivada primera dels paràmetres variacionals  $C$  i  $\epsilon$ . Aquest fet recorda el teorema de Wigner de la teoria de pertorbacions<sup>88,95</sup> segons el qual, una funció d'ordre  $n$  determina l'energia fins l'ordre  $2n+1$ .

### III.2.C Expressió del gradient de l'energia del camp autocoherent multiconfiguracional.

Desenvoluparem aquí un cas particular del punt 1) de la secció anterior, on el funcional (III.2.2) es l'expressió (III.1.5) de la secció (III.1.A), sumant-li el terme de la repulsió nuclear és a dir:

$$E = \sum_{ij} (\omega_{ij} \langle \phi_i | h | \phi_j \rangle + \sum_{kl} (\alpha^{kl}_{ij} \langle \phi_i \phi_j | \phi_k \phi_l \rangle - \beta^{kl}_{ij} \langle \phi_i \phi_k | \phi_j \phi_l \rangle) + \sum_{nm} V_{nm})$$

(III.2.23)

on  $V_{nm}$  és el terme de la repulsió entre els nuclis  $n$  i  $m$ . Recordem que l'expressió (III.2.23) és el valor esperat de la funció

$$|\psi\rangle = \sum_i |\phi_i\rangle a_i$$

(III.2.24)

on  $\{|\phi_i\rangle\}$  són els determinants de Slater i  $\{a_i\}$  els coeficients de la interacció de configuracions, tenint en compte que:

$$\langle \phi_i | \phi_j \rangle = \delta_{ij}$$

(III.2.25)

Si posem l'expressió (III.2.23) en termes d'els orbitals

atòmics tindrem:

$$E = \sum_{\mu\nu} (D_{\mu\nu} h_{\mu\nu} + \sum_{\lambda\sigma} (A^{\mu\nu}_{\lambda\sigma} (\mu\nu|\lambda\sigma) - B^{\mu\nu}_{\lambda\sigma} (\mu\lambda|\nu\sigma))) + \sum_{mn} V_{mn} \quad (\text{III.2.26})$$

on

$$D_{\mu\nu} = \sum_{PQ} \omega_{PQ} (P_{PQ})_{\mu\nu} \quad (\text{III.2.27})$$

$$A^{\mu\nu}_{\lambda\sigma} = \sum_{PQKL} \alpha^{PQ}_{KL} (P_{KL})_{\lambda\sigma} (P_{PQ})_{\mu\nu} \quad (\text{III.2.28})$$

$$B^{\mu\nu}_{\lambda\sigma} = \sum_{PQKL} \beta^{PQ}_{KL} (P_{KL})_{\lambda\sigma} (P_{PQ})_{\mu\nu} \quad (\text{III.2.29})$$

$$(P_{KL})_{\lambda\sigma} = \sum_{k\epsilon K} \sum_{l\epsilon L} c_{\lambda k} c_{\sigma l} \quad (\text{III.2.30})$$

i en les que  $\mu, \nu, \lambda, \sigma$  són els índexs dels orbitals atòmics,  $P, Q, K, L$  són les capes,  $\{\omega_{PQ}\}, \{\alpha^{PQ}_{KL}\}, \{\beta^{PQ}_{KL}\}$  són els paràmetres d'estat depenents del conjunt  $\{a_i\}$ ;  $k, l$  són els índexs dels orbitals moleculars i  $\{c_{\lambda k}\}$  els coeficients dels orbitals moleculars.

Com que el mètode MCSCF consisteix en trobar els punts crítics de (III.2.26) respecte a  $\{c_{\lambda k}\}$  i  $\{a_i\}$  simultàniament, això vol dir que en aquest cas hi ha dos tipus de paràmetres variacionals a tenir en compte: un, és el coeficient de la interacció de

configuracions i l'altre és el dels orbitals moleculars. Conseqüentment la funció Lagrangiana (III.2.10) tindrà la següent forma:

$$L(a(R), f(R), C(R), \epsilon(R), R) = E - \Gamma (\sum_i a_i^2 - 1) - \sum_{kl} \epsilon_{kl} \sum_{\mu\nu} (c_{\mu k} c_{\nu l} S_{\mu\nu} - \delta_{kl}) \quad (III.2.31)$$

on s'ha tingut en compte (III.2.25).

Amb el resultat obtingut en la secció anterior, segons el qual els paràmetres variacionals no formaven part de l'expressió del gradient, utilitzant l'expressió (III.2.16) s'obté:

$$E^a = \sum_{\mu\nu} (D_{\mu\nu} (\delta h_{\mu\nu} / \delta R_a) + \sum_{\lambda\sigma} (A^{\mu\nu}_{\lambda\sigma} \delta(\mu\nu|\lambda\sigma) / \delta R_a - B^{\mu\nu}_{\lambda\sigma} \delta(\mu\lambda|\nu\sigma) / \delta R_a)) - \sum_{ij} \epsilon_{ij} \sum_{\mu\nu} c_{\mu i} c_{\nu j} \delta S_{\mu\nu} / \delta R_a + \sum_{mn} \delta V_{mn} / \delta R_a \quad (III.2.32)$$

que és la derivada de l'energia MCSCF respecte els paràmetres moleculars. Els paràmetres variacionals de la interacció de configuracions  $\{a_i\}$  no intervenen directament i si els coeficients dels orbitals moleculars  $\{c_{\mu i}\}$ . Això és degut a que els orbitals moleculars són ortonormals tal com s'ha indicat a l'equació (III.2.25).

El primer terme de (III.2.32) es pot descompondre així:

$$\sum_{\mu\nu} D_{\mu\nu} (\delta h_{\mu\nu} / \delta R_a) = 2 \sum_{\mu\nu} D_{\mu\nu} \langle \delta X_{\mu} / \delta R_a | h | X_{\nu} \rangle + \sum_{\mu\nu} D_{\mu\nu} \langle X_{\mu} | \delta h / \delta R_a | X_{\nu} \rangle \quad (\text{III.2.33})$$

Si al segon terme de (III.2.33) li sumem l'últim terme de (III.2.32) s'obté el terme o força d'Hellmann-Feynman<sup>119,120</sup> és a dir:

$$f_{\text{HF}}^a = \sum_{\mu\nu} D_{\mu\nu} \langle X_{\mu} | \delta h / \delta R_a | X_{\nu} \rangle + \sum_{mn} \delta V_{mn} / \delta R_a \quad (\text{III.2.34})$$

on  $\{X_{\mu}\}$  són els orbitals atòmics i  $\delta h / \delta R_a$  és la derivada respecte a  $R_a$  de la part monoelectrònica del hamiltonià molecular en l'aproximació Born-Oppenheimer.

Per altra part el terme de (III.2.32):

$$f_D^a = -\sum_{ij} \epsilon_{ij} \sum_{\mu\nu} c_{\mu i} c_{\nu j} \delta S_{\mu\nu} / \delta R_a \quad (\text{III.2.35})$$

és conegut amb el nom de terme o força de la densitat.<sup>85,86</sup>

El cas d'una funció d'ona del tipus monoconfiguracional o PEMCSCF, en que l'energia en funció dels orbitals atòmics ve donada per l'equació (III.1.69) secció (III.1.D), no és més que un cas particular de (III.2.26) en el que es reagrupen d'una

forma diferent els coeficients dels orbitals atòmics. El gradient respecte els paràmetres geomètrics és òbviament:

$$E^a = \sum_Z (\sum_{\mu r} \omega_Z(P_Z)_{\mu r} (\delta h_{\mu r} / \delta R_a) + \sum_{\mu r \lambda \sigma} (P_Z)_{\mu r} [(A_Z)_{\lambda \sigma} \delta(\mu r | \lambda \sigma) / \delta R_a - (B_Z)_{\lambda \sigma} \delta(\mu \lambda | r \sigma) / \delta R_a] - \sum_{ij} \epsilon_{ij} \sum_{\mu r} C_{\mu i} C_{r j} \delta S_{\mu r} / \delta R_a + \sum_{mn} \delta V_{mn} / \delta R_a$$

(III.2.36)

on les matrius  $P_Z$ ,  $A_Z$  i  $B_Z$  estan especificades en les equacions (III.1.72-III.1.74) secció (III.1.D). Els multiplicadors de Lagrange  $\{\epsilon_{ij}\}$  són exactament, els mateixos que ja ens havien aparegut en les equacions (III.1.13) secció (III.1.A) al tractar de les equacions d'Euler.

Les expressions (III.2.32) i (III.2.36) van ser deduïdes primerament per Bratoz i Allavena<sup>96,97</sup>, Allavena<sup>98</sup> i Moccia<sup>99</sup>, els quals feien servir una base atòmica monocèntrica i d'aquesta manera (III.2.32) quedava reduïda simplement al terme d'Hellmann-Feynman (III.2.34). Posteriorment Pulay<sup>85,86</sup>, Gerratt i Bruner<sup>100</sup> la dedueixen pel cas capes tancades i per qualsevol base atòmica. L'extensió a capes obertes i multiconfiguracional ha estat realitzada per dieferents autors; Kato i Morokuma<sup>101</sup>, Goddard, Handy i Schaefer<sup>102</sup>, Brooks i col.<sup>103</sup>, Osamura i col.<sup>104,105,106</sup> i Taylor<sup>107</sup> entre altres.

D'una forma original l'expressió (III.2.32) ha estat deduïda per Jørgensen i Simons<sup>108,109</sup> fent ús de la segona quantització. Aquests autors no utilitzen el mètode dels multiplicadors de Lagrange, tal com s'ha fet en la darrera secció per deduir les expressions de les derivades, sinó que parteixen d'orbitals atòmics ortogonals i empen transformacions unitàries sobre orbitals moleculars, modificats per un desplaçament infinitesimal de la geometria molecular. Evidenment això significa que en lloc d'obtenir l'expressió de l'energia en funció dels coeficients dels orbitals moleculars, s'obté en funció dels elements de la transformació unitària  $\{u_{ij}\}$  i d'aquesta manera, tal com s'ha discutit a la secció (III.1.A), s'ha de complir el teorema de Brillouin Generalitzat, és a dir:

$$\delta E / \delta u_{ij} = 0 \quad \forall i, j \quad (\text{III.2.37})$$

conseqüentment la derivada primera de Jørgensen té la següent forma:

$$E^a = \sum_{ij} (\delta E / \delta u_{ij}) (\delta u_{ij} / \delta R_a) + \delta E / \delta R_a + \sum_{\mu} (\delta E / \delta \zeta_{\mu}) (\delta \zeta_{\mu} / \delta R_a) \quad (\text{III.2.38})$$

on  $\{\zeta_{\mu}\}$  és la base atòmica ortogonal. El segon terme de (III.2.38) és el corresponent terme d'Hellmann-Feynman

(III.2.34). Aplicant (III.2.37) a (III.2.38) tenim:

$$E^a = \sum_{\mu} (\delta E / \delta \zeta_{\mu}) (\delta \zeta_{\mu} / \delta R_a) + \delta E / \delta R_a \quad (\text{III.2.39})$$

que com es pot veure no conté el terme o força de la densitat (III.2.35) ni els multiplicadors de Lagrange, degut a la utilització d'una base atòmica ortonormal  $S_{\mu\nu} = \delta_{\mu\nu}$ . El que s'hagin emprat els elements de la transformació unitària  $\{u_{ij}\}$  no suposa cap avantatge ni cap inconvenient, ja que ara són aquests els elements variacionals en comptes dels coeficients moleculars. Tal com s'ha discutit en la darrera secció, no intervindran en el càlcul dels gradients o derivades primeres però, a l'hora de deduir les derivades segones es necessita veure com varien els elements de la transformació en funció dels paràmetres nuclears<sup>108</sup>, d'una manera anàloga al que passa amb els coeficients moleculars.

Atès que els mètodes utilitzats per optimitzar les geometries moleculars i calcular camins de reacció estan basats en l'aproximació ZDO, ( $S_{\mu\nu} = \delta_{\mu\nu}$ ), resulta que l'expressió dels gradients en aquesta aproximació no té el terme de la força de la densitat (III.2.35). A l'apèndix (A.2) s'exposen les fórmules dels gradients per als diferents nivells d'aproximació ZDO, independentment de la parametrització emprada en cada cas.

Alguns autors han proposat utilitzar només el terme



d'Hellmann-Feynman (III.2.34) per a calcular les constants de força<sup>115-118</sup>. Segons el teorema d'Hellmann-Feynman<sup>119,120</sup>, la força exacta ha de complir la condició:

$$\delta(\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle) / \delta R_a = \langle \Psi | \delta \hat{H} / \delta R_a | \Psi \rangle \quad (\text{III.2.40})$$

on

$$\langle \Psi | \Psi \rangle = 1 \quad (\text{III.2.41})$$

La condició (III.1.40) es compleix sempre que la funció és exacta, o s'ha optimitzat totalment la funció d'ona, com per exemple en el límit Hartree-Fock. Atès que aquest límit pràcticament mai no s'aconsegueix, resulta que utilitzar només la força Hellmann-Feynman per posteriors càlculs, com fan certs autors, no és correcta. Per a calcular la força exacta en el cas que la funció d'ona no estigui totalment optimitzada, s'ha de utilitzar l'expressió (III.2.32). Jørgensen<sup>108</sup> ha demostrat, utilitzant la segona quantització, que si la base atòmica és ortogonal i completa, aleshores es compleix:

$$\delta \zeta_{\mu} / \delta R_a = 0 \quad \forall \mu \quad (\text{III.2.42})$$

i, consegüentment, introduïm aquest resultat a (III.2.39) es demostra que en aquesta situació el gradient coincideix completament amb el terme de la força d'Hellmann-Feynman (III.2.34).

### III.2.D Expressió dels elements del Hessià de l'energia del camp autocohorent multiconfiguracional.

Igual que en el cas dels gradients, aquest també és un cas particular de 2) de la secció (III.2.B). De les expressions deduïdes per a la derivada segona, només s'utilitzarà la no simètrica (III.2.19), ja que és més senzilla que la simètrica, i és la que s'utilitza normalment per a calcular el Hessià.

La nomenclatura emprada és la mateixa que la utilitzada al deduir l'expressió del gradient de l'energia multiconfiguracional autocohorent.

Com a conseqüència del resultat expressat a (III.2.32) la fórmula (III.2.18) ara té la següent forma:

$$E^a = G^a(a(R), c(R), \epsilon(R), R) = \delta L / \delta R_a \quad (\text{III.2.43})$$

i com es pot veure, no depèn dels multiplicadors de Lagrange corresponents a la interacció de configuracions; encara que sequeix depenent dels dos tipus de coeficients variacionals, és a dir, els  $\{a_\theta\}$  pertanyents a la interacció de configuracions i els  $\{c_{\lambda k}\}$  pertanyents als orbitals moleculars. Conseqüentment, l'expressió (III.2.19) es pot escriure:

$$E^{ab} = \delta^2 L / \delta R_a \delta R_b + \Sigma_{\theta} (\delta^2 L / \delta a_{\theta} \delta R_a) (\delta a_{\theta} / \delta R_b) + \Sigma_{k\lambda} (\delta^2 L / \delta c_{\lambda k} \delta R_a) (\delta c_{\lambda k} / \delta R_b) - \Sigma_{k1} (\delta r_{k1} / \delta R_a) (\delta \varepsilon_{k1} / \delta R_b) \quad (\text{III.2.44})$$

on  $\{r_{k1}\}$  és el conjunt de funcions de lligadura que tenen la forma:

$$- \Sigma_{\mu\nu} (c_{\mu k} c_{\nu l} S_{\mu\nu} - \delta_{kl}) = 0 \quad \forall k, l \quad (\text{III.2.45})$$

tal com s'exposa a (III.2.31).

El primer terme de (III.2.44) és la derivada directa de (III.2.43) respecte a  $R_b$ , que en el nostre cas equival a derivar (III.2.32) respecte aquest paràmetre geomètric, és a dir:

$$\delta^2 L / \delta R_a \delta R_b = \Sigma_{\mu\nu} (D_{\mu\nu} (\delta^2 h_{\mu\nu} / \delta R_a \delta R_b) + \Sigma_{\lambda\sigma} (A^{\mu\nu}_{\lambda\sigma} (\delta^2 (\mu\nu|\lambda\sigma) / \delta R_a \delta R_b) - B^{\mu\nu}_{\lambda\sigma} (\delta^2 (\mu\nu|\lambda\sigma) / \delta R_a \delta R_b))) - \Sigma_{ij} \varepsilon_{ij} \Sigma_{\mu\nu} c_{\mu i} c_{\nu j} (\delta^2 S_{\mu\nu} / \delta R_a \delta R_b) + \Sigma_{mn} \delta^2 V_{mn} / \delta R_a \delta R_b \quad (\text{III.2.46})$$

Per deduir el segon terme de (III.2.44), cal tenir en compte que l'energia es pot expressar també com:

$$E = \sum_{\theta\Omega} H_{\theta\Omega} a_{\theta} a_{\Omega} \quad (\text{III.2.47})$$

Normalment, els coeficients de la interacció de configuracions a s'han introduït dins dels paràmetres d'estat de les equacions (III.2.27-III.2.29); es a dir:

$$\omega_{PQ} = \sum_{\theta\Omega} r_{\theta\Omega}^{PQ} a_{\theta} a_{\Omega} \quad (\text{III.2.48.a})$$

$$\alpha_{KL}^{PQ} = \sum_{\theta\Omega} s_{\theta\Omega}^{PQKL} a_{\theta} a_{\Omega} \quad (\text{III.2.48.b})$$

$$\beta_{KL}^{PQ} = \sum_{\theta\Omega} t_{\theta\Omega}^{PQKL} a_{\theta} a_{\Omega} \quad (\text{III.2.48.c})$$

Els elements de matriu  $\{H_{\theta\Omega}\}$  de (III.2.47) tenen la següent forma:

$$H_{\theta\Omega} = \sum_{\mu\nu} (D_{\mu\nu, \theta\Omega} h_{\mu\nu} + \sum_{\lambda\sigma} (A^{\mu\nu}_{\lambda\sigma, \theta\Omega} (\mu\nu|\lambda\sigma) - B^{\mu\nu}_{\lambda\sigma, \theta\Omega} (\mu\lambda|\nu\sigma))) \quad (\text{III.2.49})$$

on:

$$D_{\mu\nu, \theta\Omega} = \sum_{PQ} r_{\theta\Omega}^{PQ} (P_{PQ})_{\mu\nu} \quad (\text{III.2.50})$$

$$A^{\mu\nu}_{\lambda\sigma, \theta\Omega} = \sum_{PQKL} s_{\theta\Omega}^{PQKL} (P_{PQ})_{\mu\nu} (P_{KL})_{\lambda\sigma} \quad (\text{III.2.51})$$

$$B^{\mu\nu}_{\lambda\sigma, \theta\Omega} = \sum_{PQKL} t^{PQKL}_{\theta\Omega} (P_{PQ})_{\mu\nu} (P_{KL})_{\lambda\sigma} \quad (\text{III.2.52})$$

Els coeficients  $\{r^{PQ}_{\theta\Omega}\}$ ,  $\{s^{PQKL}_{\theta\Omega}\}$  i  $\{t^{PQKL}_{\theta\Omega}\}$  que apareixen a les expressions (III.2.47) i (III.2.50-III.2.52) estan determinats pels acoblaments de spin dels determinants de Slater que formen part de les configuracions  $\phi_{\theta}$  i  $\phi_{\Omega}$ , i són independents dels paràmetres moleculars.<sup>32</sup>

Així doncs l'expressió (III.2.32) es pot escriure:

$$E^a = \sum_{\theta\Omega} (a_{\theta}^a a_{\Omega}^a \sum_{\mu\nu} (D_{\mu\nu, \theta\Omega} (\delta h_{\mu\nu} / \delta R_a) + \sum_{\lambda\sigma} (A^{\mu\nu}_{\lambda\sigma, \theta\Omega} (\delta(\mu\nu|\lambda\sigma) / \delta R_a) -$$

$$B^{\mu\nu}_{\lambda\sigma, \theta\Omega} (\delta(\mu\lambda|\nu\sigma) / \delta R_a))) - \sum_{ij} \epsilon_{ij} \sum_{\mu\nu} c_{\mu i} c_{\nu j} S_{\mu\nu} (\delta S_{\mu\nu} / \delta R_a) +$$

$$\sum_{mn} \delta V_{mn} / \delta R_a \quad (\text{III.2.53})$$

Al derivar (III.2.53) respecte a  $a$  tindrem:

$$\delta^2 L / \delta a_{\theta} \delta R_a = 2 \sum_{\Omega} a_{\Omega}^a (\sum_{\mu\nu} D_{\mu\nu, \theta\Omega} (\delta h_{\mu\nu} / \delta R_a) + \sum_{\lambda\sigma} (A^{\mu\nu}_{\lambda\sigma, \theta\Omega} (\delta(\mu\nu|\lambda\sigma) / \delta R_a) -$$

$$B^{\mu\nu}_{\lambda\sigma, \theta\Omega} (\delta(\mu\lambda|\nu\sigma) / \delta R_a))) \quad (\text{III.2.54})$$

Per obtenir el tercer terme de (III.2.44) derivem (III.2.32) respecte un coeficient molecular,  $c_{\mu i}$  i obtenim:

$$\delta^2 L / \delta c_{\mu i} \delta R_a = 2 \Sigma_Q \Sigma_j \epsilon_{ij} \Sigma_{\nu} c_{\nu j} F^{a}_{PQ, \mu \nu} - 2 \Sigma_j \epsilon_{ij} \Sigma_{\nu} c_{\nu j} (\delta S_{\mu \nu} / \delta R_a)$$

(III.2.55)

on:

$$F^{a}_{PQ, \mu \nu} = \omega_{PQ} (\delta h_{\mu \nu} / \delta R_a + 2 \Sigma_{\lambda \sigma} (A^{PQ}_{\lambda \sigma} (\delta(\mu \nu | \lambda \sigma) / \delta R_a) - B^{PQ}_{\lambda \sigma} \cdot$$

$$(\delta(\mu \lambda | \nu \sigma) / \delta R_a)) \quad (III.2.56)$$

i en la que:

$$A^{PQ}_{\lambda \sigma} = \Sigma_{KL} \alpha^{PQ}_{KL} (P_{KL})_{\lambda \sigma} \quad (III.2.57)$$

i

$$B^{PQ}_{\lambda \sigma} = \Sigma_{KL} \beta^{PQ}_{KL} (P_{KL})_{\lambda \sigma} \quad (III.2.58)$$

En quant a l'últim terme de (III.2.44) seria:

$$\Sigma_{ij} (\delta \epsilon_{ij} / \delta R_a) (\delta \epsilon_{ij} / \delta R_b) = \Sigma_{ij} \Sigma_{\mu \nu} c_{\mu i} c_{\nu j} (\delta S_{\mu \nu} / \delta R_a) (\delta \epsilon_{ij} / \delta R_b)$$

(III.2.59)

Substituint a (III.2.44) els resultats obtinguts a (III.2.46), (III.2.54), (III.2.55) i (III.2.59), tindrem:

$$\begin{aligned}
 E^{ab} = & \sum_{\mu\nu} (D_{\mu\nu} (\delta^2 h_{\mu\nu} / \delta R_a \delta R_b) + \sum_{\lambda\sigma} (A^{\mu\nu}_{\lambda\sigma} (\delta^2 (\mu\nu|\lambda\sigma) / \delta R_a \delta R_b) - B^{\mu\nu}_{\lambda\sigma} \\
 & (\delta^2 (\mu\lambda|\nu\sigma) / \delta R_a \delta R_b)) - \sum_{ij} \epsilon_{ij} \sum_{\mu\nu} c_{\mu i} c_{\nu j} (\delta^2 S_{\mu\nu} / \delta R_a \delta R_b) + \\
 & \sum_{mn} (\delta^2 V_{mn} / \delta R_a \delta R_b) + 2 \sum_{\theta\Omega} a_{\theta\Omega} (\sum_{\mu\nu} D_{\mu\nu, \theta\Omega} (\delta h_{\mu\nu} / \delta R_a) + \sum_{\lambda\sigma} (A^{\mu\nu}_{\lambda\sigma, \theta\Omega} \\
 & (\delta (\mu\nu|\lambda\sigma) / \delta R_a) - B^{\mu\nu}_{\lambda\sigma, \theta\Omega} (\delta (\mu\lambda|\nu\sigma) / \delta R_a)) (\delta a_{\theta} / \delta R_b)) + 2 \sum_{PQ} \sum_{i\epsilon} \sum_{j\epsilon} \sum_{\mu\nu} c_{\mu j} F^a_{PQ, \mu\nu} (\delta c_{\mu i} / \delta R_b) - \\
 & 2 \sum_{ij} \epsilon_{ij} \sum_{\mu\nu} c_{\nu j} (\delta S_{\mu\nu} / \delta R_a) (\delta c_{\mu i} / \delta R_b) - \\
 & \sum_{ij} \sum_{\mu\nu} c_{\mu i} c_{\nu j} (\delta S_{\mu\nu} / \delta R_a) (\delta \epsilon_{ij} / \delta R_b) \tag{III.2.60}
 \end{aligned}$$

que és la derivada segona del camp autocohorent multiconfiguracional respecte els paràmetres geomètrics moleculars.

La darrera fórmula ha estat deduïda recentment en el cas més general per Pulay<sup>88</sup>, i Jørgensen i col.<sup>108</sup>, aquest últim fent ús de la segona quantització, mentres que Schaefer i col.<sup>106</sup> ho han fet pel cas biconfiguracional.

De la mateixa manera que en el cas més general (equació (III.2.19)), l'expressió (III.2.60), conté les derivades dels



paràmetres variacionals i multiplicadors de Lagrange respecte els paràmetres geomètrics moleculars  $\{\delta a_{\theta}/\delta R_a\}$ ,  $\{\delta c_{\mu_i}/\delta R_a\}$  i  $\{\delta \varepsilon_{ij}/\delta R_a\}$ . Tal com s'ha indicat per poder obtenir els seus valors cal utilitzar les equacions (III.2.14) i (III.2.11), convenientment traduïdes al cas de la funció MCSCF.

Atès que nosaltres encara no hem programat l'equació (III.2.60), ni tan sols en l'aproximació ZDO, en que quedaria molt simplificada, no s'exposen aquí les expressions (III.2.11) i (III.2.14) en la situació MCSCF, doncs no tenim cap experiència de càlcul sobre elles, ni tan sols dels mètodes emprats per resoldre-les, com per exemple la tècnica DIIS recomanada en la bibliografia<sup>88</sup>.

A judici de l'autor i fent ús de les recomanacions de Bishop i Randié<sup>87</sup>, que proposen utilitzar sempre les expressions analítiques de les derivades primeres i segones, per optimitzar geometries moleculars i calcular camins de reacció és preferible utilitzar sempre les derivades primeres analítiques i les derivades segones analítiques només fent-les servir quan es tracti de caracteritzar un punt estacionari, ja que les freqüències vibracionals calculades seran més exactes. Es a dir, a l'hora d'utilitzar l'expressió (III.2.8) per optimitzar una geometria, no és recomanable utilitzar el Hessià  $H(R)$  analític per les següents raons:

1) Es més rendible, des d'un punt de vista computacional, avaluar la inversa del Hessià  $H^{-1}(R)$  per mètodes aproximats, com el de Meyer<sup>86</sup> o els anomenats de mètrica variable<sup>57,126,127</sup>, que calcular (III.2.60)  $N(N+1)/2$  vegades, on  $N$  és el nombre de paràmetres moleculars. Això es degut a que el Hessià és una matriu simètrica, com es demostrà a (III.2.22), i amb tota la seva complexitat com la utilització de la tècnica DIIS i posterior inversió de la matriu  $H$ . Al cap i a la fi, la funció del Hessià, o millor dit la seva inversa, serveix per controlar la velocitat de convergència de (III.2.8) i la geometria final no depèn d'aquesta funció.

2) Generalment es vol obtenir una geometria molecular que sigui un mínim de la hipersuperfície de potencial. Això s'aconsegueix si la inversa del Hessià és definida positiva en tot moment de la recerca d'aquest mínim. Si fem servir derivades segones analítiques no hi ha cap garantia que durant la recerca, el Hessià es mantingui definit positiu, i per tant la nostra direcció de recerca no sigui l'adequada. L'utilització de mètodes de mètrica variable garanteixen en general que la inversa del Hessià aproximat que es construeix sigui definida positiva en tot moment.

Si la geometria molecular que s'està optimitzant és un estat de transició, aleshores ja no és necessari tenir cura que el

Hessià sigui definit positiu. Tot i així és recomanable l'utilització d'algorismes de mètrica variable com els coneguts pel nom d'optimització per minimització de mínims quadrats proposat per Powell<sup>128</sup> i utilitzat per McIwer i col.<sup>25</sup>.

3) Ja que és necessari construir sempre la inversa del Hessià, això implica que aquest ha de ser en cada etapa una matriu regular o no singular, però com en l'anterior cas, tampoc no hi ha cap garantia que això sigui sempre cert durant el procés d'optimització; per exemple, si ens trobem en un punt d'inflexió. Generalment els mètodes de mètrica variable solucionen aquest problema reconstruint el Hessià aproximat fent que sigui una matriu diagonal definida positiva.

Els programes que l'autor d'aquesta tesi ha construït i emprat, utilitzen les recomanacions de Pulay<sup>85,86</sup>, és a dir, fem servir sempre derivades primeres analítiques, però les derivades segones s'obtenen per diferències finites de les derivades primeres.

### III.2.E Transformació dels gradients i constants de força en coordenades cartesianes a coordenades internes.

Com que el hamiltonià electrònic molecular es sol expressar amb coordenades cartesianes, aleshores les expressions dels gradients i derivades d'ordre superior venen també amb aquest sistema de coordenades. Perquè una molècula quedi totalment definida en un sistema de coordenades cartesianes es necessiten  $3N$  coordenades, on  $N$  és el nombre d'àtoms de la molècula. Per altra banda s'acostumen a fer servir els sistemes de coordenades internes, que generalment consisteixen a definir la geometria molecular en funció de distàncies entre àtoms, angles i angles diedres, és a dir, descriuen la configuració interna de la molècula sense mirar-se-la des de cap posició de l'espai, contràriament al que passa amb les coordenades cartesianes. En aquest cas es necessiten només  $3N-6$  coordenades per a definir la molècula ( $3N-5$  si és linial) on  $N$  és el nombre d'àtoms de la molècula en qüestió.

Les derivades en coordenades internes presenten les següents avantatges respecte a les coordenades cartesianes:

a) Tenen més significat físic i porten molta més informació en

descriure l'energia potencial d'una molècula, doncs es pot observar més fàcilment com varia aquesta al modificar un determinat paràmetre geomètric (una distància, un angle d'enllaç o un angle diedre).

b) No queden afectades pel fet d'haver-se produït una translació o rotació de la molècula com un tot, doncs n'hi ha 6 (5, en cas de ser linial) coordenades que són funció de les  $3N$  restants. Aquestes corresponen a les tres traslacions de la molècula en l'espai més les tres rotacions (o dos si és linial). Dit d'una altra forma, en el sistema de coordenades internes no hi ha coordenades redundants.

Així doncs, en un aspecte pràctic, és important buscar la forma de passar les derivades de l'energia del sistema de coordenades cartesianes, en el qual, generalment ve descrit el hamiltonià molecular, a un sistema de coordenades internes. A continuació es descriu la forma de fer-ho.

Siguin  $X=(x_1, \dots, x_{3N})^+$  un vector columna que defineix el desplaçament de la posició dels àtoms en coordenades cartesianes respecte una configuració de referència i  $Q=(q_1, \dots, q_M)^+$  un vector en un sistema de coordenades internes, on  $M=3N-6$  ( $3N-5$  si la molècula és linial). Per posar  $Q$  en funció de  $X$  utilitzem una sèrie de Taylor, la qual desenvoluparem fins al terme quadràtic, és a dir:

$$q_i = B_i X + 1/2 X^+ C_i X \quad i=1, \dots, M \quad (\text{III.2.61})$$

on  $q_i$  és un element de  $Q$ ,  $B_i$  és una fila d'una matriu  $B$  i  $C_i$  és una matriu.

Com que en el càlcul dels gradients o derivades primeres només es fan servir variacions infinitesimals de les coordenades; emprar (III.2.61) fins a primer ordre ja és suficient en aquest nivell<sup>121</sup>. Així tindrem:

$$Q = B X \quad (\text{III.2.62})$$

La manera de construir la matriu  $B$  es veurà més avall.

A efectes de poder obtenir l'expressió matemàtica que ens transformi el vector gradient  $f = (\delta E/\delta x_1, \dots, \delta E/\delta x_{3N})^+$ , calculat amb coordenades cartesianes, en el vector  $\Gamma = (\delta E/\delta q_1, \dots, \delta E/\delta q_M)^+$ , calculat amb coordenades internes, escrivim l'expressió quadràtica de l'energia en funció de  $X$  i  $Q$ :

$$E(X) = E_0 + F^+ X + 1/2 X^+ K X \quad (\text{III.2.63})$$

i

$$E(Q) = E_0 + \Gamma^+ Q + 1/2 Q^+ F Q \quad (\text{III.2.64})$$

on  $K$  i  $F$  són les matrius de les constants de força en coordenades cartesianes i internes, respectivament. Si introduïm l'expressió (III.2.61) dins de (III.2.64) i apliquem el fet que l'energia és invariant respecte a un canvi del sistema de coordenades emprat, podent-se aleshores igualar terme a terme (III.2.64) amb (III.2.63), tenim:

$$f = B^+ \Gamma \quad (\text{III.2.65})$$

i

$$K = B^+ F B + \sum_i^M \Gamma_i C_i \quad (\text{III.2.66})$$

on  $\Gamma_i$  és un element del vector  $\Gamma$ .

L'equació (III.2.65) reflecteix el fet conegut que la norma del gradient en un punt depèn del sistema de coordenades emprat, excepte si aquest punt és un punt crític. Per demostrar això multipliquem (III.2.65) per  $f^+$ :

$$|f| = f^+ f = \cancel{f^+ B^+} f = (B^+ \Gamma)^+ B^+ \Gamma = \Gamma^+ B B^+ \Gamma \quad (\text{III.2.67})$$

on es pot veure que  $|f| = |\Gamma|$  si i només si és punt crític ( ja que aleshores  $\Gamma = 0$  ) o si la matriu de transformació, en aquest

cas B, és ortogonal  $B B^+ = I$ . Si la transformació és per passar de coordenades cartesianes a internes la matriu B no és ortogonal. Això confirma el fet que quan s'estudia una reacció, els únics punts importants de la hipersuperfície de potencial són els punts estacionaris, és a dir mínims i punts cadira.

Amb les equacions (III.2.65) i (III.2.66) no podem obtenir  $\Gamma$  i  $F$ , respectivament, doncs la matriu  $B^+$  a part de ser rectangular és singular, és a dir, no té inversa<sup>85,86,121</sup>. Seguint el formalisme proposat per Pulay<sup>86</sup>, es construeix una matriu, representada simbòlicament per  $(B^+)^{-1}$ , que satisfà la següent igualtat:

$$(B^+)^{-1} (B^+) = I \quad (\text{III.2.68})$$

on  $I$  és la matriu unitat de dimensió  $(M \times N)$ . Si multipliquem (III.2.65) i (III.2.66) per la matriu  $(B^+)^{-1}$  tindrem:

$$\Gamma = (B^+)^{-1} f \quad (\text{III.2.69})$$

i

$$F = (B^+)^{-1} K B^{-1} - \sum_i^M \Gamma_i (B^+)^{-1} C_i B^{-1} \quad (\text{III.2.70})$$

on la matriu  $B^{-1}$  és la transposta de  $(B^+)^{-1}$ .



Com que el càlcul de les constants de força, generalment es realitza en punts estacionaris, és a dir  $r = 0$ , aleshores a l'aplicar (III.2.70) per obtenir les constants de força amb coordenades internes, es pot eliminar el segon terme, quedant d'aquesta manera una expressió fàcil d'avaluar.

Les matrius  $(B^+)^{-1}$  s'obtenen generalment a partir de l'expressió:

$$(B^+)^{-1} = (B M B^+)^{-1} B M \quad (\text{III.2.71})$$

on  $M$  és una matriu de dimensió  $(3N \times 3N)$  a fi de que  $(B M B^+)^{-1}$  no sigui singular. Encara que hi ha varies formes de construir la matriu  $M^{122}$ , nosaltres la construïm diagonalment, consistint en inverses de triplets de masses atòmiques. El que hi hagi varies maneres de construir la matriu  $(B^+)^{-1}$  és la causa que no hi ha una forma única de passar de coordenades internes a cartesianes.

Dins l'aspecte computacional cal fer notar que, la matriu  $B$  s'ha de calcular per a cada configuració nuclear degut a que s'utilitzen coordenades internes curvilínies en lloc de rectilínies.

### III.2.F Construcció de la matriu B.

En aquesta secció s'exposa la manera de construir la matriu B de l'equació (III.2.62) que nosaltres hem emprat. El nostre mètode es basa en el formulisme d'Eliashovich<sup>123</sup> i Wilson i col.<sup>124,125</sup> i utilitza la nomenclatura definida en la darrera secció.

L'expressió (III.2.62), que és vàlida per variacions infinitesimals de la geometria molecular, l'escrivim de la següent manera:

$$q_t = \sum_{i=1}^{3N} B_{t,i} x_i \quad t=1, \dots, M \quad (\text{III.2.72})$$

on els coeficients  $B_{t,i}$  són les constants a determinar per una geometria molecular donada. Si reagrupem les tres coordenades  $x_i$  associades a un àtom  $\alpha$  qualsevol, formen les components del vector  $\bar{l}_\alpha$ :

$$\bar{l}_\alpha = x_i \bar{e}_{i,\alpha} + x_{i+1} \bar{e}_{i+1,\alpha} + x_{i+2} \bar{e}_{i+2,\alpha} \quad (\text{III.2.73})$$

on  $\{\bar{e}_{i,\alpha}\}$  són uns vectors unitaris, i de la mateixa manera ho fem amb els elements  $\{B_{t,i}\}, \{B_{t,i+1}\}, \{B_{t,i+2}\}$  associats al mateix àtom  $\alpha$ , per formar un vector  $\bar{s}_{t,\alpha}$ :

$$\bar{s}_{t,\alpha} = B_{t,i} \bar{e}_{i,\alpha} + B_{t,i+1} \bar{e}_{i+1,\alpha} + B_{t,i+2} \bar{e}_{i+2,\alpha} \quad (\text{III.2.74})$$

aleshores l'expressió (III.2.72) queda de la següent manera:

$$q_t = \sum_{\alpha=1}^M \bar{s}_{t,\alpha} \bar{l}_{\alpha} \quad t = 1, \dots, M \quad (\text{III.2.75})$$

La fórmula (III.2.75) té l'avantatge respecte a (III.2.72) de que no és necessari definir cap tipus d'eixos per tal d'especificar les coordenades de desplaçament  $\{x_i\}$ . El vector  $\bar{s}_t$  ens indica la direcció en la qual un desplaçament de l'àtom  $\alpha$  produeix una major variació de  $q_t$ . És evident que si  $|\bar{l}_{\alpha}| = 1$  i els dos vectors tenen la mateixa direcció i sentit, aleshores la magnitud de  $q_t$  coincideix amb la de  $|\bar{s}_{t,\alpha}|$ , essent per tant aquesta direcció la més efectiva. El que ens resta doncs, és avaluar cada vector  $\bar{s}_{t,\alpha}$ . Com que per definir una geometria molecular en coordenades internes utilitzem les distàncies d'enllaç, angles d'enllaç i angles diedres, seran aquests els únics tipus de coordenades per als que avaluarem els elements de la matriu B.

a) Distància d'enllaç.



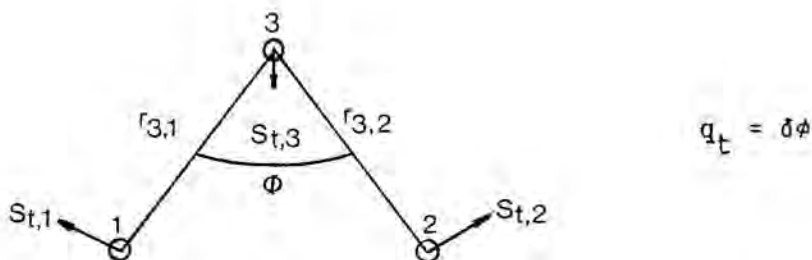
$$q_t = \delta l$$

Com es pot veure, la direcció més eficient, que fa que la variació de  $q_t$  sigui la més gran, és la línia que uneix els àtoms 1 i 2. Així doncs, com que  $\bar{l}_1 = -\bar{l}_2$  implica que  $\bar{s}_{t,1} = -\bar{s}_{t,2}$ , i per conveniència els agafem de forma que siguin vectors unitaris, resulta

$$\bar{s}_{t,1} = \bar{e}_{2,1} ; \quad \bar{s}_{t,2} = \bar{e}_{1,2} \quad (\text{III.2.76})$$

per a tots els altres àtoms diferents de 1 i 2 el vector  $\bar{s}_{t,\alpha}$  ( $\alpha \neq 1,2$ ) serà zero, ja que els seus desplaçaments no afecten  $q_t$ .

b) Angle d'enllaç.



L'angle d'enllaç és el format per dues distàncies d'enllaç unides per l'àtom 3. Com en el cas anterior, les  $\bar{s}_{t,\alpha}$  per  $\alpha \neq 1,2,3$  no intervindran a  $q_t$ , ja que els seus desplaçaments no modifiquen l'angle  $\phi$ .

Per deduir els  $\bar{s}_{t,\alpha}$  corresponents, utilitzarem la definició de

producte escalar, és a dir:

$$\cos \phi = \bar{e}_{3,1} \cdot \bar{e}_{3,2} \quad (\text{III.2.77})$$

les variacions infinitessimals de  $\phi$  s'obtenen diferenciant l'equació (III.2.77), és a dir:

$$\delta(\cos \phi) = -\sin \phi \delta\phi = \bar{e}_{3,1} \cdot \delta\bar{e}_{3,2} + \bar{e}_{3,2} \cdot \delta\bar{e}_{3,1} \quad (\text{III.2.78})$$

Ara interessa posar la variació dels vectors unitaris en funció dels arbitraris vectors desplaçaments  $\bar{l}_1, \bar{l}_2, \bar{l}_3$ .

En primer lloc fem servir la definició de vector unitari;

$$\bar{e}_{3,\alpha} = \bar{r}_{3,\alpha} / r_{3,\alpha} \quad \alpha=1,2 \quad (\text{III.2.79})$$

i si la diferenciem tindrem:

$$\delta\bar{e}_{3,\alpha} = (r_{3,\alpha} \cdot \delta\bar{r}_{3,\alpha} - \bar{r}_{3,\alpha} \cdot \delta r_{3,\alpha}) / r_{3,\alpha}^2 \quad (\text{III.2.80})$$

emprant una nova configuració nuclear desplaçada respecte l'anterior i relacionades les dues segons l'equació:

$$\bar{r}'_{3,\alpha} - \bar{r}_{3,\alpha} = \delta\bar{r}_{3,\alpha} = \bar{l}_\alpha - \bar{l}_3 \quad \alpha=1,2 \quad (\text{III.2.81})$$

on els vectors amb primes són els que pertanyen a la nova configuració.

A fi d'obtenir  $\delta r_{3,\alpha}$ , fem el producte escalar de (III.2.81) i ens oblidem dels termes de segon ordre de  $\bar{l}$ ; és a dir:

$$\delta\bar{r}_{3,\alpha} \cdot \delta\bar{r}_{3,\alpha} = 0 \quad (\text{III.2.82})$$

conseqüentment:

$$(r'_{3,\alpha})^2 - 2\bar{r}_{3,\alpha} \bar{r}'_{3,\alpha} + (r_{3,\alpha})^2 = 0 \quad (\text{III.2.83})$$

Introduint (III.2.81) a (III.2.83), obtenim:

$$(r'_{3,\alpha})^2 = (r_{3,\alpha})^2 + 2\bar{r}_{3,\alpha} \cdot (\bar{l}_\alpha - \bar{l}_3) \quad (\text{III.2.84})$$

aleshores utilitzant (III.2.79) i reagrupant termes, resulta

$$\delta r_{3,\alpha} = \delta(r_{3,\alpha})^2 / (2r_{3,\alpha}) = \bar{e}_{3,\alpha} \cdot (\bar{l}_\alpha - \bar{l}_3) \quad (\text{III.2.85})$$

Substituint (III.2.85) i (III.2.81) a (III.2.80) podem saber  $\delta\bar{e}_{3,1}$  i  $\delta\bar{e}_{3,2}$ . Introduint-les a (III.2.78) i reagrupant termes

segons els vectors 1 tindrem:

$$q_t = \delta\phi = \left( \frac{\cos\phi \cdot \bar{e}_{3,1} - \bar{e}_{3,2}}{r_{3,1} \cdot \sin\phi} \right) \bar{I}_1 + \left( \frac{\cos\phi \cdot \bar{e}_{3,2} - \bar{e}_{3,1}}{r_{3,2} \cdot \sin\phi} \right) \bar{I}_2 + \left[ \frac{(r_{3,1} - r_{3,2} \cdot \cos\phi) \cdot \bar{e}_{3,1} + (r_{3,2} - r_{3,1} \cdot \cos\phi) \cdot \bar{e}_{3,2}}{r_{3,1} \cdot r_{3,2} \cdot \sin\phi} \right] \cdot \bar{I}_3 \quad (\text{III.2.86})$$

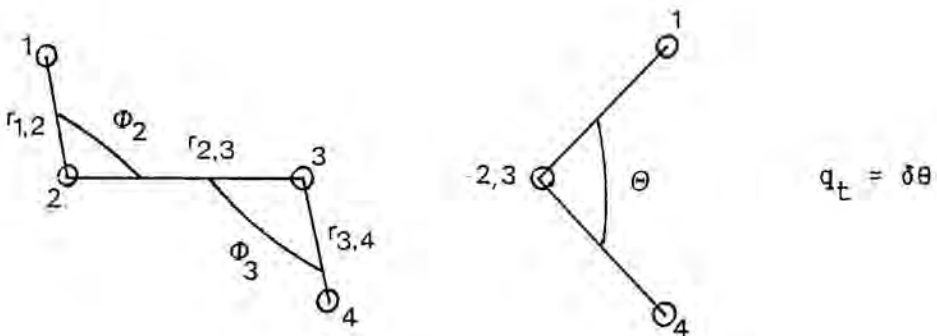
Comparant-la amb l'expressió (III.2.75) obtenim finalment:

$$\bar{s}_{t,1} = (\cos\phi \cdot \bar{e}_{3,1} - \bar{e}_{3,2}) / (r_{3,1} \cdot \sin\phi) \quad (\text{III.2.87.a})$$

$$\bar{s}_{t,2} = (\cos\phi \cdot \bar{e}_{3,2} - \bar{e}_{3,1}) / (r_{3,2} \cdot \sin\phi) \quad (\text{III.2.87.b})$$

$$\bar{s}_{t,3} = \left( (r_{3,1} - r_{3,2} \cdot \cos\phi) \cdot \bar{e}_{3,1} + (r_{3,2} - r_{3,1} \cdot \cos\phi) \cdot \bar{e}_{3,2} \right) / (r_{3,1} \cdot r_{3,2} \cdot \sin\phi) \quad (\text{III.2.87.c})$$

c) Angle diedre.



L'angle diedre  $\theta$  és defineix com l'angle format pels plans 1,2,3 i 2,3,4, en que els àtoms 1,4 estan units seqüencialment. L'expressió analítica de l'angle diedre  $\theta$  és:

$$\cos \theta = \vec{v}_1 \cdot \vec{v}_2 = ((\vec{e}_{1,2} \times \vec{e}_{2,3}) / \sin \phi_2) \cdot ((\vec{e}_{2,3} \times \vec{e}_{3,4}) / \sin \phi_3)$$

(III.2.88)

on  $\vec{v}_1$  i  $\vec{v}_2$  són els vectors unitaris perpendiculars als plans 1,2,3 i 2,3,4 respectivament.

Procedint d'una manera anàloga a la del cas b) podrem obtenir el vector  $\vec{s}$  per la coordenada interna  $\delta\theta$ , essent el resultat:

$$\vec{s}_{t,1} = -(\vec{e}_{1,2} \times \vec{e}_{2,3}) / (r_{1,2} \cdot \sin^2 \phi_2) \quad (\text{III.2.89.a})$$

$$\begin{aligned} \vec{s}_{t,2} = & ((r_{2,3} - r_{1,2} \cdot \cos \phi_2) / (r_{3,2} \cdot r_{1,2} \cdot \sin \phi_2)) \cdot ((\vec{e}_{1,2} \times \vec{e}_{2,3}) / \sin \phi_2) - \\ & (\cos \phi_3 / (r_{2,3} \cdot \sin \phi_3)) \cdot ((\vec{e}_{4,3} \times \vec{e}_{3,2}) / \sin \phi_3) \end{aligned} \quad (\text{III.2.89.b})$$

$$\begin{aligned} \vec{s}_{t,3} = & ((r_{1,4} - r_{1,2} \cdot \cos \phi_2) / (r_{1,4} \cdot r_{1,2} \cdot \sin \phi_2)) \cdot ((\vec{e}_{1,2} \times \vec{e}_{1,4}) / \sin \phi_2) - \\ & (\cos \phi_3 / (r_{1,4} \cdot \sin \phi_3)) \cdot ((\vec{e}_{4,3} \times \vec{e}_{3,2}) / \sin \phi_3) \end{aligned} \quad (\text{III.2.89.c})$$



$$\bar{s}_{t,4} = -(\bar{e}_{1,2} \times \bar{e}_{1,4}) / (r_{1,2} \cdot \sin^2 \phi_2) \quad (\text{III.2.89.d})$$

Com en els anteriors casos les  $\bar{s}_{t,\alpha}$  per  $\alpha \neq 1, 2, 3, 4$  no hi inter-  
vindran a  $q_t = \delta\theta$ .

### III.3 Comparacions numèriques i consideracions de càlcul sobre la metodologia emprada.

En aquest tercer apartat exposem, en primer lloc la comparació entre alguns algorismes utilitzats per a calcular l'energia que s'han discutit en les seccions anteriors. Posteriorment compararem les dues formes d'obtenir les derivades de l'energia respecte els paràmetres nuclears, és a dir, analítiques versus diferències finites. Essencialment, aquestes comparacions estan encaminades a avaluar l'eficiència i temps de càlcul emprat. També es discuteix la forma d'obtenir les derivades segones. Tots els càlculs que es presenten aquí, si no es diu el contrari, han estat obtinguts amb el hamiltonià aproximat MINDO/3.<sup>170</sup>

### III.3.A Comparació entre l'Operador d'Acoblament Generalitzat (O.A.G.) i les rotacions de Jacobi, per obtenir l'energia molecular.

En primer lloc compararem els algorismes per calcular l'energia electrònica molecular. Tenint present que en aquest treball es proposa el mètode de les rotacions de Jacobi, és obvi que un d'aquests mètodes a comparar sigui aquest, mentre que l'altre escollit és l'Operador d'Acoblament Generalitzat (O.A.G.), (vegi's secció III.1.B) per haver estat implementat anteriorment en el mètode MINDO/3.<sup>137</sup>

El primer problema que se'ns presenta, és establir el criteri de convergència que sigui el més equivalent possible entre els dos mètodes. Així doncs, mentre en l'Operador d'Acoblament Generalitzat, el seu criteri de convergència es basa en que entre dues iteracions succesives la variació de l'energia i de la matriu densitat sigui més petita que un valor donat inicialment, el mètode de les rotacions de Jacobi imposa el criteri de convergència sobre el sinus de rotació tal com s'explica en la secció III.1.D. Conseqüentment, hem de veure quina relació hi ha entre el criteri de convergència aplicat sobre el sinus i el que s'aplica sobre l'energia i matriu densitat en el cas de l'Opera-

dor d'Acoblament.

Els criteris sobre l'energia i la matriu densitat guarden una relació basada en que l'error de l'energia és de l'ordre del quadrat de l'error dels elements de la matriu densitat, i això ens permet unificar els criteris de convergència pel mètode de l'Operador d'Acoblament en un sol criteri.

L'equivalència de l'anterior criteri amb el criteri sobre el sinus aplicat en les rotacions de Jacobi s'ha establert fent ús de l'equació (III.1.76) de la secció III.1.D, ja que prop de la convergència, és a dir, quan el valor del sinus tendeix a zero, aleshores la variació de la matriu densitat és:

$$(\Delta D^{ij})_{\mu\nu} \approx (\omega_X - \omega_Y) sb_{\mu\nu} \quad (\text{III.3.1})$$

Conseqüentment l'error sobre la matriu densitat és del mateix ordre que el sinus, i per tant, es pot adoptar el mateix criteri de convergència per ambdós mètodes. Aquesta equivalència de criteris ha estat comprovada en diferents càlculs realitzats amb l'O.A.G. i el mètode de Jacobi observant en les dues la variació de la matriu densitat i de l'energia.

El criteri de convergència que nosaltres hem utilitzat en l'algorisme de les rotacions de Jacobi es que el sinus ha d'ésser igual o més petit a  $10^{-5}$ . Segons això i d'acord amb el que s'ha dit abans, els criteris de convergència emprats per l'Operador

d'Acoblament Generalitzat han estat per la variació de la matriu densitat entre dues iteracions igual o inferior a  $10^{-5}$  i la variació de l'energia  $10^{-7}$ .

En les taules (III.3), (III.4) i (III.5), s'exposen els resultats de diferents càlculs amb els dos mètodes esmentats per a molècules en estats electrònics de diferent multiplicitat i en alguns casos dins de cada multiplicitat es consideren estats electrònics de diferent simetria. Tots els resultats corresponen a un càlcul SCF i en el que s'han emprat com a vectors inicials els corresponents orbitals moleculars EHT.

A la taula (III.3) s'expressen els resultats per estats dobles. Es pot observar una clara eficiència del mètode de l'O.A.G. front al mètode de les rotacions de Jacobi, quant a temps de càlcul es refereix. En general, les relacions de temps entre els dos mètodes, tendeix a ésser més favorable al mètode de Jacobi, al augmentar la simetria molecular; així podem veure que mentre pels radicals pirazolil i imidazolil, de simetria  $C_{2v}$  i amb 23 O.M., les relacions són 0,57 i 0,44 respectivament, pel radical al·lil carbinílic, que és de simetria  $C_s$  i utilitza el mateix nombre d'orbitals moleculars, la relació de temps és de 0,25. Ara bé, aquest fet no sempre es compleix tant clarament, doncs es pot veure que pels radicals  $CH_2N$  i  $NH_2O$  de la mateixa simetria i amb el mateix número d'orbitals moleculars, les rela-

TAULA III.3

Comparació entre els mètodes O.A.G. i rotacions de Jacobi per l'estat doblet.

| molècula                                      | O.A.G.             |                   |                             |                 | JACOBI            |                 |                    |                 |
|---|--------------------|-------------------|-----------------------------|-----------------|-------------------|-----------------|--------------------|-----------------|
|   | o.m. <sup>b)</sup> | gps <sup>c)</sup> | sim <sup>d)</sup>           | t <sup>e)</sup> | it. <sup>f)</sup> | t <sup>e)</sup> | n.e. <sup>g)</sup> | r <sup>a)</sup> |
| c-C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> <sup>h)</sup> | 25                 | C <sub>2V</sub>   | <sup>2</sup> B <sub>1</sub> | 163,39          | 36                | 154,32          | 8                  | 1,06            |
| c-C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> <sup>i)</sup> | 29                 | C <sub>S</sub>    | <sup>2</sup> A'             | 124,73          | 18                | 313,68          | 6                  | 0,40            |
| etil  | 13                 | C <sub>1</sub>    | <sup>2</sup> A              | 16,45           | 22                | 31,36           | 6                  | 0,52            |
| vinil   | 11                 | C <sub>1</sub>    | <sup>2</sup> A              | 9,63            | 20                | 19,75           | 7                  | 0,49            |
| al.lil  | 17                 | C <sub>S</sub>    | <sup>2</sup> A''            | 164,60          | 108               | 571,86          | 76                 | 0,29            |
| ciclepropil                                   | 17                 | C <sub>S</sub>    | <sup>2</sup> A'             | 33,45           | 22                | 44,00           | 6                  | 0,76            |
| C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> <sup>j)</sup>   | 23                 | C <sub>1</sub>    | <sup>2</sup> A              | 90,29           | 26                | 359,80          | 9                  | 0,25            |
| C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                 | 29                 | C <sub>S</sub>    | <sup>2</sup> A'             | 138,06          | 20                | 658,85          | 7                  | 0,21            |
| CH <sub>3</sub> CCH <sub>2</sub>              | 17                 | C <sub>1</sub>    | <sup>2</sup> A <sub>1</sub> | 32,44           | 21                | 88,27           | 7                  | 0,37            |
| BH <sub>2</sub>                               | 6                  | C <sub>2V</sub>   | <sup>2</sup> A <sub>1</sub> | 2,13            | 19                | 3,07            | 7                  | 0,69            |
| HCO   | 9                  | C <sub>S</sub>    | <sup>2</sup> A'             | 6,48            | 23                | 10,31           | 8                  | 0,63            |
| NO <sub>2</sub>                               | 12                 | C <sub>2V</sub>   | <sup>2</sup> A <sub>1</sub> | 13,29           | 22                | 9,67            | 6                  | 1,37            |
| CH <sub>2</sub> N                             | 10                 | C <sub>1</sub>    | <sup>2</sup> A              | 7,88            | 21                | 15,92           | 9                  | 0,49            |
| NH <sub>2</sub> O                             | 10                 | C <sub>1</sub>    | <sup>2</sup> A              | 10,48           | 28                | 12,80           | 7                  | 0,82            |
| CH <sub>3</sub> O                             | 11                 | C <sub>1</sub>    | <sup>2</sup> A              | 79,04           | 165               | 88,23           | 40                 | 0,90            |
| CH <sub>3</sub>                               | 7                  | C <sub>1</sub>    | <sup>2</sup> A              | 3,25            | 20                | 3,39            | 4                  | 0,96            |
| NF <sub>2</sub>                               | 12                 | C <sub>2V</sub>   | <sup>2</sup> B <sub>1</sub> | --              | --                | 7,86            | 6                  | --              |
| pirazolil                                     | 23                 | C <sub>2V</sub>   | <sup>2</sup> A <sub>2</sub> | 80,76           | 27                | 141,35          | 10                 | 0,57            |

|            |    |          |           |       |    |        |   |      |
|------------|----|----------|-----------|-------|----|--------|---|------|
| imidazolil | 23 | $C_{2V}$ | ${}^2A_2$ | 46,78 | 16 | 107,09 | 8 | 0,44 |
| pirrolil   | 24 | $C_{2V}$ | ${}^2A_2$ | 69,33 | 21 | 133,98 | 8 | 0,52 |

---

Notes de la taula III.3

- a) Relació de temps entre els dos mètodes,  $r=(t_{OAG}/t_{JACOBI})$ .
- b) Número d'orbitals moleculars.
- c) Grup puntual de simetria.
- d) Estat electrònic.
- e) Temps en segons.
- f) Número d'iteracions.
- g) Número d'escombrades.
- h) Fórmula empírica del ciclopentadienil.
- i) Fórmula empírica del ciclopentanil.
- j) Fórmula empírica del al·lil carbinílic.

TAULA III.4

Comparació entre els mètodes O.A.G. i rotacions de Jacobi per l'estat triplet.

| molècula                         | O.A.G.  |                 |                             |        |        | JACOBI |         |      |
|----------------------------------|---------|-----------------|-----------------------------|--------|--------|--------|---------|------|
|                                  | o.m. b) | gps c)          | sim d)                      | t e)   | it. f) | t e)   | n.e. g) | r a) |
| ciclepentadiè                    | 26      | C <sub>2V</sub> | <sup>3</sup> B <sub>2</sub> | 151,75 | 30     | 160,09 | 7       | 0,95 |
| furè                             | 24      | C <sub>2V</sub> | <sup>3</sup> A <sub>2</sub> | 125,85 | 31     | 142,38 | 8       | 0,88 |
| etilè                            | 12      | C <sub>1</sub>  | <sup>3</sup> A              | 20,07  | 33     | 24,16  | 6       | 0,83 |
| CH <sub>2</sub> CCH <sub>2</sub> | 16      | C <sub>1</sub>  | <sup>3</sup> A              | 72,75  | 55     | 133,00 | 12      | 0,55 |
| t-butadiè                        | 22      | C <sub>2H</sub> | <sup>3</sup> B <sub>u</sub> | 69,67  | 22     | 81,08  | 6       | 0,86 |
| CH <sub>2</sub> O                | 10      | C <sub>S</sub>  | <sup>3</sup> A"             | 15,81  | 43     | 11,32  | 8       | 1,40 |
| CH <sub>2</sub> CO               | 14      | C <sub>1</sub>  | <sup>3</sup> A              | 30,13  | 33     | 52,27  | 9       | 0,58 |
| CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>  | 13      | C <sub>1</sub>  | <sup>3</sup> A              | 22,73  | 31     | 31,00  | 7       | 0,73 |
| NCN                              | 12      | D <sub>∞H</sub> | --                          | 7,00   | 15     | 8,42   | 6       | 0,83 |
| OCO                              | 12      | C <sub>2V</sub> | <sup>3</sup> B <sub>2</sub> | 29,80  | 50     | 12,11  | 7       | 2,46 |
| H <sub>2</sub> O                 | 6       | C <sub>2V</sub> | <sup>3</sup> B <sub>1</sub> | 2,14   | 18     | 2,79   | 4       | 0,77 |
| HNO                              | 9       | C <sub>S</sub>  | <sup>3</sup> A"             | 9,45   | 33     | 8,04   | 7       | 1,18 |
| HCCH                             | 10      | C <sub>2H</sub> | <sup>3</sup> A <sub>u</sub> | 8,11   | 23     | 6,55   | 5       | 1,24 |
| HCN                              | 9       | C <sub>S</sub>  | <sup>3</sup> A'             | 11,44  | 41     | 9,83   | 8       | 1,16 |
| CH <sub>2</sub> N <sub>2</sub>   | 14      | C <sub>1</sub>  | <sup>3</sup> A              | 88,53  | 97     | 98,30  | 15      | 0,90 |
| SH <sub>2</sub>                  | 6       | C <sub>2V</sub> | <sup>3</sup> B <sub>1</sub> | 3,28   | 29     | 2,76   | 4       | 1,19 |
| HCF                              | 6       | C <sub>S</sub>  | <sup>3</sup> A"             | 12,20  | 42     | 9,29   | 7       | 1,31 |
| HCCL                             | 9       | C <sub>S</sub>  | <sup>3</sup> A"             | 6,07   | 21     | 8,12   | 6       | 0,75 |



|   |    |                 |                             |       |    |       |   |      |
|---|----|-----------------|-----------------------------|-------|----|-------|---|------|
| c-C <sub>3</sub> H <sub>2</sub> <sup>h)</sup> | 14 | C <sub>2V</sub> | <sup>3</sup> B <sub>1</sub> | 25,67 | 29 | 19,50 | 7 | 1,32 |
| c-C <sub>3</sub> H <sub>2</sub> <sup>h)</sup> | 14 | C <sub>2V</sub> | <sup>3</sup> A <sub>2</sub> | 21,37 | 24 | 14,94 | 6 | 1,43 |

---

Notes de la taula III.4

- a) Relació de temps entre els dos mètodes,  $r=(t_{OAG}/t_{JACOBI})$ .
- b) Número d'orbitals moleculars.
- c) Grup puntual de simetria.
- d) Estat electrònic.
- e) Temps en segons.
- f) Número d'iteracions.
- g) Número d'escombrades.
- h) Fòrmula empírica del ciclepropanilidè.

TAULA III.5

Comparació entre els mètodes O.A.G. i rotacions de Jacobi per l'estat singlet monoexcitat.

| molècula                                      | O.A.G.  |                 |                             |       | JACOBI |        |         |      |
|---|---------|-----------------|-----------------------------|-------|--------|--------|---------|------|
|   | o.m. b) | gps c)          | sim d)                      | t e)  | it. f) | t e)   | n.e. g) | r a) |
| CH <sub>2</sub>                               | 6       | C <sub>2V</sub> | <sup>1</sup> B <sub>1</sub> | 2,30  | 12     | 2,85   | 4       | 0,81 |
| CO <sub>2</sub>                               | 12      | C <sub>2V</sub> | <sup>1</sup> B <sub>2</sub> | 30,59 | 29     | 13,50  | 8       | 2,27 |
| H <sub>2</sub> O                              | 6       | C <sub>2V</sub> | <sup>1</sup> B <sub>1</sub> | 2,65  | 14     | 2,61   | 3       | 1,02 |
| SH <sub>2</sub>                               | 6       | C <sub>2V</sub> | <sup>1</sup> B <sub>1</sub> | 4,90  | 27     | 2,83   | 4       | 1,73 |
| HNO   | 9       | C <sub>S</sub>  | <sup>1</sup> A"             | 21,96 | 45     | 11,36  | 11      | 1,93 |
| HCCH  | 10      | C <sub>2H</sub> | <sup>1</sup> A <sub>u</sub> | 12,14 | 19     | 6,59   | 5       | 1,84 |
| t-butadiè                                     | 22      | C <sub>2H</sub> | <sup>1</sup> B <sub>u</sub> | --    | --     | 211,67 | 16      | --   |
| etilè   | 12      | C <sub>1</sub>  | <sup>1</sup> A              | --    | --     | 43,06  | 9       | --   |
| CH <sub>2</sub> CCH <sub>2</sub>              | 16      | C <sub>1</sub>  | <sup>1</sup> A              | --    | --     | 137,80 | 12      | --   |
| CH <sub>2</sub> O                             | 10      | C <sub>S</sub>  | <sup>1</sup> A"             | 20,73 | 32     | 10,63  | 7       | 1,95 |
| CH <sub>2</sub> CO                            | 14      | C <sub>1</sub>  | <sup>1</sup> A              | --    | --     | 59,42  | 8       | --   |
| CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>               | 13      | C <sub>1</sub>  | <sup>1</sup> A              | --    | --     | 96,78  | 18      | --   |
| ciclepentadiè                                 | 26      | C <sub>2V</sub> | <sup>1</sup> B <sub>2</sub> | --    | --     | 231,84 | 10      | --   |
| c-C <sub>3</sub> H <sub>2</sub> <sup>h)</sup> | 14      | C <sub>2V</sub> | <sup>1</sup> A <sub>2</sub> | 44,44 | 27     | 18,56  | 6       | 2,39 |
| c-C <sub>3</sub> H <sub>2</sub> <sup>h)</sup> | 14      | C <sub>2V</sub> | <sup>1</sup> B <sub>1</sub> | --    | --     | 24,07  | 9       | --   |
| HCF   | 9       | C <sub>S</sub>  | <sup>1</sup> A"             | --    | --     | 11,91  | 9       | --   |
| HCCl  | 9       | C <sub>S</sub>  | <sup>1</sup> A"             | --    | --     | 9,60   | 7       | --   |
| HCN   | 9       | C <sub>S</sub>  | <sup>1</sup> A'             | --    | --     | 28,08  | 20      | --   |

|                                |    |                |                |    |    |        |    |    |
|--------------------------------|----|----------------|----------------|----|----|--------|----|----|
| CH <sub>2</sub> N <sub>2</sub> | 14 | C <sub>1</sub> | <sup>1</sup> A | -- | -- | 108,93 | 14 | -- |
|--------------------------------|----|----------------|----------------|----|----|--------|----|----|

---

Notes de la taula III.5

- a) Relació de temps entre els dos mètodes,  $r = (t_{\text{OAG}}/t_{\text{JACOBI}})$ .
- b) Número d'orbitals moleculars.
- c) Grup puntual de simetria.
- d) Estat electrònic.
- e) Temps en segons.
- f) Número d'iteracions.
- g) Número d'escombrades.
- h) Fórmula empírica del ciclepropanilidè.

cions de temps són 0,49 i 0,82 respectivament.

Pel que respecta a la taula (III.4), corresponen als resultats per l'estat triplet, es pot observar que les relacions de temps entre els dos mètodes ja no és tant pronunciada com passava amb l'estat doblet, i en alguns casos és el mètode de les rotacions de Jacobi, el més eficient, tal com es veu amb el càlcul del  $C_3H_2$  en els seus dos estats  ${}^3B_1$  i  ${}^3A_2$  o en la molècula de  $CO_2$ . Tampoc un augment de la simetria molecular per un mateix nombre d'orbitals moleculars fa que hi hagi una pronunciada variació de temps, com passava en l'estat doblet.

Si observem la taula (III.5), on hi ha exposats els càlculs moleculars corresponents a l'estat singlet monoexcitat, veiem que el mètode de les rotacions de Jacobi és sempre molt més eficient que l'O.A.G.. Aquesta eficiència ho és en tots els sentits tan des d'el punt de vista de temps de càlcul, com en la de garantir sempre la convergència.

En els casos en que l'O.A.G., i dins de l'estat singlet monoexcitat, presentava problemes de convergència, a efectes de aconseguir-la, es van utilitzar tècniques addicionals com l'operador de desplaçament i manipulació simultània dels paràmetres  $\{\theta_{IJ}\}$  de la part de l'operador corresponent a l'hermiticitat dels multiplicadors de Lagrange, tal com es va discutir en la secció III.1.B. Els valors dels paràmetres  $\{\beta_S\}$  de l'expressió (III.1.24) que van ser emprats per nosaltres són:

$$\beta_C = -80,0, \beta_{O_1} = -40,0, \beta_{O_2} = -20,0, \beta_V = 60,0$$

i un valor pel paràmetre de decreixement exponencial de  $X = 1,5$ . Pel que fa als paràmetres  $\{\theta_{IJ}\}$  que es van emprar, en els diferents càlculs SCF són:

$$\theta_{IJ} = -\theta_{JI} = 1,0, 0,5, 0,1 \quad I \neq J, \quad \forall I, J$$

Amb totes aquestes manipulacions no s'aconseguí la convergència de cap molècula de l'estat singlet monoexcitat, que sense aquestes tècniques addicionals no convergia.

Si pensem que l'estructura energètica d'una funció d'ona biconfiguracional és equivalent a la de l'estat singlet monoexcitat, i que aquesta presenta greus problemes de convergència fent ús de l'O.A.G., aleshores molt més difícil serà la convergència pel cas biconfiguracional, on els paràmetres d'estat van variant per cada iteració, en lloc de mantenir-se fixes, com passava en el cas singlet monoexcitat.

Per aquesta raó ja no exposem cap taula comparativa entre molècules calculades amb la funció d'ona biconfiguracional usant els mètodes O.A.G. i rotacions de Jacobi. Tots aquests resultats recolzen el que ja va indicar Hinze<sup>45</sup> sobre la baixa convergència del algorisme d'O.A.G., i que ho atribuïa al fet que aquest

depenia en un alt grau dels orbitals.

Les comparacions intrínseques dels dos mètodes és una mica difícil, ja que són dues formes diferents de resoldre un mateix problema; tot i així, podem establir una analogia entre ells. Una analogia interessant és la que hi ha entre les anomenades iteracions del mètode O.A.G. i escombrades pel mètode de les rotacions de Jacobi. Observant les taules (III.3), (III.4) i (III.5) es veu que per un càlcul SCF, les rotacions de Jacobi necessiten menys escombrades que iteracions necessita l'O.A.G.. Això sembla d'entrada una contradicció pel fet de que per alguns estats (doblet i triplet) l'O.A.G. és més eficient, quant a temps, que el mètode de les rotacions de Jacobi.

Aquesta aparent ambigüitat queda resolta si comparem les equacions que es realitzen. Una iteració està formada per les següents etapes: construcció dels projectors, construcció de l'operador de Fock, càlcul de l'energia amb el corresponent test de convergència, formació de l'Operador d'Acoblament i posterior diagonalització d'aquest per d'aquesta manera tornar a començar el cicle; mentre que les escombrades d'una rotació Jacobiana consisteixen en: construcció dels projectors i d'unes matrius A i B (equacions (III.1.80), (III.1.81), secció III.1.D), computació dels coeficients del polinomi  $\Delta E$  (equació III.1.67, secció III.1.D) i amb una posterior avaluació del màxim decrement de  $\Delta E$ , havent-se de repetir aquestes tres etapes per cadascuna de

les parelles d'orbitals moleculars actius. Si tenim en compte que el coeficient  $E_1$  del polinomi  $\Delta E$ , equival pràcticament a la construcció de l'operador de Fock i formació posterior de l'Operador d'Acoblament i els tres coeficients restants són d'una complexitat de càlcul molt semblant, queda justificat que essent menys el nombre d'escombrades, la quantitat de temps sigui més gran que el que empraria l'O.A.G.. Evidentment, si l'Operador d'Acoblament presenta problemes de convergència, com en el cas de l'estat singlet monoexcitat, aleshores ha d'emprar moltes iteracions per aconseguir l'autocoherència; és aleshores quan les rotacions de Jacobi són més eficients. L'avantatge d'aquestes és que en cada rotació hi ha una millora de l'energia i consegüentment dels orbitals moleculars, o dit en altres paraules, sempre va orientat cap al punt de convergència, fet que no es produeix en les iteracions de l'O.A.G.. Aquesta situació és més pronunciada quan augmenta el nombre de capes obertes.

A efectes de poder veure el comportament de les rotacions de Jacobi en el cas biconfiguracional, s'han fet unes comparacions amb el corresponent estat singlet monoexcitat, calculat amb el mateix mètode, degut al que ja s'ha mencionat anteriorment, de la no convergència de l'O.A.G. per aquesta funció d'ona i el isomorfisme existent entre l'estructura electrònica del singlet monoexcitat amb el biconfiguracional. En la taula (III.6) s'exposen

TAULA III.6

Temps emprat pel mètode de les rotacions de Jacobi pel cas biconfiguracional.

| molècula                                      | estat electrònic            | n <sup>o</sup> o.m. | gps <sup>a)</sup> | temps (s) | escombrades |
|---|-----------------------------|---------------------|-------------------|-----------|-------------|
| CH <sub>2</sub>                               | <sup>1</sup> A <sub>1</sub> | 6                   | C <sub>2V</sub>   | 4,59      | 9           |
| CO <sub>2</sub>                               | <sup>1</sup> A <sub>1</sub> | 12                  | C <sub>2V</sub>   | 33,77     | 19          |
| H <sub>2</sub> O                              | <sup>1</sup> A <sub>1</sub> | 6                   | C <sub>2V</sub>   | 3,70      | 6           |
| SH <sub>2</sub>                               | <sup>1</sup> A <sub>1</sub> | 6                   | C <sub>2V</sub>   | 3,61      | 6           |
| HNO   | <sup>1</sup> A'             | 9                   | C <sub>S</sub>    | 12,96     | 9           |
| C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>                 | <sup>1</sup> A <sub>g</sub> | 22                  | C <sub>2H</sub>   | 7,97      | 5           |
| t-butadiè                                     | <sup>1</sup> A <sub>g</sub> | 22                  | C <sub>2H</sub>   | 223,39    | 15          |
| etilè   | <sup>1</sup> A              | 12                  | C <sub>1</sub>    | 55,98     | 11          |
| CH <sub>2</sub> CCH <sub>2</sub>              | <sup>1</sup> A              | 16                  | C <sub>1</sub>    | 1281,62   | 93 •        |
| CH <sub>2</sub> O                             | <sup>1</sup> A'             | 10                  | C <sub>S</sub>    | 15,68     | 8           |
| CH <sub>2</sub> CO                            | <sup>1</sup> A              | 14                  | C <sub>1</sub>    | 557,65    | 74 •        |
| CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>               | <sup>1</sup> A              | 13                  | C <sub>1</sub>    | 90,68     | 15          |
| c-C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> <sup>b)</sup> | <sup>1</sup> A <sub>1</sub> | 26                  | C <sub>2V</sub>   | 282,30    | 11          |
| C <sub>3</sub> H <sub>2</sub>                 | <sup>1</sup> A <sub>1</sub> | 14                  | C <sub>2V</sub>   | 33,38     | 10          |
| HCF   | <sup>1</sup> A'             | 9                   | C <sub>S</sub>    | 18,31     | 13          |
| HCCl  | <sup>1</sup> A'             | 9                   | C <sub>S</sub>    | 19,83     | 15          |
| HCN   | <sup>1</sup> A'             | 9                   | C <sub>S</sub>    | 22,36     | 14          |
| CH <sub>2</sub> N <sub>2</sub>                | <sup>1</sup> A              | 14                  | C <sub>1</sub>    | 435,92    | 57          |



Notes de la taula III.6

- a) Grup puntual de simetria. La simetria i geometria molecular corresponen al mínim de l'estat singlet capes obertes.
- b) Fórmula empírica del ciclopentadiè.

els resultats. Els orbitals moleculars inicials utilitzats són els mateixos pels dos casos. Com era obvi d'esperar en general es necessiten més escombrades i conseqüentment més temps que pel corresponent estat singlet monoexcitat; i en les molècules que no tenen simetria la convergència és molt més costosa quant a temps i escombrades es refereix; fet que també ens hem trobat en els altres estats estudiats.

III.3.B Comparació entre formes diferents d'obtenir les derivades primeres de la funció energia respecte els paràmetres nuclears.

Comparem ací l'efectivitat quant a temps de càlcul de les derivades primeres analítiques en front de les derivades obtingudes per diferències finites.

Per realçar aquesta diferència cal dir que les derivades per diferències finites d'un punt qualsevol  $X$ , s'han calculat utilitzant la següent expressió:

$$\delta E / \delta x_i = (E'_{x_{i+\Delta x}} - E'_{x_{i-\Delta x}}) / (2 \cdot \Delta x) \quad i=1, \dots, 3N$$

(III.3.2)

on,  $x_i$  és una coordenada cartessiana del punt  $X, i$

$$E'_{x_{i+\Delta x}} = \langle \Psi | \hat{H}'_{x_{i+\Delta x}} | \Psi \rangle \quad (III.3.3)$$

A (III.3.3),  $\hat{H}'_{x_{i+\Delta x}}$  és un "hamiltonià" pertorbat respecte la geometria del punt estacionari, que solament és funció dels termes que depenen de les distàncies interatòmiques i  $\Psi$  és la funció d'ona obtinguda fent ús del camp autocoherent en el punt

X. Així doncs, per calcular els valors  $E'_{xi+\Delta x}$  de l'equació (III.3.3), no s'optimitza en cap moment la funció  $\Psi$ , ja que s'utilitza el fet que la funció d'ona és variacional. El valor de  $\Delta x$  emprat en els nostres càlculs és de  $\Delta x = 5 \cdot 10^{-7}$  Å.

Les taules (III.7), (III.8), (III.9) i (III.10) exposen per varies molècules de diferent tamany i estats electrònics, els valors de RMS per les coordenades cartesianes i internes, així com una relació de temps entre les dues formes d'obtenir les derivades primeres en coordenades cartesianes.

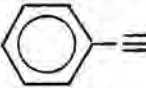

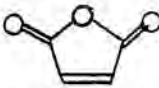
Es interessant d'observar que les mateixes molècules però amb diferents estats electrònics que impliquin una diferència en el nombre de capes, com per exemple l'estat singlet i triplet, el temps emprat per calcular les derivades en coordenades és pràcticament el mateix. Aquesta observació es compleix tan si es calculen per diferències finites o analíticament.

El valor mitjà obtingut a partir dels valors mitjans de les relacions de temps calculats per cada un dels estats electrònics és de 3,72; és a dir, que el càlcul analític dels gradients en coordenades cartesianes és pràcticament quatre vegades més ràpid que per diferències finites, emprant el mètode anteriorment descrit.

Però aquest estalvi de temps per utilitzar derivades analítiques en coordenades cartesianes, queda disminuït notablement, àdhuc algunes vegades sobrepasat, si considerem la transformació

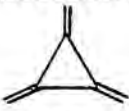

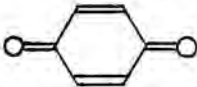
TAULA III.7

Comparació de derivades per l'estat singlet capes tancades.

| molècula                      |  |  |  |
|-------------------------------|---|---|--|
| simetria                      | $C_{2V}$  | $D_{6H}$  | $C_{2V}$   |
| estat electrònic              | $1A_1$  | $1A_{1g}$   | $1A_1$   |
| derivades diferències finites |   |   |  |
| RMSC <sup>a)</sup>            | 0,005910  | 0,000230  | 0,001765   |
| RMSI <sup>b)</sup>            | 0,006762  | 0,000573  | 0,001670   |
| $t_{cart.}$ (s)               | 5,96  | 3,83  | 2,66   |
| $t_{total}$ (s)               | 7,14  | 4,27  | 2,89   |
| derivades analítiques         |   |   |  |
| RMSC <sup>a)</sup>            | 0,004952  | 0,001072  | 0,003241   |
| RMSI <sup>b)</sup>            | 0,005552  | 0,001654  | 0,005026   |
| $t_{cart.}$ (s)               | 1,61  | 1,03  | 0,88   |
| $t_{total}$ (s)               | 10,48   | 3,58  | 2,02   |
| $r^{c)}$                      | 3,70  | 3,72  | 3,02   |

TAULA III.7 (cont.)

Comparació de derivades per l'estat singlet capes tancades.

|                               |   |   |  |
|-------------------------------|---|---|--|
| molècula                      |  |  |  |
| simetria                      | $D_{3H}$  | $C_{2V}$  | $D_{2H}$   |
| estat electrònic              | $1A'_1$   | $1A_1$  | $1A_g$   |
| derivades diferències finites |   |   |  |
| RMSC <sup>a)</sup>            | 0,000379  | 0,045822  | 0,001090   |
| RMSI <sup>b)</sup>            | 0,000825  | 0,033986  | 0,001424   |
| $t_{\text{cart.}}$ (s)        | 3,86  | 5,71  | 4,46   |
| $t_{\text{total}}$ (s)        | 4,29  | 6,63  | 5,13   |
| derivades analítiques         |   |   |  |
| RMSC <sup>a)</sup>            | 0,001261  | 0,045511  | 0,006711   |
| RMSI <sup>b)</sup>            | 0,001478  | 0,034423  | 0,004864   |
| $t_{\text{cart.}}$ (s)        | 1,05  | 1,62  | 1,37   |
| $t_{\text{total}}$ (s)        | 3,63  | 7,72  | 5,55   |
| $r^c)$                        | 3,68  | 3,52  | 3,26   |

Notes de la taula III.7

a)  $RMSC = \sqrt{(\sum_i^N g_i^2 / N)}$   $N = 3 * n^{\circ} \text{ d'atòms.}$

b)  $RMSI = \sqrt{(\sum_i^M g_i^2 / M)}$   $M = n^{\circ} \text{ de coordenades}$   
internes  $(3 * (n^{\circ} \text{ d'atòms}) - 6)$ .

c) Relació entre els temps de derivades diferències finites en coordenades cartesianes i derivades analítiques en coordenades cartesianes,  $r = (t_{\text{cart.}}^{\text{ddf}} / t_{\text{cart.}}^{\text{da}})$ .

TAULA III.8

Comparació de derivades per l'estat doblet.

| molècula                      | $C_5H_5$  | $C_5H_9$ | etil     | vinil    |
|-------------------------------|-----------|----------|----------|----------|
| simetria                      | $C_{2v}$  | $C_s$    | $C_1$    | $C_1$    |
| estat electrònic              | $2_{B_1}$ | $2_{A'}$ | $2_A$    | $2_A$    |
| derivades diferències finites |           |          |          |          |
| RMSC <sup>a)</sup>            | 0,063379  | 1,525676 | 0,273979 | 0,063266 |
| RMSI <sup>b)</sup>            | 0,048773  | 0,852956 | 0,201485 | 0,047793 |
| $t_{cart.}$ (s)               | 3,29      | 5,17     | 1,12     | 0,68     |
| $t_{total}$ (s)               | 3,69      | 6,06     | 1,26     | 0,76     |
| derivades analítiques         |           |          |          |          |
| RMSC <sup>a)</sup>            | 0,056309  | 1,525320 | 0,273539 | 0,068093 |
| RMSI <sup>b)</sup>            | 0,044549  | 0,852883 | 0,193630 | 0,049997 |
| $t_{cart.}$ (s)               | 0,87      | 1,36     | 0,28     | 0,16     |
| $t_{total}$ (s)               | 3,46      | 8,70     | 1,15     | 0,61     |
| $r^c)$                        | 3,78      | 3,80     | 4,00     | 4,25     |



TAULA III.8 (cont.)

Comparació de derivades per l'estat doblet.

| molècula                      | al.lil   | ciclepropil | $C_7H_7^d)$ | $C_6H_5$ |
|-------------------------------|----------|-------------|-------------|----------|
| simetria                      | $C_S$    | $C_S$       | $C_1$       | $C_S$    |
| estat electrònic              | $^2A''$  | $^2A'$      | $^2A$       | $^2A'$   |
| -----                         |          |             |             |          |
| derivades diferències finites |          |             |             |          |
| -----                         |          |             |             |          |
| RMSC <sup>a)</sup>            | 6,370127 | 0,504431    | 238,996914  | 0,579453 |
| RMSI <sup>b)</sup>            | 6,653574 | 0,540351    | 303,022437  | 0,290711 |
| $t_{cart.}$ (s)               | 1,70     | 1,69        | 3,16        | 4,34     |
| $t_{total}$ (s)               | 1,85     | 2,06        | 3,53        | 4,81     |
| -----                         |          |             |             |          |
| derivades analítiques         |          |             |             |          |
| -----                         |          |             |             |          |
| RMSC <sup>a)</sup>            | 6,539831 | 0,504962    | 238,996569  | 0,581522 |
| RMSI <sup>b)</sup>            | 6,573534 | 0,541215    | 303,023684  | 0,291939 |
| $t_{cart.}$ (s)               | 0,44     | 0,44        | 0,83        | 1,15     |
| $t_{total}$ (s)               | 1,29     | 3,66        | 2,81        | 4,46     |
| -----                         |          |             |             |          |
| $r^c)$                        | 4,25     | 3,84        | 3,81        | 3,77     |
| -----                         |          |             |             |          |

TAULA III.8 (cont.)

Comparació de derivades per l'estat doblet.

| molècula                      | CH <sub>3</sub> CCH <sub>2</sub> | C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> <sup>e)</sup> | BH <sub>2</sub>             | HCO             |
|-------------------------------|----------------------------------|---|-----------------------------|-----------------|
| simetria                      | C <sub>1</sub>                   | C <sub>S</sub>                              | C <sub>2V</sub>             | C <sub>S</sub>  |
| estat electrònic              | <sup>2</sup> A                   | <sup>2</sup> A'                             | <sup>2</sup> A <sub>1</sub> | <sup>2</sup> A' |
| derivades diferències finites |                                  |   |                             |                 |
| RMSC <sup>a)</sup>            | 0,153886                         | 10,285231                                   | 0,009851                    | 0,140985        |
| RMSI <sup>b)</sup>            | 0,114551                         | 10,347592                                   | 0,016569                    | 0,141176        |
| t <sub>cart.</sub> (s)        | 1,68                             | 6,65  | 0,21                        | 0,27            |
| t <sub>total</sub> (s)        | 1,84                             | 7,55  | 0,23                        | 0,30            |
| derivades analítiques         |                                  |   |                             |                 |
| RMSC <sup>a)</sup>            | 0,154877                         | 10,296121                                   | 0,010350                    | 0,145180        |
| RMSI <sup>b)</sup>            | 0,112996                         | 11,032058                                   | 0,017439                    | 0,146048        |
| t <sub>cart.</sub> (s)        | 0,42                             | 1,85  | 0,05                        | 0,08            |
| t <sub>total</sub> (s)        | 1,27                             | 8,00  | 0,18                        | 0,20            |
| r <sup>c)</sup>               | 3,98                             | 3,59  | 4,20                        | 3,38            |

TAULA III.8 (cont.)

Comparació de derivades per l'estat doblet.

| molècula                      | NO <sub>2</sub>             | CH <sub>2</sub> N | NH <sub>2</sub> O | CH <sub>3</sub> O |
|-------------------------------|-----------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| simetria                      | C <sub>2V</sub>             | C <sub>1</sub>    | C <sub>1</sub>    | C <sub>1</sub>    |
| estat electrònic              | <sup>2</sup> A <sub>1</sub> | <sup>2</sup> A    | <sup>2</sup> A    | <sup>2</sup> A    |
| derivades diferències finites |                             |                   |                   |                   |
| RMSC <sup>a)</sup>            | 0,154073                    | 0,021362          | 0,207485          | 0,272356          |
| RMSI <sup>b)</sup>            | 0,186884                    | 0,018759          | 0,128552          | 0,204090          |
| t <sub>cart.</sub> (s)        | 0,39                        | 0,47              | 0,37              | 0,66              |
| t <sub>total</sub> (s)        | 0,41                        | 0,56              | 0,46              | 0,74              |
| derivades analítiques         |                             |                   |                   |                   |
| RMSC <sup>a)</sup>            | 0,155802                    | 0,019747          | 0,209993          | 0,274502          |
| RMSI <sup>b)</sup>            | 0,189086                    | 0,021182          | 0,130723          | 0,204403          |
| t <sub>cart.</sub> (s)        | 0,14                        | 0,12              | 0,12              | 0,16              |
| t <sub>total</sub> (s)        | 0,28                        | 0,72              | 0,71              | 0,60              |
| r <sup>c)</sup>               | 2,79                        | 3,92              | 3,08              | 4,13              |

TAULA III.8 (cont.)

Comparació de derivades per l'estat doblet.

| molècula                      | CH <sub>3</sub>             | pirazolil                   | imidazolil                  | pirrolil                    |
|-------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| simetria                      | C <sub>3v</sub>             | C <sub>2v</sub>             | C <sub>2v</sub>             | C <sub>2v</sub>             |
| estat electrònic              | <sup>2</sup> A <sub>1</sub> | <sup>2</sup> A <sub>2</sub> | <sup>2</sup> A <sub>2</sub> | <sup>2</sup> A <sub>2</sub> |
| derivades diferències finites |                             |                             |                             |                             |
| RMSC <sup>a)</sup>            | 0,063544                    | 0,018418                    | 0,013041                    | 0,020035                    |
| RMSI <sup>b)</sup>            | 0,033925                    | 0,054946                    | 0,017847                    | 0,040841                    |
| t <sub>cart.</sub> (s)        | 0,35                        | 2,50                        | 2,72                        | 3,10                        |
| t <sub>total</sub> (s)        | 0,40                        | 2,71                        | 2,93                        | 3,42                        |
| derivades analítiques         |                             |                             |                             |                             |
| RMSC <sup>a)</sup>            | 0,065443                    | 0,016331                    | 0,013600                    | 0,018621                    |
| RMSI <sup>b)</sup>            | 0,034930                    | 0,044061                    | 0,017321                    | 0,038710                    |
| t <sub>cart.</sub> (s)        | 0,07                        | 0,67                        | 0,66                        | 0,76                        |
| t <sub>total</sub> (s)        | 0,36                        | 2,20                        | 2,22                        | 2,78                        |
| r <sup>c)</sup>               | 5,00                        | 3,73                        | 4,12                        | 4,08                        |

a)  $RMSC = \sqrt{(\sum_i^N g_i^2 / N)}$        $N = 3 * n^{\circ} \text{ d'atòms.}$

b)  $RMSI = \sqrt{(\sum_i^M g_i^2 / M)}$        $M = n^{\circ} \text{ de coordenades}$   
internes  $(3 * (n^{\circ} \text{ d'atòms}) - 6)$ .

c) Relació entre els temps de derivades diferències finites en coordenades cartesianes i derivades analítiques en coordenades cartesianes,  $r = (t_{\text{cart.}}^{\text{ddf}} / t_{\text{cart.}}^{\text{da}})$ .

d) Fórmula empírica del al.lil carbinílic.

e) Fórmula empírica del benzil.

TAULA III.9

Comparació de derivades per l'estat triplet.

| molècula                      | $C_5H_5^{d)}$ | furè     | etil     | $CH_2CCH_2$ |
|-------------------------------|---------------|----------|----------|-------------|
| simetria                      | $C_{2V}$      | $C_{2V}$ | $C_1$    | $C_1$       |
| estat electrònic              | $^3B_2$       | $^3A_2$  | $^3A$    | $^3A$       |
| derivades diferències finites |               |          |          |             |
| RMSC <sup>a)</sup>            | 0,047589      | 0,644412 | 0,050995 | 0,467284    |
| RMSI <sup>b)</sup>            | 0,040817      | 0,510158 | 0,032992 | 0,364306    |
| $t_{cart.}$ (s)               | 3,72          | 2,76     | 0,91     | 1,39        |
| $t_{total}$ (s)               | 4,24          | 2,98     | 1,08     | 1,57        |
| derivades analítiques         |               |          |          |             |
| RMSC <sup>a)</sup>            | 0,047303      | 0,646465 | 0,047370 | 0,468526    |
| RMSI <sup>b)</sup>            | 0,042118      | 0,509907 | 0,031809 | 0,363851    |
| $t_{cart.}$ (s)               | 1,02          | 0,80     | 0,23     | 0,36        |
| $t_{total}$ (s)               | 4,24          | 1,92     | 1,09     | 1,34        |
| $r^{c)}$                      | 3,65          | 3,45     | 3,96     | 3,86        |

TAULA III.9 (cont.)

Comparació de derivades per l'estat triplet.

| molècula                      | t-butadiè                   | CH <sub>2</sub> O | CH <sub>2</sub> CO | CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub> |
|-------------------------------|-----------------------------|-------------------|--------------------|---------------------------------|
| simetria                      | C <sub>2H</sub>             | C <sub>S</sub>    | C <sub>1</sub>     | C <sub>1</sub>                  |
| estat electrònic              | <sup>3</sup> B <sub>u</sub> | <sup>3</sup> A''  | <sup>3</sup> A     | <sup>3</sup> A                  |
| derivades diferències finites |                             |                   |                    |                                 |
| RMSC <sup>a)</sup>            | 0,170421                    | 0,187069          | 0,360644           | 0,055314                        |
| RMSI <sup>b)</sup>            | 0,107408                    | 0,202217          | 0,347892           | 0,044927                        |
| t <sub>cart.</sub> (s)        | 2,78                        | 0,44              | 0,82               | 1,12                            |
| t <sub>total</sub> (s)        | 3,04                        | 0,52              | 0,94               | 1,32                            |
| derivades analítiques         |                             |                   |                    |                                 |
| RMSC <sup>a)</sup>            | 0,170356                    | 0,189520          | 0,357947           | 0,055210                        |
| RMSI <sup>b)</sup>            | 0,107042                    | 0,206328          | 0,344826           | 0,043894                        |
| t <sub>cart.</sub> (s)        | 0,70                        | 0,12              | 0,24               | 0,27                            |
| t <sub>total</sub> (s)        | 2,24                        | 0,72              | 1,05               | 1,45                            |
| r <sup>c)</sup>               | 3,97                        | 3,33              | 3,42               | 4,15                            |

TAULA III.9 (cont.)

Comparació de derivades per l'estat triplet.

| molècula                      | NCN             | OCO                         | H <sub>2</sub> O            | HNO              |
|-------------------------------|-----------------|-----------------------------|-----------------------------|------------------|
| simetria                      | D <sub>∞h</sub> | C <sub>2v</sub>             | C <sub>2v</sub>             | C <sub>s</sub>   |
| estat electrònic              | --              | <sup>3</sup> B <sub>2</sub> | <sup>3</sup> B <sub>1</sub> | <sup>3</sup> A'' |
| derivades diferències finites |                 |                             |                             |                  |
| RMSC <sup>a)</sup>            | 0,052707        | 0,086382                    | 0,008815                    | 0,191470         |
| RMSI <sup>b)</sup>            | 0,111809        | 0,146019                    | 0,013410                    | 0,182103         |
| t <sub>cart.</sub> (s)        | 0,46            | 0,41                        | 0,14                        | 0,24             |
| t <sub>total</sub> (s)        | 0,48            | 0,42                        | 0,16                        | 0,26             |
| derivades analítiques         |                 |                             |                             |                  |
| RMSC <sup>a)</sup>            | 0,053948        | 0,091792                    | 0,006985                    | 0,192871         |
| RMSI <sup>b)</sup>            | 0,093440        | 0,155138                    | 0,009596                    | 0,184457         |
| t <sub>cart.</sub> (s)        | 0,13            | 0,12                        | 0,04                        | 0,08             |
| t <sub>total</sub> (s)        | 0,28            | 0,28                        | 0,17                        | 0,21             |
| r <sup>c)</sup>               | 3,54            | 3,42                        | 3,50                        | 3,00             |



TAULA III.9 (cont.)

Comparació de derivades per l'estat triplet.

| molècula                      | HCCH                        | HCN             | CH <sub>2</sub> N <sub>2</sub> | SH <sub>2</sub>             |
|-------------------------------|-----------------------------|-----------------|--------------------------------|-----------------------------|
| simetria                      | C <sub>2H</sub>             | C <sub>S</sub>  | C <sub>1</sub>                 | C <sub>2V</sub>             |
| estat electrònic              | <sup>3</sup> A <sub>u</sub> | <sup>3</sup> A' | <sup>3</sup> A                 | <sup>3</sup> B <sub>1</sub> |
| derivades diferències finites |                             |                 |                                |                             |
| RMSC <sup>a)</sup>            | 0,372439                    | 0,764844        | 1,192487                       | 0,006649                    |
| RMSI <sup>b)</sup>            | 0,295051                    | 0,863031        | 0,942743                       | 0,008324                    |
| t <sub>cart.</sub> (s)        | 0,48                        | 0,31            | 0,85                           | 0,18                        |
| t <sub>total</sub> (s)        | 0,50                        | 0,32            | 0,96                           | 0,21                        |
| derivades analítiques         |                             |                 |                                |                             |
| RMSC <sup>a)</sup>            | 0,369019                    | 0,780956        | 1,205319                       | 0,007516                    |
| RMSI <sup>b)</sup>            | 0,296546                    | 0,881323        | 0,943540                       | 0,008927                    |
| t <sub>cart.</sub> (s)        | 0,12                        | 0,08            | 0,22                           | 0,07                        |
| t <sub>total</sub> (s)        | 0,34                        | 0,22            | 1,06                           | 0,19                        |
| r <sup>c)</sup>               | 4,00                        | 3,88            | 3,86                           | 2,57                        |

TAULA III.9 (cont.)

Comparació de derivades per l'estat triplet.

| molècula                      | HCF      | HCCl     | $C_3H_2^{e)}$ | $C_3H_2^{e)}$ |
|-------------------------------|----------|----------|---------------|---------------|
| simetria                      | $C_S$    | $C_S$    | $C_{2V}$      | $C_{2V}$      |
| estat electrònic              | $^3A''$  | $^3A''$  | $^3B_1$       | $^3A_2$       |
| derivades diferències finites |          |          |               |               |
| RMSC <sup>a)</sup>            | 0,046042 | 0,236579 | 25,133283     | 21,555669     |
| RMSI <sup>b)</sup>            | 0,047786 | 0,251755 | 20,415313     | 16,990993     |
| $t_{cart.}$ (s)               | 0,34     | 0,33     | 0,86          | 0,87          |
| $t_{total}$ (s)               | 0,35     | 0,35     | 0,92          | 0,93          |
| derivades analítiques         |          |          |               |               |
| RMSC <sup>a)</sup>            | 0,044854 | 0,238917 | 25,134184     | 21,556394     |
| RMSI <sup>b)</sup>            | 0,045598 | 0,254588 | 20,416341     | 16,991501     |
| $t_{cart.}$ (s)               | 0,09     | 0,08     | 0,24          | 0,23          |
| $t_{total}$ (s)               | 0,24     | 0,22     | 0,53          | 0,52          |
| $r^{c)}$                      | 3,78     | 4,13     | 3,58          | 3,78          |

a)  $\text{RMSC} = \sqrt{(\sum_i^N g_i^2 / N)}$   $N = 3 * n^{\circ} \text{ d'atòms.}$

b)  $\text{RMSI} = \sqrt{(\sum_i^M g_i^2 / M)}$   $M = n^{\circ} \text{ de coordenades}$   
internes  $(3 * (n^{\circ} \text{ d'atòms}) - 6)$ .

c) Relació entre els temps de derivades diferències finites en coordenades cartesianes i derivades analítiques en coordenades cartesianes,  $r = (t_{\text{cart.}}^{\text{ddf}} / t_{\text{cart.}}^{\text{da}})$ .

d) Fórmula empírica del ciclopentadiè.

e) Fórmula empírica del ciclopropenilidè.

TAULA III.10

Comparació de derivades per l'estat singlet monoexcitat.

| molècula                      | CH <sub>2</sub>             | CO <sub>2</sub>             | H <sub>2</sub> O            | SH <sub>2</sub>             | HNO              |
|-------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|------------------|
| simetria                      | C <sub>2V</sub>             | C <sub>2V</sub>             | C <sub>2V</sub>             | C <sub>2V</sub>             | C <sub>S</sub>   |
| estat electrònic              | <sup>1</sup> B <sub>1</sub> | <sup>1</sup> B <sub>2</sub> | <sup>1</sup> B <sub>1</sub> | <sup>1</sup> B <sub>1</sub> | <sup>1</sup> A'' |
| derivades diferències finites |                             |                             |                             |                             |                  |
| RMSC <sup>a)</sup>            | 0,079875                    | 0,194394                    | 0,044051                    | 0,032910                    | 0,072929         |
| RMSI <sup>b)</sup>            | 0,102396                    | 0,222807                    | 0,074715                    | 0,034850                    | 0,088728         |
| t <sub>cart.</sub> (s)        | 0,25                        | 0,50                        | 0,17                        | 0,22                        | 0,29             |
| t <sub>total</sub> (s)        | 0,27                        | 0,52                        | 0,19                        | 0,24                        | 0,31             |
| derivades analítiques         |                             |                             |                             |                             |                  |
| RMSC <sup>a)</sup>            | 0,079169                    | 0,195511                    | 0,0440055                   | 0,031793                    | 0,069954         |
| RMSI <sup>b)</sup>            | 0,100977                    | 0,218632                    | 0,0745230                   | 0,033662                    | 0,087576         |
| t <sub>cart.</sub> (s)        | 0,05                        | 0,16                        | 0,05                        | 0,05                        | 0,08             |
| t <sub>total</sub> (s)        | 0,19                        | 0,28                        | 0,19                        | 0,21                        | 0,21             |
| r <sup>c)</sup>               | 5,00                        | 3,13                        | 3,40                        | 4,40                        | 3,63             |

TAULA III.10 (cont.)

Comparació de derivades per l'estat singlet monoexcitat.

| molècula                      | HCCH                        | CH <sub>2</sub> O | C <sub>3</sub> H <sub>2</sub> <sup>d)</sup> | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> <sup>e)</sup> |
|-------------------------------|-----------------------------|-------------------|---|---|
| simetria                      | C <sub>2H</sub>             | C <sub>S</sub>    | C <sub>2V</sub>                             | D <sub>2H</sub>                             |
| estat electrònic              | <sup>1</sup> A <sub>u</sub> | <sup>1</sup> A''  | <sup>1</sup> A <sub>2</sub>                 | <sup>1</sup> B <sub>1g</sub>                |
| derivades diferències finites |                             |                   |   |   |
| RMSC <sup>a)</sup>            | 0,714062                    | 0,063407          | 21,619544                                   | 10,031938                                   |
| RMSI <sup>b)</sup>            | 0,590142                    | 0,072407          | 16,949041                                   | 19,095338                                   |
| t <sub>cart.</sub> (s)        | 0,55                        | 0,53              | 1,06  | 1,09  |
| t <sub>total</sub> (s)        | 0,57                        | 0,61              | 1,12  | 1,17  |
| derivades analítiques         |                             |                   |   |   |
| RMSC <sup>a)</sup>            | 0,714349                    | 0,062010          | 21,622307                                   | 10,032326                                   |
| RMSI <sup>b)</sup>            | 0,589632                    | 0,071256          | 16,951709                                   | 19,095991                                   |
| t <sub>cart.</sub> (s)        | 0,15                        | 0,14              | 0,27  | 0,24  |
| t <sub>total</sub> (s)        | 0,37                        | 0,76              | 0,56  | 0,64  |
| r <sup>c)</sup>               | 3,67                        | 3,79              | 3,93  | 4,54  |

a)  $\text{RMSC} = \sqrt{(\sum_i^N g_i^2 / N)}$        $N = 3 * n^{\circ} \text{ d'atòms.}$

b)  $\text{RMSI} = \sqrt{(\sum_i^M g_i^2 / M)}$        $M = n^{\circ} \text{ de coordenades}$   
internes  $(3 * (n^{\circ} \text{ d'atòms}) - 6)$ .

c) Relació entre els temps de derivades diferències finites en coordenades cartesianes i derivades analítiques en coordenades cartesianes,  $r = (t_{\text{cart.}}^{\text{ddf}} / t_{\text{cart.}}^{\text{da}})$ .

d) Fórmula empírica del ciclepropenilidè.

e) Fórmula empírica de l'etilè.

de les derivades en coordenades cartesianes a coordenades internes, com es pot veure a les taules. En el cas de les derivades calculades analíticament, la transformació s'ha fet rigorosament, emprant el mètode de la matriu B (vegi's seccions III.2.E i III.2.F). En canvi les derivades primeres calculades per diferències finites la seva transformació a coordenades internes s'ha fet d'una manera aproximada, utilitzant l'expressió emprada en el programa MOPAC:<sup>242</sup>

$$\delta E / \delta q_j = \sum_{i=1}^N [(\delta E / \delta x_i) (\delta x_i / \delta q_j) + (\delta E / \delta y_i) (\delta y_i / \delta q_j) + (\delta E / \delta z_i) (\delta z_i / \delta q_j)] \quad j=1, \dots, 3N-6 \quad (3N-5) \quad (\text{III.3.4})$$

On  $N$  és el nombre d'àtoms i  $\{q_j\}$  és el conjunt de coordenades internes. La variació de  $q_j$ ,  $\Delta q_j$  utilitzada per a calcular la geometria molecular pertorbada en coordenades internes ha estat de  $10^{-4}$ , valor emprat indiferentment tan si es tractava de distàncies d'enllaç o d'angles en radians.

Després d'aquest resultat, la pregunta a fer-se és on s'empra la major part del temps el mètode de transformació basat en la matriu B. Ja que essencialment aquest mètode consisteix en les següents parts (vegi's secció III.2.E): construcció d'una matriu B, productes matricials i una inversió de matriu; es va procedir

a fer una descomposició temporal segons l'anterior partició, per tal de determinar quina part emprava més temps. En general s'observà que gairebé un 90% del temps era utilitzat en el càlcul de la inversa de la matriu B. El resultat és obvi si pensem en el gran número d'operacions implicades en la construcció d'una matriu inversa.

A la llum de tots aquests resultats, i amb la finalitat d'utilitzar les derivades primeres per l'optimització d'estructures moleculars, així com d'explorar hipersuperfícies de potencial, podem dir que:

1º) Les derivades primeres analítiques, permeten a l'algorisme d'optimització sigui més eficient pel fet que són les derivades correctes de la funció energia que s'està optimitzant. En canvi les derivades calculades per diferències finites sempre tenen un cert error, tal com es posa de manifest en la comparació dels RMS calculats en les taules (III.7), (III.8), (III.9) i (III.10), la qual cosa disminueix l'eficàcia de l'algorisme.

2º) Els algorismes d'optimització, que utilitzen derivades primeres analítiques, seran molt més eficients, des del punt de vista del temps de càlcul si utilitzem coordenades cartesianes, en lloc de coordenades internes, doncs és en el càlcul de les derivades primeres en coordenades cartesianes on hi ha un gran



avantatge davant les avaluades per diferències finites.

En l'estudi d'una hipersuperfície de potencial, moltes vegades és necessari imposar algunes condicions de lligadura en els paràmetres geomètrics, i generalment això només es pot fer emprant coordenades internes. Aquest fet es posa àmpliament de manifest en la utilització del mètode de la coordenada de reacció, que solament es pot emprar amb coordenades internes. Així doncs, degut als darrers requeriments, no sempre es poden utilitzar les coordenades cartesianes en els algorismes d'optimització geomètrica, sinó que cal emprar coordenades internes. Això implica la transformació de les derivades primeres en coordenades cartesianes a internes. Ja s'ha vist anteriorment que aquest és un procés molt lent, sobretot si s'utilitza el mètode de la matriu B. Tot i així, si tant en el cas de diferències finites com en el cas d'analítiques, s'empra el mètode de la matriu B, segueix essent més avantatjós utilitzar derivades analítiques.

Com a corol·lari, podem dir que s'ha d'evitar, sempre que es pugui, utilitzar coordenades internes en els algorismes d'optimització geomètrica. Tot i així, en el present treball s'han utilitzat algorismes que treballen en coordenades internes, degut als requeriments anteriorment esmentats.

30) Per una mateixa molècula en diferents estats electrònics amb un nombre diferent de capes, pràcticament no hi ha cap diferència en el temps de càlcul de les derivades primeres analítiques.

### III.3.C Algunes consideracions sobre el càlcul dels elements del Hessià d'una estructura molecular.

Com s'ha dit en la secció III.2.D, els programes utilitzats per l'autor empren solament les derivades segones de l'energia respecte els paràmetres geomètrics moleculars per avaluar els elements de la matriu de les constants de força a efectes de caracteritzar la natura dels punts estacionaris calculats.

Seguint les recomenacions de Pulay,<sup>85,86</sup> l'avaluació de les derivades segones de l'energia respecte els paràmetres geomètrics moleculars s'ha fet per diferències finites. Si suposem que  $X^0$  és el punt estacionari, en que es vol calcular la seva corresponent matriu de constants de força en coordenades cartesianes, aleshores l'element  $F_{ij}$  es calcula de la següent manera:

$$(F_{X^0})_{ij} = ((\delta E_{\text{total}} / \delta x_i)_{x^0j+\Delta x} - (\delta E_{\text{total}} / \delta x_i)_{x^0j-\Delta x}) / (2 \cdot \Delta x)$$

(III.3.5)

Per compensar l'error en el càlcul dels elements no diagonals, i obtenir una matriu  $F_{X^0}$  simètrica, tal com requereix la teoria (vegi's secció III.2.B), es procedeix posteriorment a calcular la

mitjana:  $\{ (F_{X_0})_{ij} + (F_{X_0})_{ji} \} / 2$ .

En l'aplicació de (III.3.5) s'ha emprat un valor de  $\Delta x = 5 \cdot 10^{-3}$  Å; l'energia de la geometria dels punts corresponents a la pertorbació  $x_j^{0+} \Delta x$  i  $x_j^{0-} \Delta x$  es calcula variacionalment en cada punt, i els gradients utilitzats són els analítics corresponents als punt pertorbats.

Una vegada calculada la matriu  $F_{X_0}$  es transforma en coordenades internes  $F_{Q_0}$ , fent ús de l'equació (III.2.70) secció III.2.E imposant la condició de punt estacionari, d'aquesta manera és més fàcil interpretar el significat dels vectors propis, que resulten de la seva diagonalització.

Atès que el càlcul dels elements del Hessià es basa en un mètode pertorbatiu, és important d'analitzar les limitacions d'aquest.

Suposem que volem caracteritzar un punt estacionari d'un estat electrònic excitat que per simetria és ortogonal a l'estat electrònic fonamental de la mateixa multiplicitat. Com que en el càlcul de les derivades segones empram un algorisme que pertorba la geometria molecular, la molècula deixa de tenir qualsevol element de simetria i conseqüentment passa a pertànyer al grup puntual  $C_1$ . Per altra banda cal tenir en compte que el càlcul de l'energia d'un estat excitat de la mateixa representació irreduïble que l'estat fonamental, és de validesa dubtosa, quan s'empren els mètodes RHF, RHF capes obertes o MCSCF, basats en el

principi variacional.

Així doncs, una vegada produïda la pertorbació de la geometria molecular, la simetria del punt estacionari de l'estat excitat és de la mateixa representació irreduïble que la del seu estat fonamental de la mateixa multiplicitat, pel que s'ha dit anteriorment, no són gaire fiables els valors calculats de la seva energia i gradients. Obviament això repercuteix en el càlcul dels elements del Hessià i fa que els possibles valors propis negatius d'aquest no tinguin cap significat físic. Com a corol·lari, hem de dir que amb aquest mètode, sols podem caracteritzar correctament els punts estacionaris de l'estat de més baixa energia d'una determinada multiplicitat.

Per posar de manifest l'anterior limitació, compararem els resultats de dos càlculs de constants de força d'un punt estacionari d'un estat electrònic singlet excitat en el què en un d'ells, la funció d'ona emprada és variacional, mentres que en l'altra s'utilitza una funció d'ona no variacional. En aquest últim cas s'ha de tenir en compte que les derivades primeres s'han avaluat per diferències finites d'energies. Això implica un major número de càlculs SCF addicionals en l'obtenció de les derivades segones que en el corresponent cas en que la funció d'ona és variacional. Degut a l'augment de pertorbacions geomètriques moleculars i la consegüentment pèrdua de simetria en la

situació de funció d'ona no variacional, la provabilitat que en una d'aquestes pertorbacions es calculi l'estat electrònic fonamental en lloc de l'excitat, és més gran. La darrera discussió s'il·lustra en el càlcul de les constants de força de l'estat  $1^1B_1$  del ciclopropenilidè, comparant els valors propis del Hessià avaluat de dues formes diferents. A la taula (III.11) s'exposen els resultats i s'observa que mentres per la funció d'ona variacional aquest punt estacionari és un mínim, per la funció d'ona no variacional és un punt cadira. Aquesta disparitat de resultats s'explica si tenim en compte el major nombre total de càlculs SCF que són necessaris en el cas de la funció d'ona no variacional i el conseqüent augment de la provabilitat que es calculi l'estat fonamental en lloc de l'excitat.

Com a cloenda podem dir que la utilització de derivades segones analítiques, disminueix en part les darreres limitacions, ja que permet caracteritzar amb menys risc punts estacionaris d'estats excitats, sempre que aquests pertanyin a diferent grup puntual de simetria que l'estat fonamental.

TAULA III.11

Valors propis de la diagonalització del Hessià del  
ciclepropenilidè, estat electrònic  $1^1B_1$ .

|            | funció d'ona variacional. | funció d'ona no variacional,<br>"Half Electron". |
|------------|---------------------------|--|
|            | 0,79                      | -298,25  |
|            | 1,17                      | 0,40   |
|            | 2,21                      | 0,64   |
|            | 2,23                      | 1,10   |
|            | 4,89                      | 1,16   |
|            | 6,16                      | 3,14   |
|            | 11,35                     | 3,49   |
|            | 15,46                     | 5,55   |
|            | 31,75                     | 32,01  |
| Nº càlculs |                           |  |
| SCF        | 30                        | 60   |

### III.3.D La qüestió sobre la sobreestimació de la correlació electrònica en el càlcul de l'energia.

Es ben conegut el fet que els mètodes semiempírics d'orbitals moleculars, tal com el MINDO/3,<sup>170</sup> emprat en aquest treball, inclouen gran part de l'energia de correlació electrònica a través dels seus paràmetres. Degut a aquest fet, en els mètodes semiempírics i a l'inrevés del procediment ab initio, s'ha d'intentar descriure qualsevol sistema amb el mínim número possible de configuracions electròniques, ja que la inclusió de més d'una configuració provocarà una sobreestimació de l'energia de correlació. Evidentment, i com es veurà en posteriors apartats hi ha sistemes moleculars que s'han de descriure forçosament amb més d'una configuració electrònica (vegi's apartat II.3), aleshores si emprem mètodes semiempírics d'orbitals moleculars com el MINDO/3, l'energia calculada no serà molt realista. A efectes de corregir aquest problema i poder donar uns valors de les entàlpies d'activació més realistes de les reaccions que s'estudien posteriorment fent ús de la funció d'ona biconfiguracional auto-coherent (BCSCF), es va idear un procediment pràctic per disminuir l'excés d'energia de correlació. Aquest mètode es basa amb el següent raonament:



Per l'etilè amb un grup metilè girat  $90^\circ$  respecte l'altre (etilè twist), la calor de formació estimat experimentalment és de  $77,4 \text{ kcal/mol}$ ,<sup>140</sup> mentre que el calculat teòricament amb el mètode MINDO/3 amb una funció d'ona BCSCF es  $60,7 \text{ kcal/mol}$ . La diferència entre aquestes dues quantitats,  $16,7 \text{ kcal/mol}$ , es pot considerar que és l'excés d'energia de correlació electrònica introduïda per la funció d'ona emprada, suposant que el mètode MINDO/3, hagués de donar la calor de formació experimental.

Per altra banda per l'etilè torsionat  $90^\circ$ , els valors dels coeficients de la interacció de configuracions de la funció d'ona BCSCF són per simetria  $C_I = -C_{II} = 0,7070$ , indicant això que es tracta d'una espècie amb un 100% de caràcter birradical ( $2 \cdot C_{II}^2 \cdot 100 = 100\%$ )<sup>152,b</sup>. Si suposem un comportament linial entre la quantitat de caràcter birradical i l'excés d'energia de correlació, aleshores podem escriure:

$$\Delta H_f(\text{corregit}) = \Delta H_f(\text{calculat BCSCF}) + 2 \cdot C_{II}^2 \cdot 16,7$$

(III.3.6)

La darrera equació a la pràctica presenta una ambigüitat referent a que cal decidir quina és la configuració que es pren com la segona (II). Atès que la correcció deguda a la correlació electrònica prové d'afegir un segon determinant de Slater a la

descripció monodeterminantal que se supossa que és la dominant, s'ha escollit pendre sistemàticament com a segona configuració la de coeficient més petit amb valor absolut.

L'expressió (III.3.6) és la que s'utilitzarà en les posteriors capitols quan es calculin reaccions amb la funció d'ona BCSCF. Per poder diferenciar entre l'entàlpia de formació calculada i corregida, a aquesta última se la representarà per " $\Delta H_f(\text{cor})$ ".

".... we must concede that the universe we see is a ceaseless creation, evolution and destruction of forms and that the purpose of science is to foresee this change of form and, if possible, explain it."

R.Thom,                    Structural Stability and  
Morphogenesis

IV ESTUDI TEORIC DE L'ADDICIO DEL METILE SINGLET ( $^1A_1$ ) A L'ETE.  
UNA VISIO DE LA HIPERSUPERFICIE DE POTENCIAL  $C_3H_6$  EN L'ESTAT  
FONAMENTAL.

IV.1 Introducció.

Són molts els estudis teòrics que s'han fet sobre el comportament divalent del carboni, conegut també amb el nom de metilè o carbè, tant des del punt de vista ab initio com semiempíric<sup>130-134</sup>. Ací s'estudia concretament, la reacció d'addició del metilè singlet  $^1A_1$  a l'etilè per donar ciclopropà. Hi ha dues qüestions a esbrinar d'aquesta reacció que fan que aquesta tingui un cert interès teòric. La primera es refereix a la forma en que s'ha d'apropar el metilè a l'etilè, és a dir, quina és l'estructura de l'estat de transició. La segona qüestió està relacionada amb el mecanisme de la reacció. Si bé avui dia sembla que està àmpliament acceptat que l'addició del metilè singlet a l'etilè, té lloc a través d'un mecanisme concertat (en una sola etapa cinètica), resulta interessant esbrinar si pot existir un mecanisme no concertat (en dues etapes cinètiques) per a aquesta addició. En particular, hom es pregunta si el birradical trimetilè singlet, en cas d'ésser un mínim de la hipersuperfície de potencial  $C_3H_6$  singlet, podria ésser l'intermedi de

reacció per a l'addició no concertada. De fet aquesta possibilitat va ésser suggerida per De More i Benson,<sup>147</sup> abans de la publicació per Woodward i Hoffmann del principi de la Conservació de la Simetria Orbital<sup>8</sup>. D'ésser així, resultaria interessant calcular l'estructura i l'energia de l'estat de transició que condueix a la formació del birradical trimetilè per tal de poder-la comparar amb la de l'estat de transició del mecanisme concertat.

A fi de poder estudiar els dos possibles camins de reacció al mateix nivell de teoria i tenint en compte el fort caràcter birradicalari del trimetilè i, segons es veurà més endavant, que l'acostament simètric ( $C_{2V}$ ) del metilè singlet a l'etilè implica un creuament del tipus HOMO-LUMO, l'exploració de la hipersuperfície de potencial  $C_3H_6$  per l'estat singlet fonamental, requereix la utilització d'una funció d'ona biconfiguracional del tipus proposat en la present tesi.

## IV.2 Addició concertada del metilè singlet a l'etè.

### IV.2.A Introducció.

Des del punt de vista de la simetria de la supermolècula, són possibles dos tipus d'acostament del metilè singlet  $^1A_1$  a l'etè per a donar ciclepropà (figura IV.1).

Quan el metilè roman dins el pla de simetria que bisecta l'enllaç C-C de l'etilè, i al mateix temps el pla de simetria determinat pels tres carbonis bisecta l'angle H-C-H del metilè, la simetria és  $C_{2v}$ . L'acostament de simetria  $C_{2v}$  es pot considerar que correspon a un mecanisme concertat sincrònic. Quan el metilè roman fora del pla que bisecta l'enllaç C-C de l'etilè, però el pla determinat pels tres carbonis bisecta l'angle H-C-H del metilè, la simetria és de tipus  $C_s$ . En aquest cas el mecanisme pot ésser: concertat no sincrònic (els dos nous enllaços es formen simultàniament però un sempre es més llarg que l'altre) o no concertat (es forma un sol nou enllaç).

En principi, el mètode PMO de Dewar<sup>3,9</sup> permet predir quin dels dos acostaments és el més favorable des del punt de vista de l'energia de l'estat de transició. Prèviament a l'anàlisi PMO,

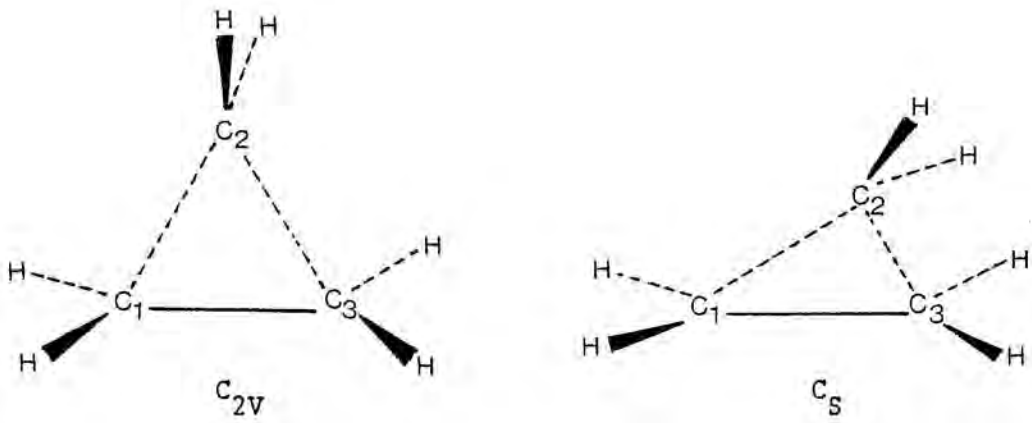


figura IV.1

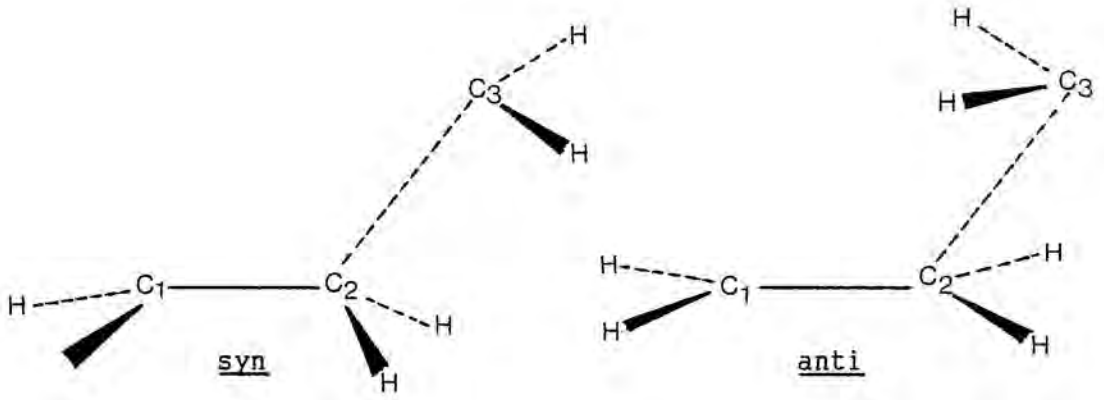


figura IV.3

és convenient recordar que en l'estat singlet  $^1A_1$  del metilè, l'orbital molecular ocupat de més alta energia (HOMO) és un orbital híbrid de tipus  $sp^2$ , mentre que l'orbital molecular no ocupat de menor energia (LUMO) és un orbital atòmic de tipus  $p$  perpendicular al pla molecular (figura IV.2).

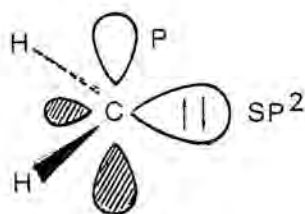


figura IV.2

L'aproximació  $C_{2v}$  de la figura (IV.1) implica un estat de transició, en que no hi ha cap dislocació de fase entre els tres orbitals que hi intervenen, a saber, els dos orbitals atòmics  $p_z$  de l'etilè i l'orbital híbrid  $sp^2$  del metilè. Això indica, fent ús de la terminologia PMO, que aquest estat de transició és de tipus Hückel. Ara bé, ja que els tres orbitals anteriors aporten un total de quatre electrons, resulta que el sistema és isoconjugat amb l'anió del radical ciclopropenílic, el qual amb topologia Hückel és antiaromàtic segons les regles PMO. Conseqüentment l'apropament  $C_{2v}$ , també anomenat apropament  $\sigma$ , és energèticament desfavorable ja que té lloc a través d'un estat de transició.



antiaromàtic.

Pel que respecte a l'apropament  $C_G$ , també conegut com apropament  $\pi$ , cal esmentar que l'única diferència amb l'anterior, és que ara intervé l'orbital p del metilè en lloc de l'orbital híbrid  $sp^2$ . El possible estat de transició segueix tenint una topologia Hückel, però com que l'orbital p del metilè és buit, el número d'electrons que ara intervenen són dos, i consegüentment el sistema és isoconjugat amb el catió del radical ciclopropenil el qual amb topologia Hückel és aromàtic segons el PMO. D'aquí que l'acostament amb simetria  $C_G$  sigui l'energèticament més favorable ja que implica un estat de transició aromàtic. Les mateixes conclusions s'obtenen si s'aplica el mètode de la Conservació de la Simetria Orbital de Woodward i Hoffmann<sup>8</sup>. Segons aquests autors, es tracta d'una reacció quelotròpica. Posteriors càlculs realitzats per Hoffmann<sup>135</sup> amb el mètode Hückel Extés (E.H.), donen suport a les anteriors prediccions.

Es important notar que dins de l'acostament de simetria  $C_G$  segons un camí de reacció no sincrònic, es poden considerar dues orientacions relatives del metilè respecte l'etilè. Atenent la conformació adoptada pels hidrògens del metilè respecte els hidrògens units al carboni de l'etilè situat a menor distància del metilè (carboni  $C_2$  de la figura IV.3), les dues possibles formes d'acostament les denominarem syn i anti.

Inicialment Skell<sup>136</sup> va proposar que l'estereoquímica d'aproximació havia de ser del tipus syn ja que d'aquesta manera hi ha un solapament entre l'orbital p buit del metilè amb l'orbital molecular  $\pi$  de l'etilè i simultàniament una retrocoordinació que involucra una pseudo interacció  $\pi$  entre l'orbital atòmic híbrid ocupat del carbé amb l'orbital molecular  $\pi$  antienllaçant de l'etilè. Evidentment aquesta retrocoordinació no pot existir en l'apropament anti.

Cal indicar que tant el mètode PMO com el principi de la Conservació de la Simetria Orbital no poden predir quina és la forma d'apropament  $C_S$  (no sincrònica syn i no sincrònica anty) energèticament més afavorida. Per a resoldre aquesta qüestió cal recórrer a mètodes teòrics que permeten calcular els tres camins de reacció esmentats per poder esbrinar quin és el de més baixa energia.

Són molts els càlculs teòrics que s'han realitzat sobre aquesta reacció i d'altres relacionats amb ells. Des del punt de vista semiempíric, cal destacar els treballs de Hoffmann i col.<sup>135,138,139</sup> que utilitzen el mètode E.H. Aquests autors arriben a la conclusió que l'apropament de més baixa energia és el de tipus  $\pi$  anti i tot i que no obtenen energia d'activació, suposen que hi ha d'haver una barrera energètica més petita de 3 kcal/mol.

Dewar i col.laboradors<sup>134</sup> van ésser els primers en emprar un

mètode semiempíric de tipus SCF per a calcular els possibles camins de reacció de l'addició del metilè a l'etilè. Utilitzant el mètode MINDO/2 aquests autors troben que l'addició segons el camí de simetria  $C_S$  no presenta cap energia d'activació mentre que el camí de reacció de simetria  $C_{2V}$  comporta una energia d'activació de 10 kcal/mol. Per altra banda, encara que dins l'acostament  $C_S$  no troben cap diferència energètica entre els camins syn i anti, suggereixen que el primer pot comportar una certa barrera de potencial degut a efectes estèrics repulsius que no es donen en el camí de reacció de tipus anti.

Recentment, Bertrán i col.laboradors<sup>141</sup> han publicat un estudi teòric de l'addició del metilè singlet a l'etilè, emprant el mètode MINDO/3 en el formalisme RHF amb una sola configuració. Aquests autors han realitzat una exploració molt completa de la corresponent superfície de potencial, atès que han calculat tant el camí de reacció de simetria  $C_{2V}$  com els tres possibles camins de simetria  $C_S$ . Si bé només troben un sol vertader estat de transició, el corresponent al camí  $C_S$  anti, reporten pel camí de reacció de simetria  $C_{2V}$  una barrera de potencial de 20 kcal/mol i pels camins de simetria  $C_S$  barreres de 4,2 kcal/mol (sincrònic), 4,4 kcal/mol (no sincrònic syn) i 4,0 kcal/mol (no sincrònic anti). Tenint en compte que el camí de reacció segons la simetria  $C_{2V}$  no es pot calcular correctament si només s'empra una

configuració RHF, cal concloure que la barrera de 20 kcal/mol reportada per Bertrán i col.laboradors és purament especulativa.

Quant als estudis teòrics sobre l'addició del metilè singlet a l'etilè basats en càlculs ab initio, cal destacar el realitzat per Kutzelnigg i Zurawski<sup>142</sup> a nivell SCF i amb inclusió de la correlació dels electrons de valència dins de l'esquema CEPA emprant una base del tipus  $\zeta$  amb funcions de polarització sobre els àtoms de carboni. Encara que en aquest estudi el camí de reacció de mínima energia s'obté optimitzant a nivell SCF només els paràmetres geomètrics més rellevants per a valors fixes de la coordenada de reacció, resulta ésser l'estudi ab initio més complet publicat fins avui. Kutzelnigg i Zurawski<sup>142</sup> troben que el camí de mínima energia és el de simetria  $C_s$  de tipus anti, essent nula l'energia d'activació.

Aquests autors donen un valor temptatiu de 20 kcal/mol pel camí de simetria  $C_{2v}$ , encara que no donen cap detall de l'estructura del corresponent estat de transició. Per últim, cal indicar que tots els estudis posteriors basats en càlculs ab initio<sup>143,144</sup> han emprat les geometries dels punts sobre el camí de reacció de mínima energia calculats per Kutzelnigg i Zurawski.<sup>142</sup>

Les conclusions més importants d'aquesta revisió bibliogràfica són les següents:

1º) Tots els mètodes emprats (EH, MINDO/2, MINDO/3 i ab initio SCF amb la base (7s,3p) d'Huzinaga,<sup>146</sup> construïda amb orbitals Gaussians esfèrics) coincideixen en predir que el camí de reacció de mínima energia és el denominat de simetria  $C_S$  no sincrònic de tipus anti.

2º) Excepte el mètode MINDO/3, tots els altres mètodes emprats prediuen que el camí de mínima energia no presenta cap barrera de potencial.

3º) El camí de reacció de simetria  $C_{2V}$  no ha estat mai calculat emprant una funció d'ona correcta (per exemple, al menys amb dues configuracions).

L'objectiu principal del treball que s'exposa en aquest apartat es fer un estudi complet de la hipersuperfície d'energia potencial associada a l'addició del metilè singlet a l'etilè, emprant una funció d'ona biconfiguracional de camp autocohorent (BCSCF) que sigui adequada per descriure correctament tant la regió corresponent a un mecanisme concertat no sincrònic (simetria  $C_S$ ) com la corresponent a un mecanisme concertat sincrònic (simetria  $C_{2V}$ ).

#### IV.2.B Resultats i discussió.

Els càlculs que aquí es presenten han estat realitzats emprant el hamiltonià semiempíric MINDO/3 i una funció BCSCF formada per les següents configuracions:

Configuració I       $\{ X^{18} \varphi_1^2 \}$

Configuració II      $\{ X^{18} \varphi_2^2 \}$

on:

- X representa el conjunt dels 9 primers orbitals moleculars de valència doblement ocupats en totes les regions de la hipersuperfície de potencial.

-  $\varphi_1$  representa un orbital molecular que a la regió dels reactius coincideix pràcticament amb l'orbital atòmic de tipus híbrid  $sp^2$  del metilè i que a la regió del ciclepropà correspon al primer orbital virtual (LUMO) d'aquesta molècula.

-  $\varphi_2$  representa un orbital molecular que a la regió dels reactius essencialment és l'orbital atòmic  $2p_z$  del metilè i que a la regió del ciclepropà correspon al darrer orbital ocupat (HOMO) d'aquesta molècula.

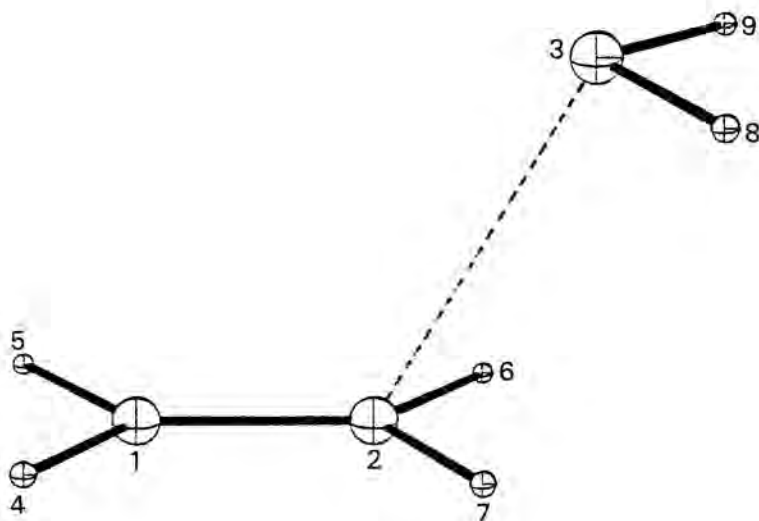
L'entàlpia de la reacció calculada en el sentit de l'addició emprant l'anterior funció d'ona és de -105,4 kcal/mol, mentre que

la calculada amb una funció RHF monoconfiguracional (I per als reactius i II per al ciclepropà) és de  $-110,7$  kcal/mol<sup>172,193</sup>, la qual cosa indica que la funció d'ona BCSCF introdueix més correlació electrònica en la descripció del reactius que la del ciclepropà. Zurawski i Kutzelnigg<sup>142</sup> en el seu treball fan una estimació del valor experimental de l'entàlpia de reacció i donen el valor de  $-105,4$  kcal/mol.

Primer descriurem els resultats obtinguts imposant la simetria  $C_S$  en l'acostament dels reactius. Emprant el mètode de la coordenada de reacció i posteriorment minimitzant amb l'algorisme POWSQ<sup>25</sup> la norma del gradient de les estructures corresponents als punts de màxima energia, es van localitzar dos punts estacionaris que podrien correspondre als estats de transició dels camins de reacció anti i syn.

L'estructura geomètrica i l'entàlpia de formació d'aquests dos punts estacionaris s'indiquen a les figures (IV.4) i (IV.5). En aquestes figures i en totes les que es presenten a n'aquesta memoria les distàncies d'enllaç venen donades en Angstroms i els angles i diedres en graus. Les entàlpies d'activació calculades a partir de les entàlpies de formació dels reactius i dels dos punts estacionaris trobats, resulten ésser de  $10,9$  kcal/mol per l'acostament anti i  $11,3$  kcal/mol per l'acostament syn.

La caracterització d'aquests punts estacionaris, mitjançant la



Acostament syn

Entàlpia de formació  $\Delta H_f = 117,9$  kcal/mol

Grup puntual de simetria  $C_s$

Paràmetres geomètrics moleculars:

$C_1C_2$  1,317

$C_2C_3$  2,503

$C_1H_4$  1,099

$C_2H_7$  1,101

$C_3H_8$  1,124

$C_1C_2C_3$  120,4

$H_4C_1C_2$  124,6

$H_7C_2C_1$  124,1

$H_8C_3C_2$  103,6

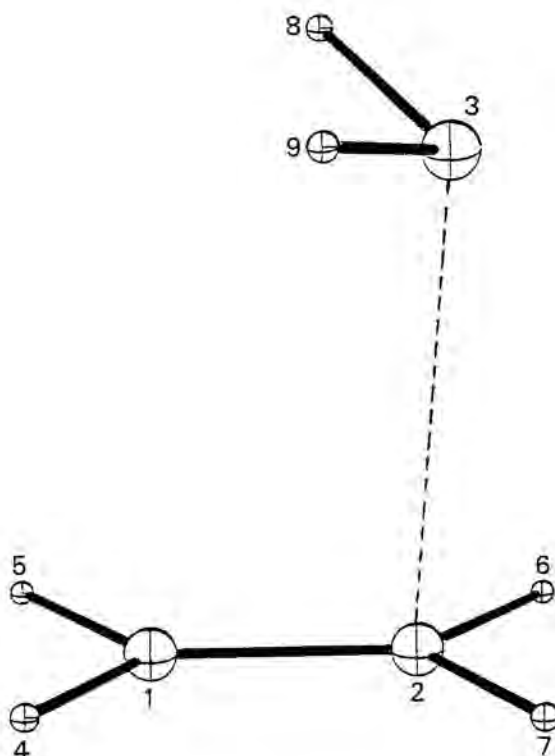
$H_4C_1C_2C_3$  89,3

$H_6C_2C_1C_3$  93,2

$H_8C_3C_2C_1$  128,1

figura IV.4





Acostament anti

Entàlpia de formació  $\Delta H_f = 117,9$  kcal/mol

Grup puntual de simetria  $C_s$

Paràmetres geomètrics moleculars:

$C_1C_2$  1,317

$C_2C_3$  2,633

$C_1H_4$  1,099

$C_2H_7$  1,100

$C_3H_7$  1,124

$C_1C_2C_3$  94,7

$H_4C_1C_2$  124,6

$H_7C_2C_1$  124,5

$H_8C_3C_2$  104,9

$H_4C_1C_2C_3$  89,5

$H_6C_2C_1C_3$  92,5

$H_8C_3C_2C_1$  52,4

figura IV.5

diagonalització de les respectives matrius de constants de força, va indicar, que el punt estacionari de l'apropament anti tenia un sol valor propi negatiu amb un vector propi de simetria  $a'$ , i per tant es tracta d'un vertader estat de transició<sup>145</sup>. La pertorbació de la geometria segons el vector de transició i posterior optimització donà al ciclepropà. Per contra, la caracterització del punt estacionari en l'apropament syn va demostrar l'existència de dos valors propis negatius i els seus vectors propis eren de simetria  $a'$  i  $a''$ . El vector de simetria  $a'$  indicava l'apropament del carboni metilènic a un carboni del etilè, mentre que el de simetria  $a''$  corresponia a un trencament de la simetria molecular  $C_s$ . Aquest resultat indica clarament que el punt estacionari per l'acostament  $C_s$  syn, no és un estat de transició i que existeix un altre camí de més baixa energia, segons el teorema de Murrell i Laidler<sup>145</sup>. Aquest camí és clarament el corresponent a l'apropament anti, tal com es pot veure amb els valors calculats de les entàlpies de formació.

Els punts estacionaris localitzats per l'apropament syn i anti posen en evidència que sols hi participa, en la seva descripció BCSCF, pràcticament la configuració I, ja que en els dos casos el valor del seu coeficient es  $C_I=0,989$ . Queda d'aquesta manera justificat el que ja s'havia discutit en l'apartat II.2 de que tot camí permès per la simetria es pot descriure amb una sola configuració.

Si comparem aquests resultats amb els obtinguts per Bertrán i col.<sup>141</sup>, que també utilitzen el hamiltonià MINDO/3 amb la funció d'ona RHF, podem dir que qualitativament arribem a la mateixa conclusió pel que respecta a l'acostament  $C_S$ , però quantitativament hi ha una certa diferència ja que obtenen per aquest camí una entàlpia d'activació de 4,2 kcal/mol que està en bon acord amb el valor estimat per Hoffmann i col.<sup>138</sup>. La diferència entre les barreres calculades amb les funcions d'ona BCSCF i RHF s'explica si tenim en compte que la funció BCSCF sobreestima la correlació electrònica, degut a que el hamiltonià MINDO/3 ja conté d'alguna forma dins dels paràmetres la correlació electrònica. En efecte, si comparem les entàlpies de formació dels estats de transició calculats fent ús de les funcions d'ona BCSCF i RHF, podem veure que hi ha una diferència de 6 kcal/mol aproximadament, doncs l'entàlpia de formació de l'estat de transició amb estereoquímica anti és de 123,4 kcal/mol si s'utilitza una funció d'ona RHF. La mateixa situació es presenta en el mínim corresponent als reactius, doncs calculat amb la funció d'ona BCSCF, aquest està aproximadament unes 12 kcal/mol per sota del calculat amb una funció d'ona RHF.

Queda d'aquesta manera explicada la diferència aproximada de 6 kcal/mol que hi ha entre l'entàlpia d'activació calculada per Bertrán i col.<sup>141</sup> i la nostra.

En l'estudi de l'acostament dels reactius segons la simetria  $C_{2V}$  s'ha de tenir en compte que és un camí de reacció prohibit per la simetria<sup>8</sup>, com es pot veure en els diagrames de correlació de la figura (IV.6). Per tant no es pot calcular amb una funció d'ona RHF sinó amb una funció del tipus BCSCF amb les anteriors configuracions I i II.

Emprant el mètode de la coordenada de reacció i imposant simetria  $C_{2V}$  al llarg del camí de reacció, es va localitzar un punt d'energia màxima, l'estructura optimitzada amb l'algorisme POWSQ del qual es presenta a la figura (IV.7) amb el valor de l'entalpia de formació. Els coeficients de les dues configuracions en aquest punt estacionari són:  $C_I = 0,840$  i  $C_{II} = -0,542$ . A partir del valor corregit de l'entalpia de formació resulta que aquest es troba a 37,1 kcal/mol per sobre de l'energia dels reactius (metilè més etilè) calculats amb la funció RHF. En la caracterització d'aquest punt estacionari, mitjançant la diagonalització de la matriu de les constants de força, s'obtingueren tres valors propis negatius, indicant això que es tractava d'un màxim però no d'un estat de transició. El vector propi de valor propi negatiu de simetria  $a_1$ , indicava l'apropament de les dues molècules per donar ciclepropà, els dos vectors propis restans eran de simetria  $b_2$  i porten al trencament de la simetria  $C_{2V}$ .

Segons el teorema de Murrell i Laidler<sup>145</sup> ha d'haver-hi un altre camí d'energia més baixa. Aquest és el corresponent a

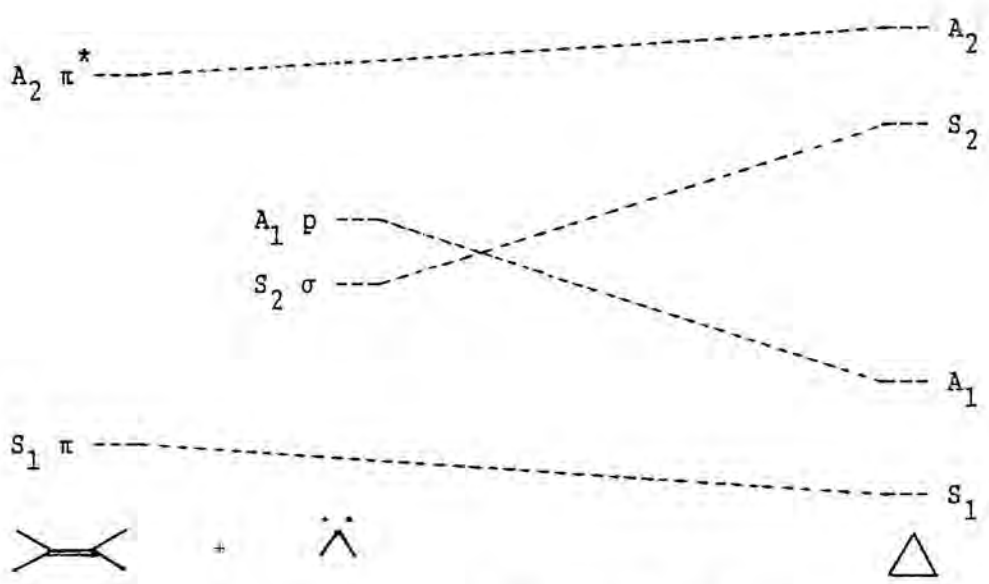


Diagrama de nivells d'O.M.

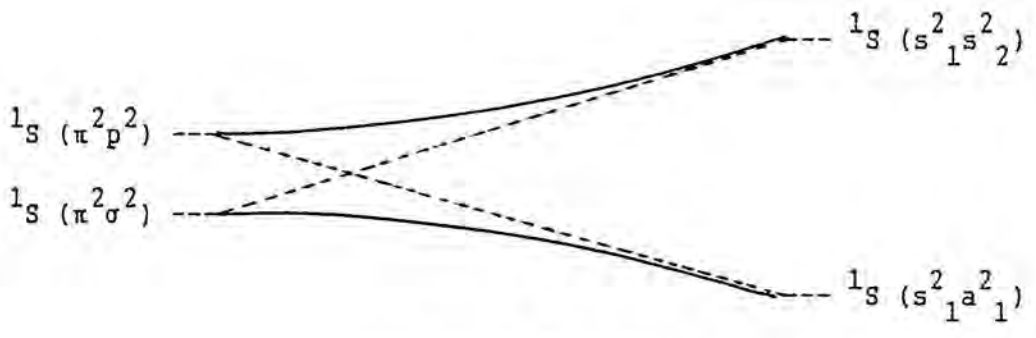
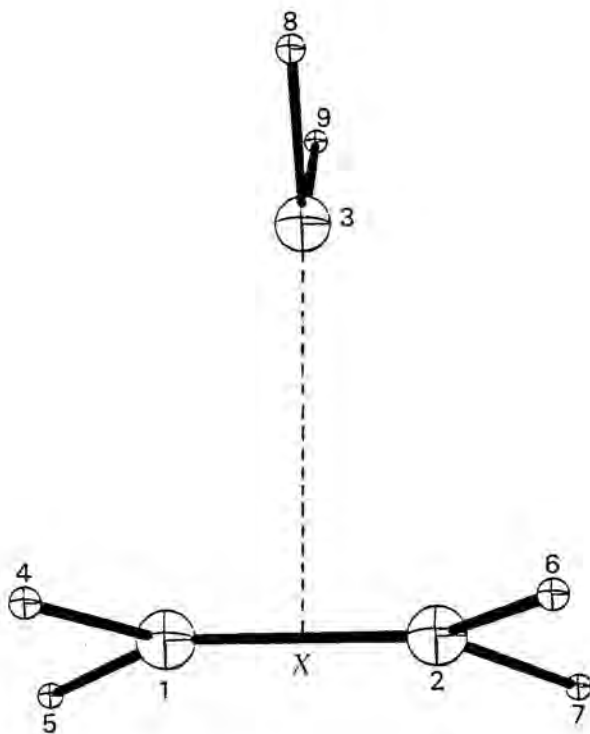


Diagrama d'estat

La classificació de simetria es fa respecte l'únic eix  $C_2$  del grup puntual de simetria  $C_{2v}$ .

figura IV.6



Acostament simètric.

Entàlpia de formació  $\Delta H_f = 138,0$  kcal/mol

Grup puntual de simetria  $C_{2V}$

Paràmetres geomètrics moleculars:

$C_1C_2$  1,328

$C_3X$  2,085

$H_4C_1$  1,100

$H_4C_1C_2$  124,5

$H_8C_3$  1,116

$H_8C_3C_9$  109,0

$H_4C_1C_2C_3$  92,3

figura IV.7

l'apropament  $C_s$ , segons ens indica l'anàlisi d'un dels vectors propis de simetria  $b_2$ .

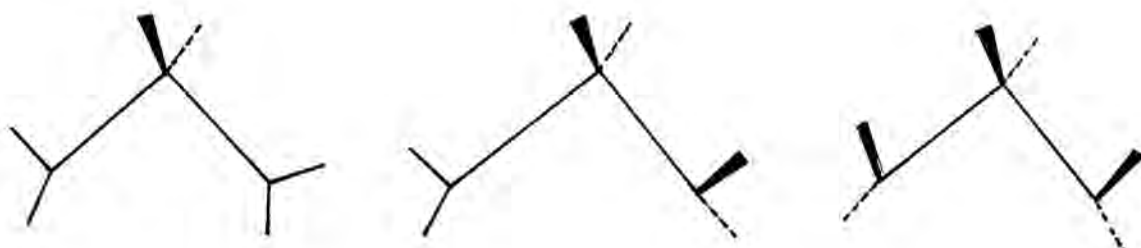
Amb tots aquests resultats podem concloure que hi ha un sol camí de reacció de mínima energia que connecta directament el mínim dels reactius (metilè singlet i etilè) i el mínim corresponen al ciclepropà. Aquest camí és de simetria  $C_s$  i l'única estereoquímica d'apropament correcta es l'anti, doncs l'estereoquímica syn no porta a un vertader estat de transició. Ja que és una reacció que connecta directament reactius i productes, se la pot classificar com una reacció concertada no sincrònica, on es formen no simultàniament, però sí en una mateixa etapa, dos enllaços tipus  $\sigma$  i es trenca un enllaç  $\pi$ .

### IV.3 Birradical trimetilè singlet.

#### IV.3.A Introducció.

Com ja s'ha assenyalat a la introducció IV.1, una qüestió relacionada amb l'addició del metilè singlet a l'etilè és la possibilitat de que pugui existir un mecanisme no concertat (en dues etapes cinètiques) a través del birradical trimetilè. Aquesta hipòtesi va ésser suggerida inicialment per De More i Benson<sup>147</sup> a l'any 1964. Abans de considerar la possible participació del trimetilè singlet en l'addició del metilè  $^1A_1$  a l'etilè és necessari d'establir si aquesta espècie té una estructura que correspongui a un vertader mínim de la hipersuperfície de potencial del  $C_3H_6$  singlet. En els diferents estudis teòrics sobre el trimetilè singlet s'han considerat tres conformacions possibles que s'esquemmatitzen a la figura (IV.8), junt amb les diferents formes d'anomenar-les.





0,0 ( $\pi,\pi$ )

(EE)

costat-costat

0,90 ( $\pi,\sigma$ )

(EF)

cara-costat

90,90 ( $\sigma,\sigma$ )

(FF)

cara-cara

figura IV.8

Hoffmann,<sup>135</sup> emprant el mètode EH arribà a la conclusió que les formes EE i EF del trimetilè presenten un mínim energètic a angles CCC de  $120^\circ$  i de  $110^\circ$ , respectivament, mentre que la forma FF no presenta cap mínim excepte el corresponent al ciclepropà. A la llum d'aquests resultats, Hoffmann afirma que l'addició del metilè singlet a l'etilè no pot passar a través de l'intermedi trimetilè.

Yamaguchi i col.<sup>154</sup> emprant una funció d'ona UHF i el hamiltonià MINDO/3 han fet un estudi de diferents conformers del trimetilè singlet on comparen les seves energies relatives. Malauradament aquests autors no reporten cap resultat de càlcul de constants de força i per tant, no es pot concloure si existeix

algun conformer que sigui un autèntic mínim de potencial.

Des del punt de vista ab initio cal esmentar els treballs de Buenker i Peyerimhoff<sup>151</sup> i Hayes i col.<sup>152</sup>, que emprant una funció d'ona del tipus I.C. 2X2, estudien preferentment el trimetilè FF i EE. Hayes i col.<sup>152.b</sup> generalitzen els resultats obtinguts en l'estudi del trimetilè<sup>152.a</sup> a totes les espècies que són anells de tres membres en la seva forma oberta, i conclouen que per estructures anàloges al trimetilè EE, la funció d'ona  $\pi$  birradical I.C. 2X2 ha d'ésser en una forma aproximada:

$$\psi_B \approx 2^{-1/2} (\pi_+^2 - \pi_-^2) \quad (\text{IV.3.1})$$

on  $\pi_+$  i  $\pi_-$  representen les configuracions formades per les combinacions positiva i negativa, respectivament, dels orbitals atòmics  $p_\pi$  dels àtoms terminals.

Posteriorment Goddard i col.<sup>149</sup> han estudiat el trimetilè singlet utilitzant el formulisme GVB<sup>20</sup>, essent els seus resultats molt concordants, des del punt de vista qualitatiu amb els exposats per Hoffmann<sup>135</sup>. Salem i col.<sup>150</sup> han fet una exploració detallada de la hipersuperfície del trimetilè singlet fent ús d'una funció d'ona I.C. 3X3, on les configuracions utilitzades són la fonamental, la doblement excitada i la monoexcitada. Aquesta elecció de funció d'ona la justifiquen pel fet que és

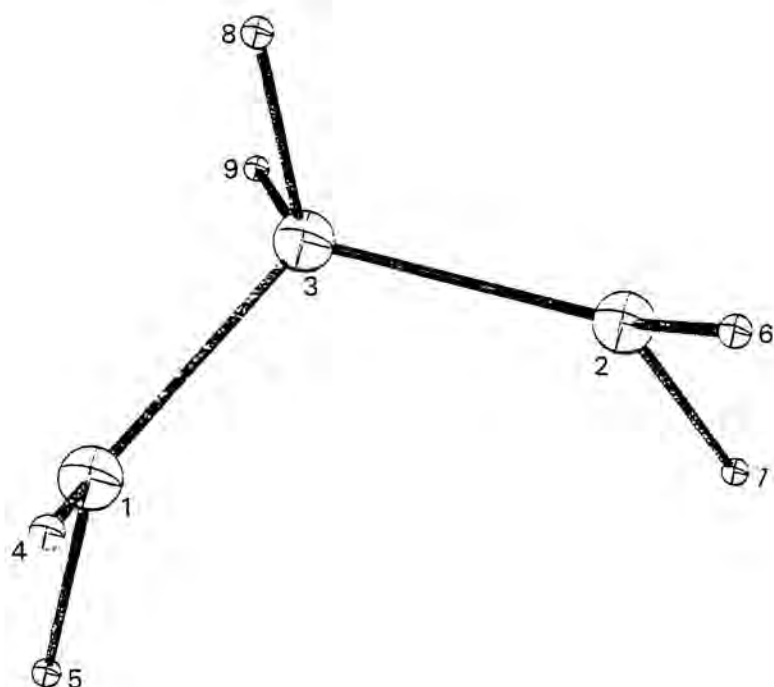
equivalent a una funció que conté simultàniament caràcter iònic i covalent (vegi's apartat II.4). L'exploració bidimensional de la hipersuperfície que realitzen els permet en certa manera "caracteritzar" els punts estacionaris dels conformers del trimetilè. Kato i Morokuma<sup>101</sup> estudien la hipersuperfície del trimetilè singlet fent ús d'una funció MCSCF amb 5 configuracions i emprant derivades analítiques per l'optimització de la geometria molecular. Dues conclusions importants d'aquest treball són que a la funció MCSCF del trimetilè singlet de les cinc configuracions considerades només n'hi participen de forma efectiva dues i que el conformer FF no té cap punt estacionari. Per altra banda, amb total desacord amb els resultats GVB de Goddard<sup>149</sup> i els I.C. 3X3 de Salem<sup>150</sup>, Kato i Morokuma<sup>101</sup> troben que l'energia del conformer EF és aproximadament 1 kcal/mol més baixa que la del conformer EE. En un estudi BCSCF de Doubleday i col.<sup>27</sup> del trimetilè singlet es posa de manifest que els resultats de Kato i Morokuma<sup>101</sup> referents a l'ordre relatiu d'energies dels conformers EF i EE estan equivocats. Quant a l'estudi de Doubleday i col.<sup>27</sup> cal assenyalar que aquests autors no fan una optimització total de les geometries calculades pels estats singlet i triplet del trimetilè ja que només estan interessats en la separació d'aquests dos estats. Per últim, Schaefer i col.<sup>106</sup> emprant una funció d'ona BCSCF i derivades primeres i segones analítiques de l'energia han fet un estudi molt complet de tots els possibles

estats singlets (fonamental i excitat de capes obertes) del trimetilè. El resultat més important d'aquest estudi és que cap dels punts estacionaris calculats pels diferents estats singlet del trimetilè, correspon a un autèntic mínim d'energia potencial.

### IV.3.B Resultats i discussió.

Els resultats que ací presentem van ser obtinguts emprant el hamiltonià MINDO/3. La recerca dels punts estacionaris corresponents als diferents confórmers del trimetilè singlet es va portar a terme inicialment fent ús de la funció d'ona no restringida UHF<sup>153</sup>. El primer confórmer investigat va ésser el trimetilè FF, pensant que aquest podria ésser l'intermedi de l'addició del metilè  $^1A_1$  a l'etilè. El punt estacionari obtingut amb la seva corresponent geometria s'exposa a la figura (IV.9). Com es pot veure, aquesta estructura és de simetria  $C_{2v}$  i presenta una piramidalització "inward" de  $22^\circ$  segons la nomenclatura de Doubleday i col.<sup>27</sup>. L'entàlpia de formació és de 50,3 kcal/mol. La caracterització d'aquest punt estacionari va confirmar que es tractava d'un mínim. La connexió d'aquest amb el ciclopropà és a través d'una barrera de potencial de 1,3 kcal/mol. La geometria de l'estat de transició s'exposa a la figura (IV.10). Aquests resultats estan en total acord amb els obtinguts per Yamaguchi i col.<sup>154</sup>

Es conegut el fet de que la funció d'ona UHF no és funció pròpia del quadrat del operador del moment angular de spí electrònic  $\langle S^2 \rangle$ <sup>21</sup> i, conseqüentment, conté mescles de funcions de



Trimetilè intermedi UHF.

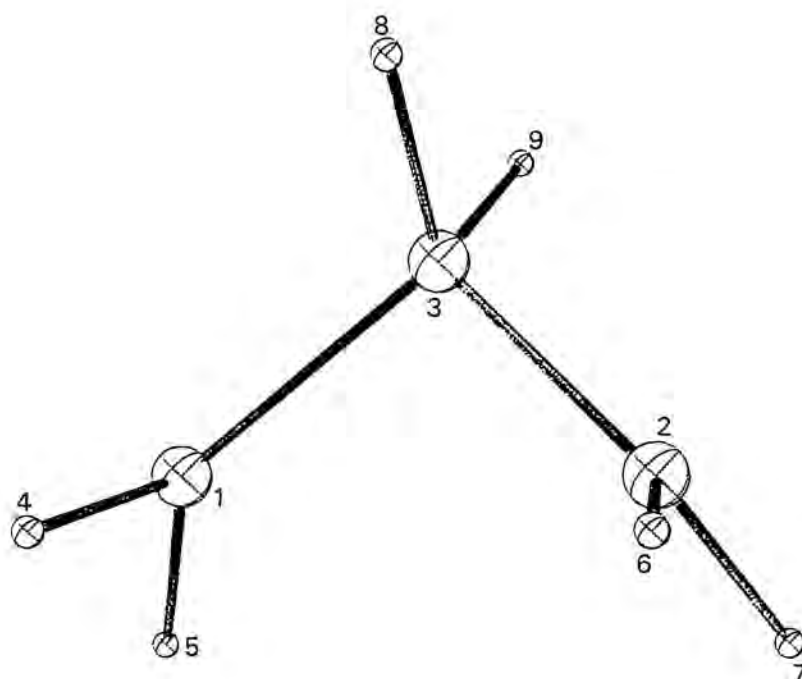
Entàlpia de formació  $\Delta H_f = 50,3$  kcal/mol

Grup puntual de simetria  $C_{2V}$

Paràmetres geomètrics moleculars:

|          |       |                |       |
|----------|-------|----------------|-------|
| $C_1C_2$ | 2,462 |                |       |
| $C_2C_3$ | 1,461 | $C_1C_2C_3$    | 32,6  |
| $H_4C_1$ | 1,099 | $H_4C_1C_2$    | 109,1 |
| $H_8C_3$ | 1,121 | $H_8C_3H_9$    | 141,0 |
|          |       | $H_4C_1C_2C_3$ | 118,9 |

figura IV.9



Estat de transició obertura ciclopropà UHF.

Entàlpia de formació  $\Delta H_f = 51,5$  kcal/mol

Grup puntual de simetria  $C_{2v}$

Paràmetres geomètrics moleculars:

$C_1C_2$  2,177

$C_2C_3$  1,454

$H_4C_1$  1,097

$H_8C_3$  1,116

$C_1C_2C_3$  41,5

$H_4C_1C_2$  108,2

$H_8C_3H_9$  132,2

$H_4C_1C_2C_3$  119,0

figura IV.10

multiplicitat de spin diferent de l'estat que s'està considerant. En el present cas, l'intermedi té un  $\langle S^2 \rangle = 0,967$  i l'estat de transició (figura IV.10) un  $\langle S^2 \rangle = 0,820$ . Això significa que en aquesta zona la funció d'ona UHF té una gran contaminació de l'estat triplet. Degut a aquest resultat, no es va prosseguir l'estudi dels altres conformers del trimetilè utilitzant la funció d'ona UHF.

En la reinvestigació del conformer FF amb la funció d'ona BCSCF, es va fer una extensiva recerca en la zona de la corresponent hipersuperfície de potencial, però no es va localitzar cap punt estacionari. Aquest resultat està d'acord amb les conclusions de Hoffmann<sup>135</sup>, Kato i Morokuma<sup>101</sup> i Schaefer i col.<sup>106</sup>

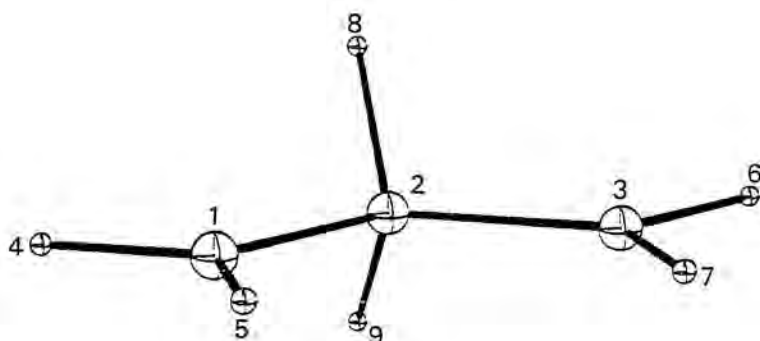
La geometria  $C_{2V}$  optimitzada del conformer EE fent ús de la funció BCSCF es presenta a la figura (IV.11). L'entàlpia de formació és de  $\Delta H_f(\text{cor}) = 69,1$  kcal/mol. Les dues configuracions escollides es distingeixen en un orbital molecular, on per la primera configuració és:

$$\varphi_1 = (2)^{-1/2} (x_3 - x_2) \quad (\text{IV.2.1})$$

i correspon a la simetria  $a_2$ , i a la segona configuració per l'orbital de simetria  $b_1$ :

$$\varphi_2 = C \cdot (2)^{-1/2} (x_3 + x_2) - x_1 \cdot (1 - C^2)^{-1/2} \quad (\text{IV.2.2})$$





Trimetilè EE.

Entàlpia de formació  $\Delta H_f = 53,3$  kcal/mol

Grup puntual de simetria  $C_{2V}$

Paràmetres geomètrics moleculars:

|          |       |             |       |
|----------|-------|-------------|-------|
| $C_1C_2$ | 1,457 | $C_1C_2C_3$ | 122,2 |
| $H_4C_1$ | 1,095 | $H_4C_1C_2$ | 122,1 |
| $H_5C_1$ | 1,095 | $H_5C_1C_2$ | 124,6 |
| $H_8C_2$ | 1,125 | $H_8C_2C_9$ | 101,8 |

figura IV.11

on  $X_1$  i  $X_2$  són els orbitals atòmics  $p_z$  dels àtoms 2 i 3 respectivament,  $X_3$  és un orbital tricèntric de tipus  $\pi$  del metilè central. El coeficient de cadascuna de les configuracions és:  $C_1 = 0,727$  i  $C_2 = -0,687$ .

En la caracterització d'aquest punt es van obtenir dos valors propis negatius de simetria  $a_2$  i  $b_1$ . El de simetria  $a_2$  correspon al moviment conrotatori i el de simetria  $b_1$  al moviment disrotatori dels dos metilens terminals. Aquest resultat està en total acord amb el trobat per Schaefer i col.<sup>106</sup> utilitzant el mateix tipus de funció d'ona amb una base DZ i caracteritzant els punts estacionaris amb derivades segones analítiques.

El tercer conformer estudiat va ser el EF (figura IV.8) que és de simetria  $C_s$ . Es tracta d'un birradical heterosimètric (vegi's apartat II.4) i l'estat singlet capes obertes  $^1A''$ , que es descriu amb una sola configuració, és de més baixa energia que l'estat descrit per la funció BCSCF. Per aquest estat de més alta energia es va intentar optimitzar la geometria molecular; però no es va localitzar cap punt estacionari. Això no significa que aquest punt no existeixi. No obstant, cal recordar que Schaefer i col.<sup>106</sup> tampoc no troben cap resultat BCSCF per aquest conformer.

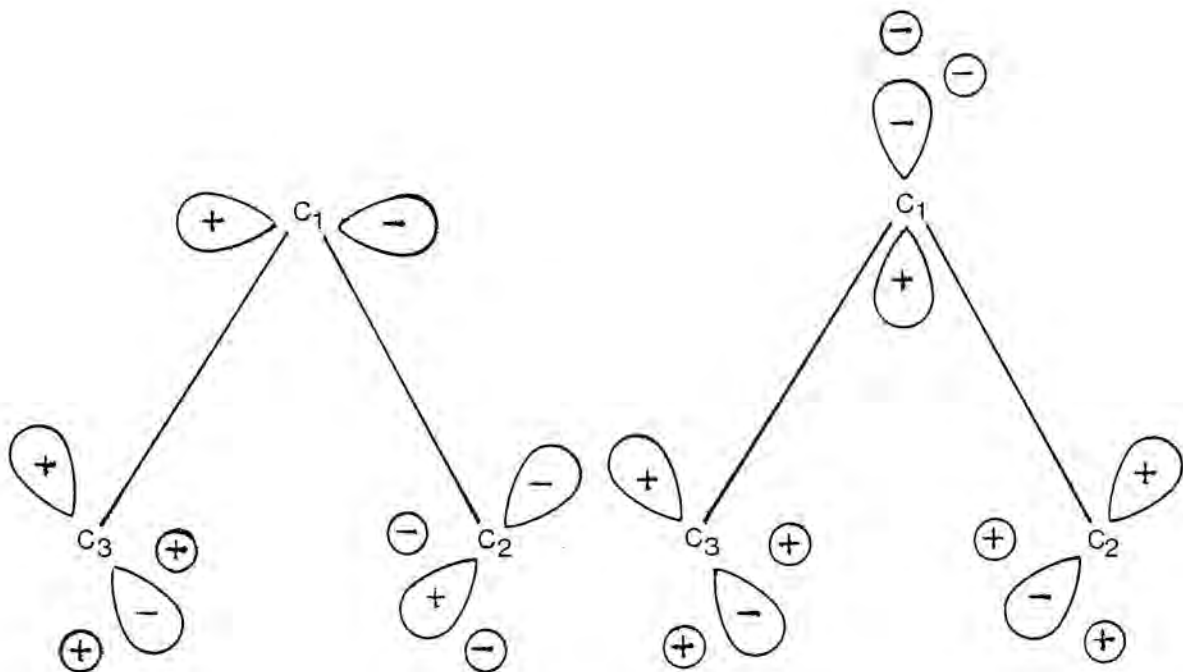
Com a conclusió de tot el que hem exposat fins aquí, podem dir que no existeix cap conformer del trimetilè que amb la descripció

BCSCF MINDO/3, sigui un punt estacionari amb significat físic (mínim o estat de transició). Això òbviament no exclou que en les hipersuperfícies dels estats triplet i singlet capes obertes existeixi algun punt estacionari físicament significatiu. A la llum d'aquests resultats és obvi que no té cap sentit investigar un camí de reacció no concertat per l'addició del metilè  $^1A_1$  a l'etè en el que el trimetilè singlet apareixi com a intermedi.

Tenint en compte tots els resultats negatius trobats fins ara referents a la no existència d'un trimetilè FF singlet, hom es pregunta, per què aquest conforme colapsa sempre al ciclepropà? Aquesta espècie és segons la classificació donada per Salem i Rowland<sup>2</sup> un exemple de birradical homosimètric (vegi's apartat II.4), que es caracteritzen per l'existència d'unes interaccions entre els centres radicalaris anomenades "a través de l'espai" i "a través del enllaç"<sup>135</sup>.

Aquestes interaccions ja havien estat utilitzades per Hoffmann<sup>135</sup> per explicar l'ordre inesperat ( $\epsilon(a_2) < \epsilon(b_1)$ ) dels orbitals moleculars frontera del trimetilè EE, que també és un birradical homosimètric.

Si observem la topologia dels orbitals moleculars simètric ( $a_1$ ) i antisimètric ( $b_2$ ) del trimetilè FF (figura IV.12) per un angle CCC suficientment gran ( $>100^\circ$ ) s'observa que les interaccions a través de l'enllaç són estabilitzants per l'orbital molecular antisimètric, però desestabilitzants pel simètric. Això fa



$$C_3 C_1 C_2 = 120,00^\circ$$

HOMO

$b_2$

antisimètric

LUMO

$a_1$

simètric

Topologia dels O.M. HOMO i LUMO del trimetilè FF.

figura IV.12

que per qualsevol variació de l'angle CCC les interaccions a través de l'enllaç, que són independents de l'angle, pràcticament es cancelen i solament és important la interacció a través de l'espai. Aquest resultat és contrari al del trimetilè EE tal com ho descriu Hoffmann<sup>135</sup> i Doubleday i col.<sup>27</sup>. Així doncs, com que solament hi ha la interacció a través de l'espai i aquesta és més estabilitzant conforme l'angle CCC es va fent més petit, és evident que el trimetilè FF per qualsevol valor del angle CCC ha de colapsar al ciclepropà.

Pel que respecte al conformer EF, no ens podem basar amb els anteriors arguments per justificar la no existència d'un punt estacionari BCSCF, ja que pertany al grup de birradicals anomenats heterosimètrics<sup>2</sup> (vegi's apartat II.4) i en ells no existeixen les interaccions a través de l'espai ni a través de l'enllaç.

V ESTUDI DE LA DIMERITZACIO TERMICA DE L'ETILE A CICLEBUTA I DEL TETRAMETILE COM A INTERMEDI.

La dissociació tèrmica del ciclebutà o la cicledimerització de l'etilè ha estat estudiada teòricament per diferents autors amb la finalitat principal de veure si el camí de reacció és concertat o no concertat. La possibilitat d'un camí no concertat, implicaria l'existència de punts estacionaris de la superfície d'energia potencial  $C_4H_8$  que correspondrien a les estructures de l'anomenat birradical tetrametilè singlet. D'aquí que l'estudi d'aquesta reacció va unit a la problemàtica relacionada amb l'existència del tetrametilè singlet com a possible mínim de l'esmentada superfície de potencial.

## V.1 Introducció.

Els estudis experimentals sobre aquesta reacció i el seu possible mecanisme, han estat abordats ampliament en una sèrie de treballs de Bartlett i col.<sup>155</sup>. Aquests autors proposen que la piròlisi del ciclebutà per donar etilè, té lloc a través de l'intermedi birradical tetrametilè (figura V.1).

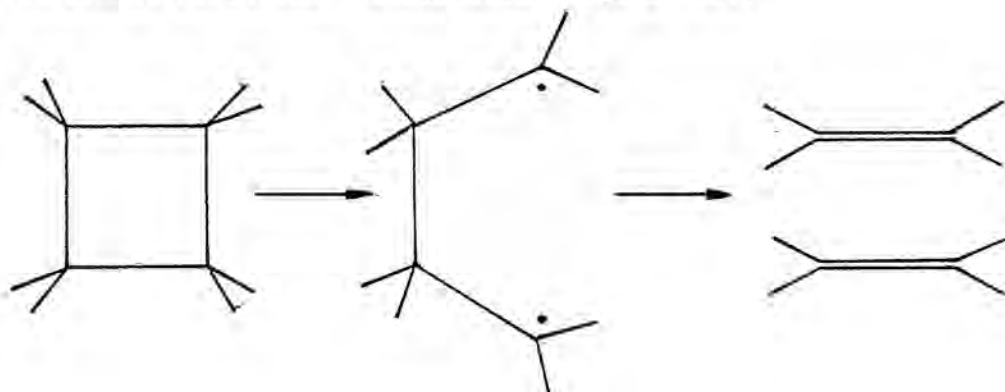


figura V.1

Per altra banda, hi ha arguments termodinàmics que recolzen la hipòtesi d'un intermedi birradicalari en aquesta reacció<sup>147,156</sup>. Aquests arguments es basen en la consideració de que si el trencament dels dos enllaços del ciclebutà té lloc d'una manera simultània, aleshores hi hauria una baixa entropia d'activació. Però experimentalment s'observa una entropia d'activació considerable, recolzant així el fet que el camí tingui lloc a través

d'un camí birradicalari.

Els estudis cinètics acurats de Carr i Walters<sup>157</sup>, conclouen que la reacció passa per un intermedi birradical, si bé aquest no el poden detectar, i troben una energia d'activació de 62,5 kcal/mol per la piròlisi del ciclebutà.

Per altra banda, les consideracions teòriques basades en la Conservació de la Simetria Orbital<sup>8</sup>, indiquen que el camí concertat permès no és el de moviment  $[2_s+2_s]$  si no l'anomenat  $[2_s+2_a]$ . L'estat de transició per aquest procés s'exposa a la figura V.2.

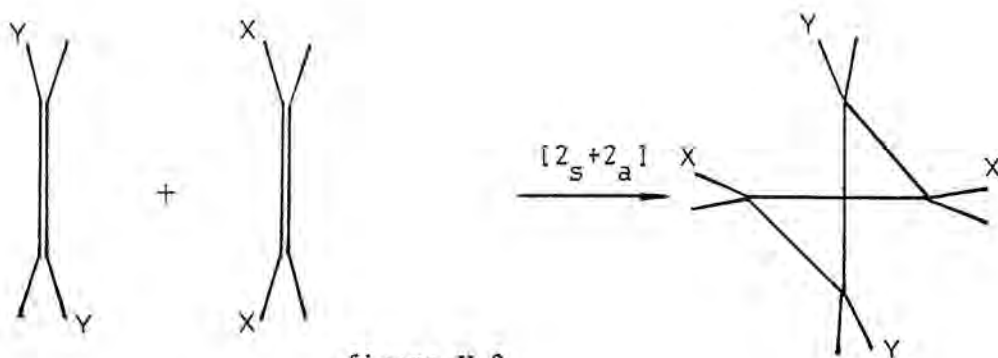


figura V.2

Però aquest camí concertat requereix que l'estat de transició, tal com es pot observar, presenti unes altes torsions i fortes interaccions, la qual cosa fa pensar que energèticament no és gens favorable.

Els resultats dels experiments de Baldwin i Ford<sup>158</sup> sobre la piròlisi d'un ciclebutà disubstituït i adequadament deuterat,



demostran que la porció predominant de la reacció té lloc segons una estereoquímica que és incompatible amb la hipòtesi d'un intermedi del tipus birradical tetrametilè i amb un mecanisme concertat del tipus  $[2_s+2_a]$ .

La teoria dels Orbitals Moleculars Pertorbats (PMO) de Dewar<sup>3,9</sup> prediu, anàlogament al Principi de la Conservació de la Simetria Orbital, que els camins energèticament més favorables són l'exposat a la figura V.2 o bé un camí birradicalari, ja que el camí simètric  $[2_s+2_s]$  és de topologia Hückel isoconjugat amb el ciclebutadiè, el qual és antiaromàtic.

Dins el context dels mètodes teòrics simplificats, podem dir que cap dels dos anteriors es concloent a l'hora de predir si el camí més afavorit és o no birradicalari. En canvi, el Principi de la Continuitat de les Fases dels Orbitals (PCFO), de Goddard<sup>10</sup> si que és concloent en el sentit que el camí ha d'ésser birradicalari. En efecte, tal com s'indica a la figura V.3,

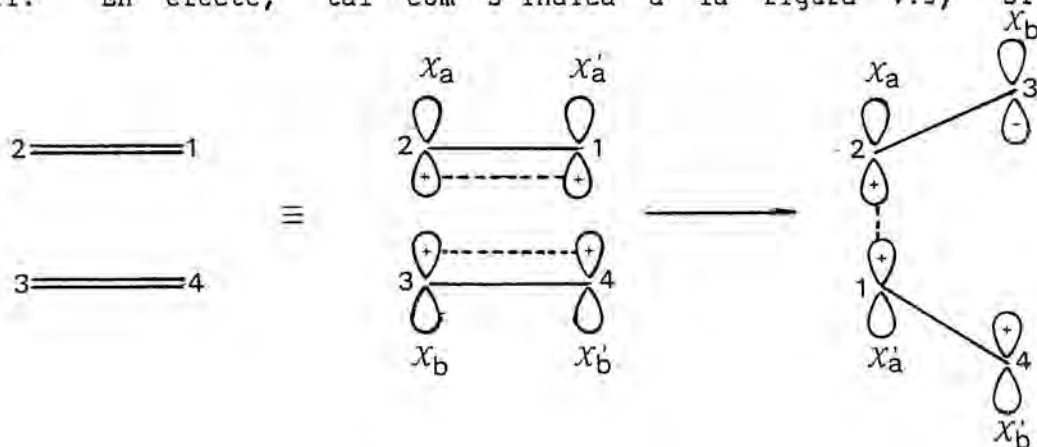


figura V.3

l'enllaç entre els centres 1-2 el movem a 2-3, aleshores l'orbital  $\chi_b$  de 3 s'ha de moure cap al centre 1 i amb un canvi de fase a efectes d'evitar la ruptura entre l'orbital  $\chi_a$  i  $\chi'_a$ , segons indica el PCFO. Com a resultat d'això, en la zona del estat de transició, que és on s'aplica aquest principi, els orbitals  $\chi_b$  i  $\chi'_b$  són ortogonals i consegüentment l'enllaç entre 3-4 està trencat. Un estat de transició com aquest ha de ser considerat birradicalari.

Entre els estudis teòrics relacionats amb la piròlisi del ciclebutà per donar dos etilens, cal esmentar el d'Hoffmann i col.<sup>159</sup> els quals utilitzen el mètode Hückel Extès (HE) per fer una exploració detallada de la hipersuperfície de potencial del birradical tetrametilè. Mitjançant aquest procediment, prediuen que la reacció és concertada asincrònica, doncs no troben cap intermedi que sigui un mínim. El birradical tetrametilè que localitzen, tant en la conformació gauche com en la trans, és un mínim respecte el ciclebutà però no respecte els dos etilens separats, i consegüentment no existeix en la hipersuperfície de potencial. Tot i així, Hoffmann i col.<sup>159</sup> per poder explicar els resultats experimentals de Baldwin i Ford<sup>158</sup>, es recolzen en el fet de que la regió tetrametilènica de la hipersuperfície de potencial és molt plana segons el mètode HE. Per tant, aquesta zona serà operacionalment indistingible d'un vertader mínim i

consecuentment es podran produir rotacions al voltant dels enllaços. Per aquestes espècies, Hoffmann i col.<sup>159</sup> creen el terme "twixtyl", els quals "no són vertaders minims de la hipersuperfície d'energia potencial però operacionalment es comporten com a vertaders intermedis".

Es també en aquesta mateixa regió del birradical tetrametilè on troben un creuament entre l'orbital frontera simètric, respecte el pla de simetria vertical que bisecta les dues molècules d'etilè, i el corresponent orbital frontera antisimètric. A la regió de la hipersuperfície de potencial compresa entre el ciclobutà i el tetrametilè l'HOMO és simètric mentre que a la regió entre el tetrametilè i els dos etilens és antisimètric. Obviament, com ells mateixos mencionen, aquest creuament no es pot resoldre fent ús del mètode HE, doncs aquest no introdueix en el càlcul de l'energia la interacció electrònica.

D'aquests resultats podem dir que el fet de no trobar el tetrametilè com a vertader mínim no significa que aquest no ho sigui, doncs podria ésser degut a una deficiència del mètode HE el que no es trobi una barrera entre el tetrametilè i els dos etilens. En segon lloc val a dir que no es sorprenent el fet de que trobin un creuament de les funcions d'ona monoelectròniques, ja que l'observació dels diagrames de correlació de nivells i d'estats ja ho indiquen (vegi's figures II.2 i II.3 de l'apartat II.2).

Dins dels estudis teòrics semiempírics SCF-ZDO, es troben els treballs de Dewar i Kirschner<sup>160</sup> i Jug i col.<sup>161,162</sup>. Dewar i Kirschner<sup>160</sup> utilitzen el mètode MINDO/3 amb una funció d'ona d'interacció de configuracions formada per la configuració fonamental i primera biexcitada. Aquests autors conclouen que el camí de reacció és concertat asincrònic, ja que no localitzen el tetrametilè com a intermedi de reacció. En la descripció de la hipersuperfície d'aquesta reacció, Dewar i Kirschner<sup>160</sup> empen els termes de zones "homomèrica" i "lumomèrica", característiques de les reaccions pericícliques prohibides<sup>163</sup>. Aquesta terminologia l'empen per indicar, que en una determinada regió de la hipersuperfície d'energia potencial, intervé més en la seva descripció una configuració que l'altra, i que aquesta està definida o bé per l'HOMO o pel LUMO d'un dels dos mínims. Segons Dewar i col.<sup>163</sup> el punt de creuament del HOMO amb el LUMO correspon al punt de més alta energia de la reacció en qüestió. Es evident la total equivalència que existeix entre els termes homomèric i lumomèric proposats per Dewar i funció d'ona simètrica i antisimètrica emprada per Hoffmann i col.,<sup>159</sup> en la descripció d'aquesta reacció.

Encara que l'energia d'activació calculada per Dewar i Kirschner<sup>160</sup> coincideix completament amb l'experimental, aquests autors no donen cap descripció de la geometria dels estats de

transició ni del punt de creuament HOMO-LUMO, la qual cosa fa dubtar una mica d'aquest resultat. Val a dir que amb la descripció birradicaloide d'aquesta reacció, Dewar i Kirschner<sup>160</sup> intenten donar una explicació sobre la baixa estereoespecificitat observada.

Jug i col.<sup>161,162</sup> han estudiat la ciclereversió del ciclebutà emprant el mètode SINDO<sup>164</sup>, que també es basa en l'aproximació ZDO a nivell INDO, amb una funció d'ona d'interacció de configuracions del tipus 4X4. Aquests autors conclouen que la reacció no és concertada i passa per la formació d'un intermedi birradicalari.

Finalment, en el marc dels càlculs semiempírics, cal esmentar l'estudi MINDO/3 de Durán i Bertrán<sup>148</sup> sobre el mecanisme de les cicledaddicions 2+2 polars. En la primera part del seu estudi, aquests autors investiguen la hipersuperfície d'energia potencial de la cicledimerització de l'etilè emprant una funció d'ona RHF i troben pel camí concertat sincrònic una barrera de potencial de 85,6 kcal/mol. Per altra banda, troben un punt estacionari amb un sol valor propi negatiu de la matriu de les constants de força, que consisteix en una estructura plana altament asimètrica que implica una interacció a tres centres entre els dos carbonis d'una molècula d'etilè i un àtom de carboni de l'altra molècula (figura V.4). Aquesta estructura es troba a 58,8 kcal/mol per sobre de la de dues molècules d'etilè a distància infinita i

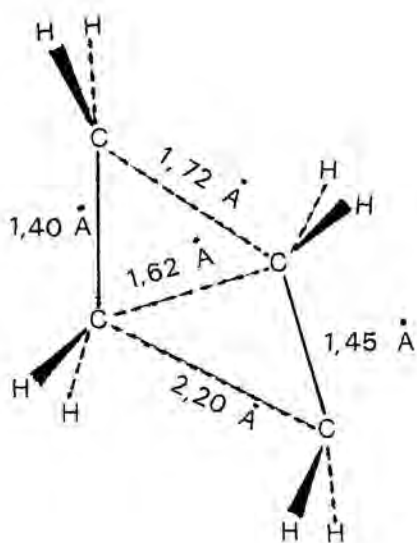


figura V.4

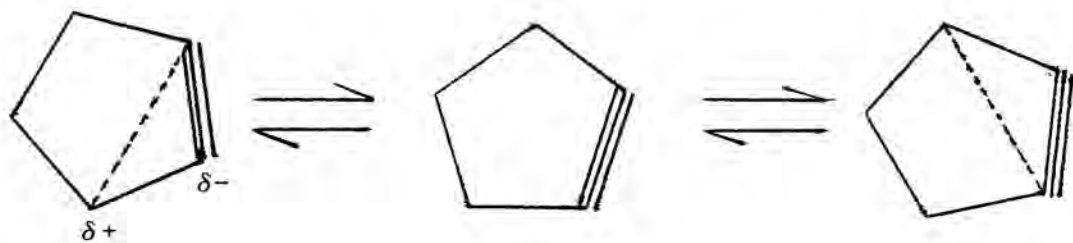


figura V.5

segons Durán i Bertrán correspon al vertader estat de transició de la cicledimerització de l'etilè. No cal dir que amb la funció d'ona MINDO/3 RHF no troben cap intermedi birradicalari, encara que emprant una funció MINDO/3 UHF assoleixen localitzar-lo.

Segons la nostra opinió, l'estructura de la figura V.4 és un artefacte de càlcul degut a la utilització d'una funció monoconfiguracional restringida per descriure el camí de reacció no sincrònic. En aquest sentit cal assenyalar la coneguda tendència del mètode MINDO/3 per donar "pseudo-complexes pi" degut en part a la sobreestimació de l'estabilitat dels anells de tres centres. Un exemple molt recent d'aquest tipus d'artefactes de càlcul és l'estructura MINDO/3 calculada per Gilbert i Baze<sup>173</sup> pel ciclepentí singlet (figura V.5).

Olivella i col.<sup>187</sup> han demostrat que emprant una funció d'ona IC 2X2, el suposat "pseudo-complexe pi" desapareix.

Quant als treballs ab initio sobre aquesta reacció, el primer que es va realitzar és degut a Wrigth i Salem<sup>165</sup>, els quals utilitzen una base mínima i una funció d'ona d'interacció de configuracions 2X2. Concretament Wrigth i Salem<sup>165</sup> han estudiat la descomposició rectangular coplanar del ciclebutà, és a dir la  $[2_s+2_s]$ . Per aquest camí de reacció la geometria de l'estat de transició pertany al grup puntual de simetria  $D_{2H}$  i consegüentment una optimització de la geometria d'aquesta simetria,

implica utilitzar 5 variables, però Wrigth i Salem<sup>165</sup>, a efectes d'evitar un gran nombre de càlculs, només n'optimitzen tres. Així troben un estat de transició situat a 156 kcal/mol per sobre del ciclebutà.

Tot i que els dos paràmetres geomètrics que no optimitzen és bastant raonable que es mantinguin constants al llarg de la reacció, l'estudi de Wrigth i Salem no es pot considerar gaire fiable. A més, aquests autors no caracteritzen des del punt de vista de la matriu de les constants de força l'estat de transició calculat.

Un altre estudi a nivell ab initio més detallat que l'anterior és degut a Segal<sup>166</sup>, que fa una exploració més acurada de la hipersuperfície de potencial, ja que només fixa les distàncies C-H. La base emprada és la STO-3G i la funció d'ona és una interacció de configuracions formada per 15 configuracions en les quals hi ha monoexcitacions i biexcitacions respecte a la fonamental. Amb tot aquest tractament Segal<sup>166</sup> conclou que la reacció és no concertada, ja que localitza dos mínims corresponents al tetrametilè gauche i trans. També troba els estats de transició que connecten cada un d'aquests mínims amb els dos etilens, així com també l'estat de transició que separa el mínim trans del gauche, i el que uneix aquest últim amb el ciclebutà. La barrera de potencial que separa el ciclebutà de les dues molècules d'etilè resulta ésser de 77,7 kcal/mol, és a dir, 15,2



kcal/mol més alta que el valor experimental. Aquesta diferència Segal l'atribueix a la sobreestimació de l'energia del ciclebutà degut a la utilització de la base STO-3G.

Finalment s'ha de dir que tot i que l'exploració de la hiper-superfície de potencial és molt detallada, no hi ha cap càlcul de les constants de força dels punts estacionaris localitzats.

En relació a l'intermedi birradical tetrametilè, cal esmentar dos càlculs ab initio de Doubleday i col.<sup>167</sup>. Utilitzant primer una funció d'ona MCSCF amb dues configuracions i una base 3-21G, solament localitzen el tetrametilè trans, i en un segon estudi<sup>167,b</sup> en el qual empen la mateixa base i una funció d'ona MCSCF amb 20 configuracions, no troben cap mínim pel tetrametilè singlet. Podem dir que amb aquest augment del número de configuracions, desapareix el mínim corresponent al tetrametilè trans. Doubleday i col.<sup>167,b</sup> conclouen que aquesta regió de la hiper-superfície de potencial del tetrametilè és molt plana, la qual cosa està amb total acord amb els resultats HE d'Hoffmann i col.<sup>159</sup> i conseqüentment recolzen el model de regió "twixtyl", discutit anteriorment. Segons aquests criteris, si existeix un mínim pel tetrametilè singlet i conseqüentment un estat de transició que el separa del ciclebutà és degut només a efectes entròpics, recolzant-se en la teoria de l'estat de transició variacional canònic.<sup>168</sup>

En un treball ab initio MCSCF posterior Bernardi i col.<sup>169</sup>, utilitzant 20 configuracions i les bases STO-3G i 4-31G, localitzen els mínims del tetrametilè gauche i trans amb els seus respectius estats de transició, així com també els punts estacionaris corresponents al camí permès i no permès per la simetria de la cicloadició de dos etilens. Tots aquests punts estacionaris foren caracteritzats diagonalitzant la matriu de constants de força.

Es de destacar el fet que aquest estudi és l'únic treball teòric sobre la cicledimerització tèrmica de l'etilè en el que es reporta un vertader estat de transició per l'acostament  $[2_s+2_a]$ . Cal senyalar que l'energia d'activació calculada amb la base STO-3G per aquest estat de transició és molt alta (87,9 kcal/mol), tal com era d'esperar.

Com a resum d'aquesta breu revisió podem dir que en general, tant els mètodes semiempírics com els ab initio prediuen un camí de reacció de mínima energia de tipus birradicalari per la cicloadició de dues molècules d'etilè quan empren una funció d'ona de tipus IC. per altra banda, sembla que no hi ha acord entre els diferents mètodes de càlcul pel que fa a l'existència del birradical tetrametilè singlet com a mínim relatiu de la hiper-superfície d'energia potencial  $C_4H_8$ .

## V.2 Resultats i discussió.

Ja que aquesta reacció s'estudia per l'estat singlet fonamental, on es produeixen creuaments del tipus HOMO-LUMO, per tenir una correcta descripció del sistema en totes les regions de la hipersuperfície d'energia potencial, utilitzarem la funció d'ona MCSCF amb dues configuracions (BCSCF) (vegi's apartat II.2). Pel que respecta al càlcul de l'energia s'ha emprat el hamiltonià semiempíric MINDO/3.<sup>170</sup>

L'entàlpia de reacció de la cicledimerització, calculada amb la funció d'ona RHF, és de  $\Delta H_r = -46,5$  kcal/mol, prenent com a mínim del ciclobutà la conformació de simetria  $D_{2D}$ ; que té una entàlpia de formació de  $\Delta H_f = -8,1$  kcal/mol. Aquest valor està bastant lluny de l'experimental  $\Delta H_r(\text{exp}) = -18,0$  kcal/mol<sup>166,171</sup>, degut a la sobre estabilització que MINDO/3 dona al ciclobutà i al valor massa alt que prediu per l'entàlpia de formació de l'etè.<sup>172</sup> L'ús de la funció d'ona RHF pel càlcul dels mínims (reactius i productes) en lloc de la funció BCSCF, ve justificat pel fet que així evitem sobreestimar la correlació electrònica. A més, aquests punts estacionaris queden perfectament descrits amb una funció d'ona d'una sola configuració.

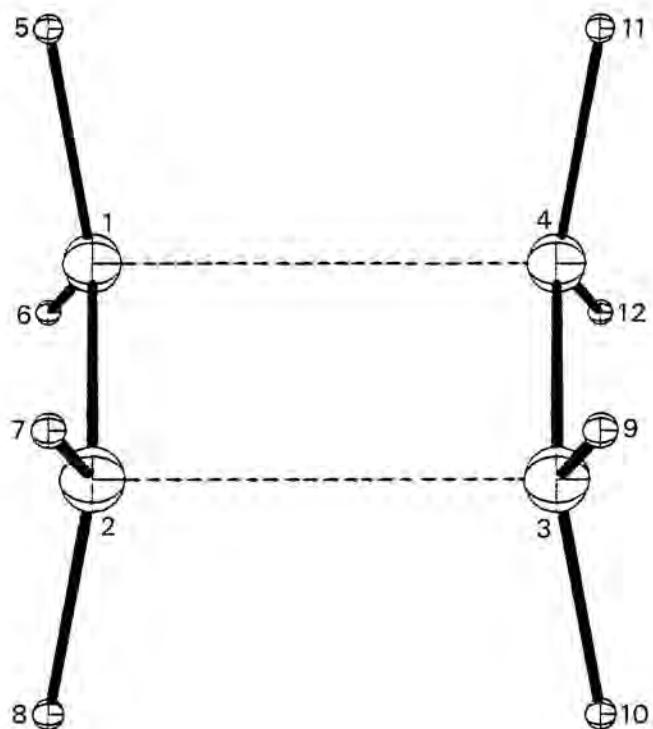
### V.2.A Aproximació coplanar [2+2].

Hi ha dues maneres diferents d'apropar-se dos etilens coplanarment:

a) L'aproximació coplanar paral·lela en la que els dos enllaços C-C que s'estan formant són forçats a ser idèntics, restricció que també s'imposa als dos enllaços C-C dels etilens. Aquestes restriccions impliquen que la simetria d'aquesta aproximació és la  $D_{2H}$ . Conseqüentment la simetria  $D_{2H}$  va ser imposada per localitzar i optimitzar el possible estat de transició per aquest acostament.

b) L'aproximació coplanar no paral·lela on no hi ha cap restricció sobre els dos enllaços C-C que s'estan formant. La simetria d'aquest acostament es la  $C_{2V}$ .

En el cas a), la recerca sobre la corresponent hipersuperfície d'energia potencial amb la funció d'ona BCSCF, va permetre localitzar un punt estacionari, de simetria  $D_{2H}$ . Els seus paràmetres geomètrics s'exposen a la figura V.6. L'entàlpia de formació calculada per aquest punt estacionari és de  $\Delta H_f(\text{cor}) = 119,7$  kcal/mol. L'elecció de les dues configuracions es va fer d'acord amb els diagrames de correlació de nivells i d'estats d'aquesta reacció (vegi's figura II.2 de l'apartat II.2). La primera confi-



Acostament coplanar [ $2_s+2_s$ ]

Entàlpia de formació  $\Delta H_f = 106,9$  kcal/mol

Grup puntual de simetria  $D_{2h}$

Paràmetres geomètrics moleculars:

|          |       |             |       |                |       |
|----------|-------|-------------|-------|----------------|-------|
| $C_1C_2$ | 1,383 | $H_5C_1C_2$ | 122,6 | $H_5C_1C_2C_3$ | 102,3 |
|----------|-------|-------------|-------|----------------|-------|

figura V.6

guració està definida per:

$$\phi_I = \dots 1a_u^2 3b_{3u}^2$$

i la segona configuració:

$$\phi_{II} = \dots 1a_u^2 2b_{2u}^2$$

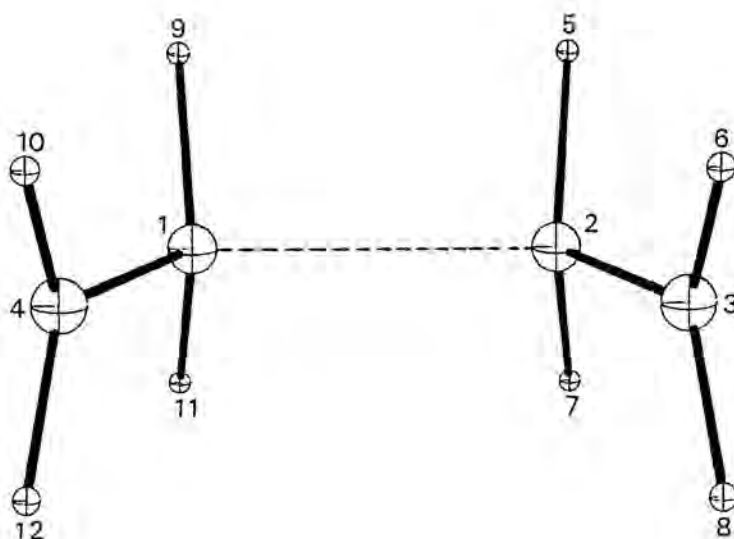
L'orbital molecular  $3b_{3u}$  de  $\phi_I$  és pràcticament la combinació antienllaçant dels orbitals moleculars  $\pi$  dels dos etilens, mentre que l'orbital molecular  $2b_{2u}$  de  $\phi_{II}$  és la combinació enllaçant dels seus respectius orbitals moleculars  $\pi^*$ . En aquest punt estacionari la participació de les dues configuracions és  $C_I = 0,785$  i  $C_{II} = -0,620$ ; valors que indiquen un alt caràcter de birradical. L'anterior resultat està amb total conformitat amb l'estudi de Wrigth i Salem,<sup>165</sup> doncs per aquesta mateixa aproximació  $D_{2H'}$  utilitzant una funció IC 2X2 troben, que en el punt estacionari de màxima energia hi ha una igual participació de les dues configuracions.

La diagonalització del Hessià d'aquest punt estacionari dóna quatre valors propis negatius. La direcció d'un dels valors propis negatius indica la conservació de la simetria i implica l'apropament dels dos etilens per donar ciclebutà. Les di-

reccions dels tres restants valors propis negatius consistien en el trencament de la simetria i cada un d'ells indica: l'apropament coplanar no rectangular  $C_{2v}$ , l'apropament trans  $C_{2H}$ , i l'apropament gauche  $C_2$ , respectivament. Degut a que el Hessià d'aquest punt estacionari té més d'un valor propi negatiu, no és un estat de transició<sup>145</sup>. Aquest resultat està d'acord amb els resultats de Bernardi i col.<sup>169</sup>, utilitzant una funció MCSCF amb 20 configuracions, tot i que en la diagonalització del Hessià solament obtenen dos valors propis negatius. La causa d'aquesta diferència podria atribuir-se al fet de que Bernardi i col.<sup>169</sup> calculen el Hessià per les coordenades internes "més importants" de la reacció en qüestió.

En el cas b), es va localitzar amb la funció BCSCF un punt estacionari de simetria  $C_{2v}$ . Els paràmetres geomètrics corresponents a aquest punt s'exposen a la figura V.7. L'entàlpia de formació calculada és  $\Delta H_f(\text{cor}) = 66,5 \text{ kcal/mol}$ .

Els dos orbitals moleculars que distingeixen les dues configuracions emprades, es van elegir de la mateixa manera però imposant la simetria  $C_{2v}$ . Així doncs, l'orbital molecular de la primera configuració correspon a la combinació  $\pi_1 - \pi_2$  i és de simetria  $b_2$ , mentre que l'orbital molecular de la segona configuració correspon a la combinació  $\pi_1^* + \pi_2^*$  i és de simetria  $a_1$ . Les dues configuracions són:



Acostament coplanar [ $2_s+2_s$ ]

Entàlpia de formació  $\Delta H_f = 64,7$  kcal/mol

Grup puntual de simetria  $C_{2v}$

Paràmetres geomètrics moleculars:

$C_1C_2$  1,935

$C_3C_2$  1,357

$H_5C_2$  1,108

$H_6C_3$  1,100

$C_1C_2C_3$  121,4

$H_5C_2C_3$  117,4

$H_6C_3C_2$  123,4

$H_7C_2C_3C_4$  113,3

$H_8C_3C_2C_1$  79,9

figura V.7



$$\phi_{\text{I}} = \dots 2a_2^2 4b_2^2$$

$$\phi_{\text{II}} = \dots 2a_2^2 5a_1^2$$

La participació de cada una d'aquestes configuracions en el punt estacionari és:  $C_{\text{I}} = 0,972$  i  $C_{\text{II}} = -0,233$ . Així doncs, en aquest cas el caràcter de birradical no és tan gran com en el cas a). El càlcul de la matriu del Hessià i la seva posterior diagonalització va donar dos valors propis negatius; per tant, aquest punt no és un estat de transició<sup>145</sup>. La direcció d'un valor propi negatiu, indica solament l'apropament dels dos etilens, mentre que l'altra correspon a un trencament de la simetria portant al camí d'addició gauche, de simetria  $C_2$ .

L'anterior resultat, està d'acord amb els resultats de Bernardi i col.<sup>169</sup>, ja que troben que aquest punt estacionari  $C_{2v}$  no és un estat de transició.

### V.2.B Aproximació $[2_{\underline{s}}+2_{\underline{a}}]_1$ .

No es va localitzar cap punt estacionari per l'aproximació supra-antara. Aquest resultat està amb contradicció amb l'obtès per Bernardi i col.<sup>169</sup>, doncs són els únics autors que troben un estat de transició per aquest camí com ja hem indicat abans. En la seva recerca empenen una funció d'ona MCSCF amb 20 configuracions i la base STO-3G. Tot i així Bernardi i col.<sup>169</sup> consideren que aquest estat de transició és químicament poc significatiu doncs implica una energia d'activació molt alta (87,9 kcal/mol).

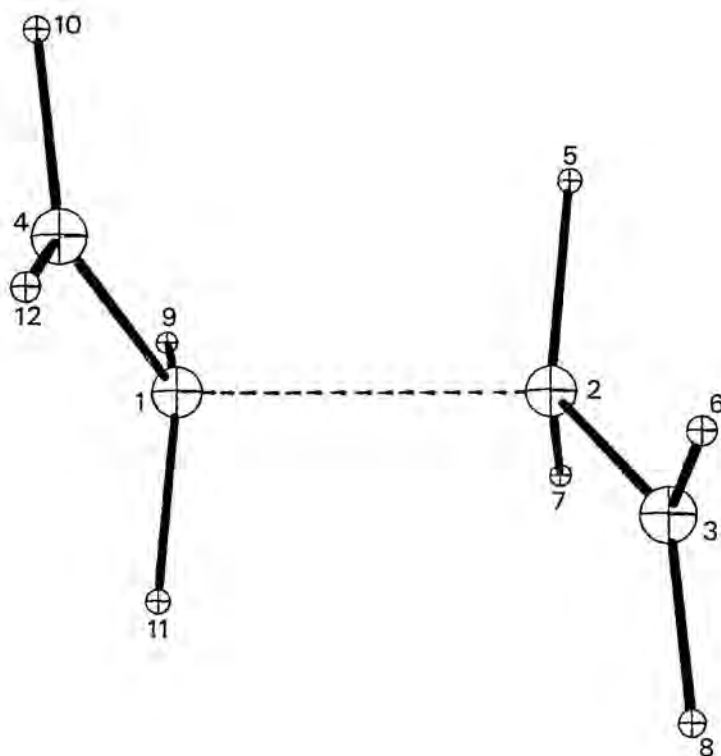
### V.2.C Aproximació gauche.

Tal com indicava la direcció d'un dels valors propis negatius corresponents als punts estacionaris  $D_{2H}$  i  $C_{2V}$ , existeix un camí de més baixa energia de simetria  $C_2$ . L'elecció de les dues configuracions de la funció d'ona BCSCF per aquesta aproximació, es va fer de la mateixa manera que en els casos anteriors, però imposant la simetria  $C_2$ . Les dues configuracions resultants són:

$$\phi_I = \dots 5a^2 6b^2$$

$$\phi_{II} = \dots 5a^2 6a^2$$

En l'exploració de la hipersuperfície d'energia potencial es va localitzar un punt estacionari amb simetria  $C_2$ . L'entàlpia de formació d'aquest punt és  $\Delta H_F(\text{cor}) = 64,1$  kcal/mol i la seva geometria molecular s'exposa a la figura V.8. Tant en aquesta figura, com en les posteriors, per l'aproximació de simetria  $C_2$ , també s'indiquen els paràmetres optimitzats per Bernardi i col.<sup>169</sup>, emprant una base STO-3G i una funció d'ona multiconfiguracional autocoherent amb 20 configuracions, a fi de posar de manifest la similitud entre ambdós resultats. Els valors dels



Estat de transició acostament gauche

Entàlpia de formació  $\Delta H_F = 62,5$  kcal/mol

Grup puntual de simetria  $C_2$

Paràmetres geomètrics moleculars (les dades STO-3G ref.169 en parèntesi):

|          |               |             |               |                |              |
|----------|---------------|-------------|---------------|----------------|--------------|
| $C_1C_2$ | 1,953 (1,921) |             |               |                |              |
| $C_3C_2$ | 1,354 (1,422) | $C_1C_2C_3$ | 117,0 (113,0) | $C_4C_1C_2C_3$ | 75,4 (78,8)  |
| $H_5C_2$ | 1,108 (1,084) | $H_5C_2C_3$ | 118,3 (115,0) | $H_5C_2C_3C_1$ | -109,4       |
| $H_7C_2$ | 1,107 (1,084) | $H_7C_2C_3$ | 119,1 (115,9) | $H_7C_2C_3C_1$ | 113,8        |
| $H_6C_3$ | 1,099 (1,081) | $H_6C_3C_2$ | 123,5 (120,3) | $H_6C_3C_2C_1$ | 78,9 (77,9)  |
| $H_8C_3$ | 1,099 (1,081) | $H_8C_3C_2$ | 123,7 (120,7) | $H_8C_3C_2C_1$ | -82,9 (83,2) |

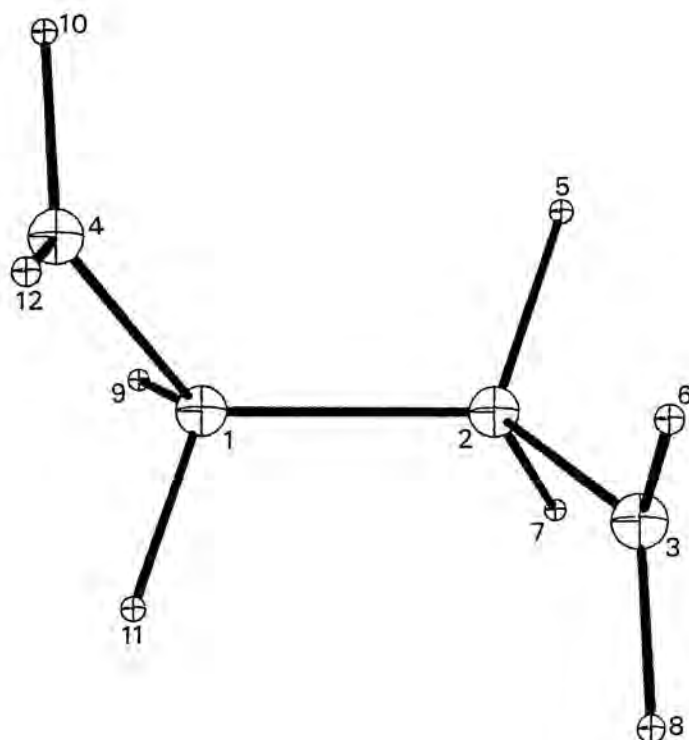
Figura V.3

coeficients de les dues configuracions en aquest punt són:  $C_I = 0,976$  i  $C_{II} = -0,219$ . La caracterització, mitjançant la diagonalització de la matriu del Hessià, va donar un valor propi negatiu. La seva direcció indicava l'apropament o allunyament dels dos àtoms de carboni  $C_1-C_2$  de la figura V.8.

Pertorbant la geometria molecular d'aquest estat de transició en el sentit d'apropament, segons la direcció del valor propi negatiu, es va localitzar un altre punt estacionari, la geometria del qual s'exposa a la figura V.9. La seva entàlpia de formació es de  $\Delta H_f(\text{cor}) = 57,4$  kcal/mol. Els valors dels coeficients de les dues configuracions són:  $C_I = 0,796$  i  $C_{II} = -0,606$ .

El càlcul del Hessià i la seva posterior diagonalització no va donar cap valor propi negatiu. Conseqüentment, aquest punt estacionari és un mínim i correspon a una conformació gauche del birradical tetrametilè.

Ja que l'aproximació gauche dels dos etilens ens porta a l'anterior mínim i no al ciclebutà, aleshores es va investigar quina és la forma de connectar aquest mínim amb el ciclebutà. Emprant la simetria  $C_2$  i utilitzant com a coordenada de reacció l'angle diedre  $C_4-C_1-C_2-C_3$  de la figura V.9, es va trobar un punt estacionari, amb un Hessià que té un valor propi negatiu en la direcció que uneix l'anterior intermedi amb el ciclebutà. Les variables geomètriques d'aquest estat de transició s'exposen a la



Minim gauche

Entàlpia de formació  $\Delta H_f = 45,1$  kcal/mol

Grup puntual de simetria  $C_2$

Paràmetres geomètrics moleculars (les dades STO-3G ref.169 en parèntesi):

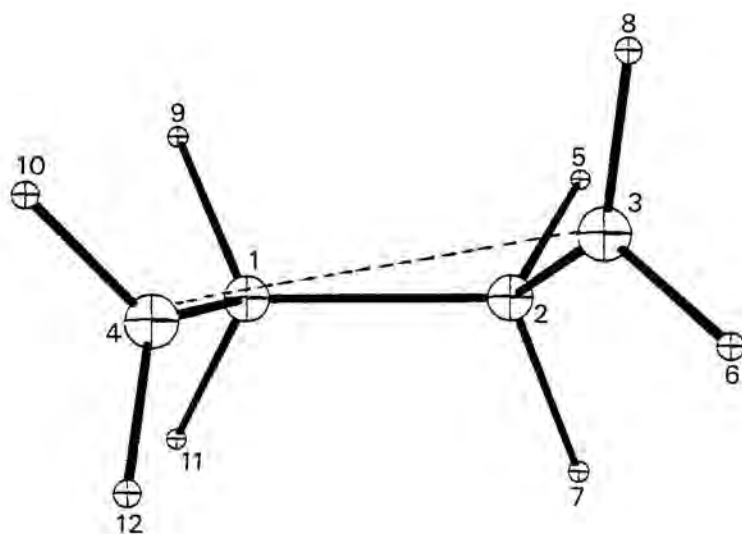
|          |               |             |               |                |              |
|----------|---------------|-------------|---------------|----------------|--------------|
| $C_1C_2$ | 1,529 (1,606) |             |               |                |              |
| $C_3C_2$ | 1,452 (1,509) | $C_1C_2C_3$ | 121,8 (114,0) | $C_4C_1C_2C_3$ | 75,6 (71,1)  |
| $H_5C_2$ | 1,122 (1,088) | $H_5C_2C_3$ | 107,2 (109,6) | $H_5C_2C_3C_1$ | -123,3       |
| $H_7C_2$ | 1,121 (1,088) | $H_7C_2C_3$ | 108,4 (110,4) | $H_7C_2C_3C_1$ | 126,5        |
| $H_6C_3$ | 1,099 (1,083) | $H_6C_3C_2$ | 121,4 (117,9) | $H_6C_3C_2C_1$ | 72,9 (71,0)  |
| $H_8C_3$ | 1,099 (1,083) | $H_8C_3C_2$ | 121,7 (118,5) | $H_8C_3C_2C_1$ | -79,1 (76,3) |

Figura V.9

Figura V.10. L'entàlpia de formació calculada és:  $\Delta H_f(\text{cor}) = 61,8$  kcal/mol i els coeficients de les dues configuracions són:  $C_I = 0,600$  i  $C_{II} = 0,800$ .

Comparant els valors dels coeficients  $C_I$  i  $C_{II}$  del intermedi i del darrer estat de transició, s'observa que entre aquests dos punts estacionaris es produeix el creuament dels dos orbitals HOMO i LUMO.

El fet que el creuament orbitalic es produeixi en aquesta regió, ja havia estat predit per Hoffmann i col.<sup>159</sup> utilitzant el mètode HE mentre que Segal<sup>166</sup>, troba el creuament entre el mínim gauche i el mínim corresponen als dos etilens.



Estat transició obertura ciclebutà

Entàlpia de formació  $\Delta H_f = 49,8$  kcal/mol

Grup puntual de simetria  $C_2$

Paràmetres geomètrics moleculars (les dades STO-3G ref.169 en parèntesi):

|          |               |             |               |                |               |
|----------|---------------|-------------|---------------|----------------|---------------|
| $C_1C_2$ | 1,514 (1,591) |             |               |                |               |
| $C_3C_2$ | 1,469 (1,519) | $C_1C_2C_3$ | 111,7 (109,7) | $C_4C_1C_2C_3$ | 20,8 (25,8)   |
| $H_5C_2$ | 1,120 (1,088) | $H_5C_2C_3$ | 110,2 (111,1) | $H_5C_2C_3C_1$ | -122,9        |
| $H_7C_2$ | 1,121 (1,088) | $H_7C_2C_3$ | 110,7 (109,5) | $H_7C_2C_3C_1$ | 124,6         |
| $H_6C_3$ | 1,099 (1,079) | $H_6C_3C_2$ | 121,5 (120,9) | $H_6C_3C_2C_1$ | -125,2 (92,5) |
| $H_8C_3$ | 1,099 (1,079) | $H_8C_3C_2$ | 120,8 (120,7) | $H_8C_3C_2C_1$ | 85,7 (85,5)   |

figura V.10



### V.2.D Aproximació trans.

Un altre possible apropament de les dues molècules d'etilè és el de simetria  $C_{2H}$  o apropament trans, ja esmentat anteriorment com a possible camí de baixa energia a l'estudiar les direccions dels valors propis negatius de l'apropament coplanar  $D_{2H}$ . El criteri d'elecció de les dues configuracions de la funció d'ona BCSCF va ésser el mateix que pels anteriors casos, però, òbviament, imposant la simetria  $C_{2H}$ . Així doncs, la primera configuració ara és:

$$\phi_I = \dots 2b_g^2 4b_u^2$$

i la segona:

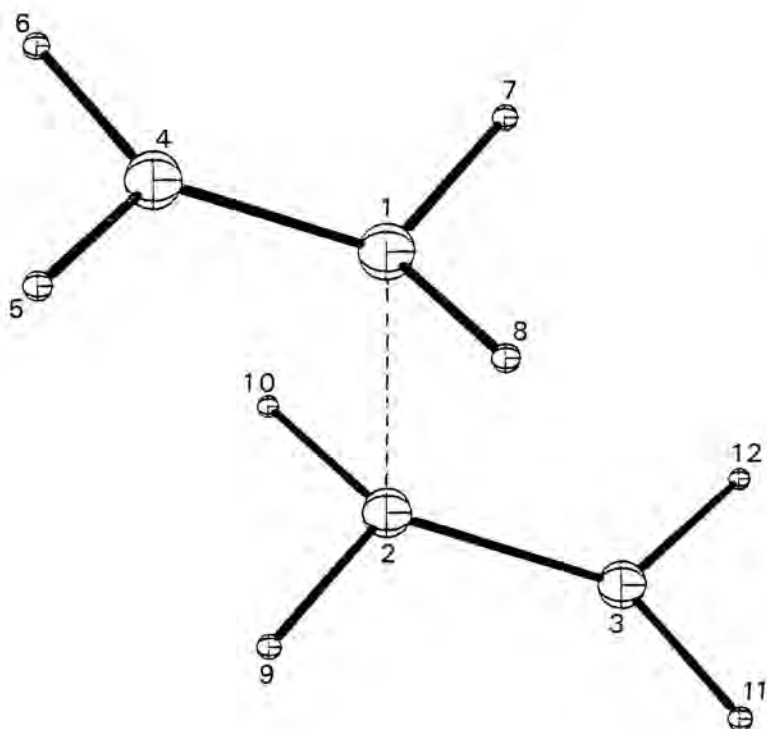
$$\phi_{II} = \dots 2b_g^2 5a_g^2$$

En aquesta regió es localitza primer, un punt estacionari, on el càlcul del Hessià va donar un valor propi negatiu, indicant-nos que és un estat de transició,<sup>145</sup> i la corresponent direcció consistia en l'apropament o allunyament, amb simetria  $C_{2H}$ , dels

dos etilens. A la figura V.11 s'exposa els valors dels paràmetres geomètrics d'aquest estat de transició. De la mateixa manera que s'ha fet per l'aproximació gauche, tots els punts estacionaris localitzats per aquesta aproximació, es comparen amb els obtinguts per Bernardi i col.<sup>169</sup>, utilitzant una base STO-3G i una funció d'ona MCSCF en la que hi intervenen 20 configuracions. L'entàlpia de formació calculada per aquest punt és:  $\Delta H_F(\text{cor})=63,5$  kcal/mol i els valors dels coeficients  $C_I$  i  $C_{II}$  són 0,976 i -0,220, respectivament.

Seguint la direcció del valor propi negatiu es troba un altre punt estacionari que segons el seu Hessià, es tracta d'un mínim d'energia potencial. Els corresponents paràmetres moleculars optimitzats són els de la figura V.12. L'entàlpia de formació calculada és  $\Delta H_F(\text{cor})=55,9$  kcal/mol i els coeficients  $C_I$  i  $C_{II}$  són 0,805 i -0,593, respectivament.

Així doncs, el perfil energètic per l'aproximació trans és idèntic al de l'aproximació gauche, i en els dos casos el caràcter de birradical és més gran en l'intermedi tetrametilè que en els corresponents estats de transició. Ara només ens queda per veure la forma de connectar aquest intermedi amb el ciclebutà. Obviament l'única manera de fer-ho és a través de l'intermedi gauche, la qual cosa implica localitzar l'estat de transició de la reacció corresponent al canvi conformacional entre els dos mínims.



Estat transició acostament trans

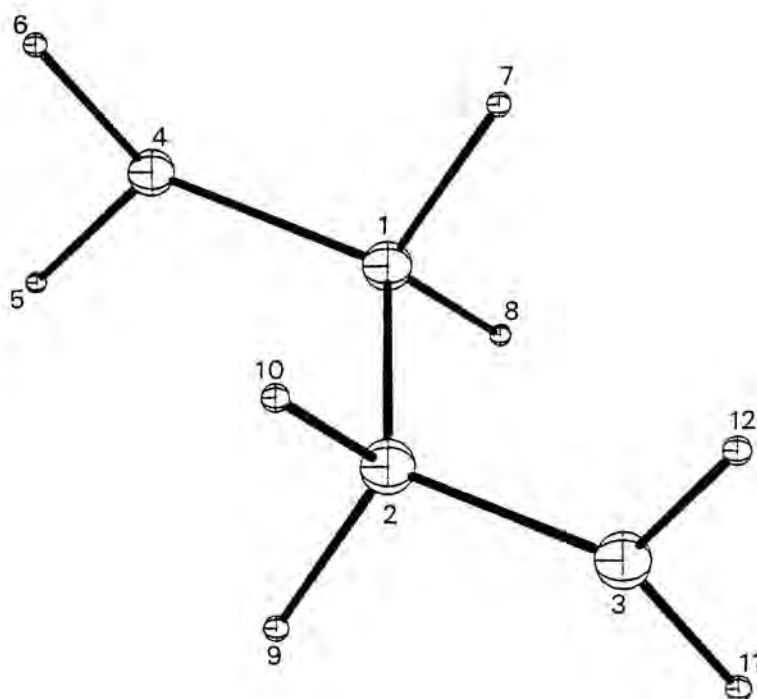
Entàlpia de formació  $\Delta H_f = 61,9$  kcal/mol

Grup puntual de simetria  $C_{2H}$

Paràmetres geomètrics moleculars (les dades STO-3G ref.169 en parèntesi)

|          |               |             |               |                      |
|----------|---------------|-------------|---------------|----------------------|
| $C_1C_2$ | 1,964 (1,929) |             |               |                      |
| $C_2C_3$ | 1,353 (1,419) | $C_1C_2C_3$ | 113,7 (109,5) |                      |
| $H_5C_4$ | 1,100 (1,081) | $H_5C_4C_1$ | 123,6 (120,3) | $H_6C_4C_1C_2$ 80,7  |
| $H_8C_1$ | 1,107 (1,084) | $H_8C_1C_4$ | 118,9 (115,8) | $H_8C_1C_4C_2$ 110,9 |

figura V.11



Mínim trans

Entàlpia de formació  $\Delta H_f = 44,2$  kcal/mol

Grup puntual de simetria  $C_{2H}$

Paràmetres geomètrics moleculars (les dades STO-3G ref.169 en parèntesi):

$C_1C_2$  1,530 (1,607)

$C_2C_3$  1,452 (1,507)       $C_1C_2C_3$  119,7 (111,9)

$H_5C_4$  1,099 (1,083)       $H_5C_4C_1$  121,3 (117,8)       $H_6C_4C_1C_2$  74,9

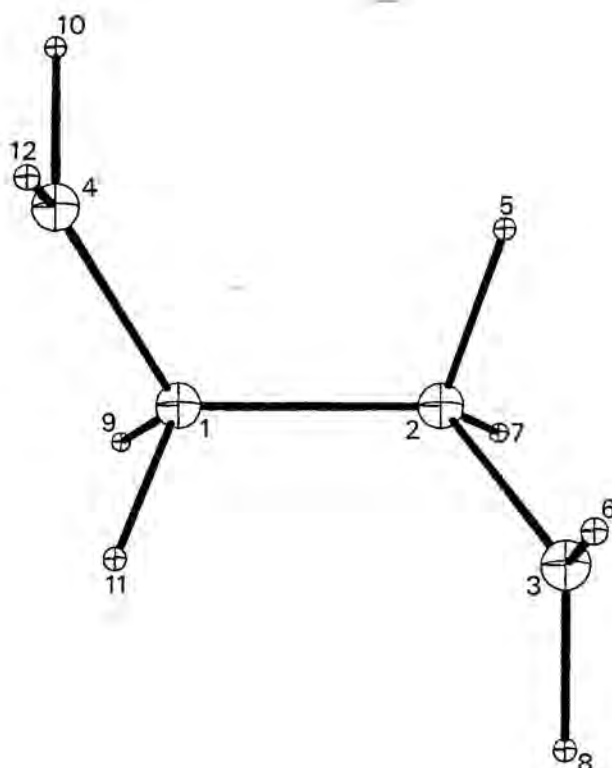
$H_8C_1$  1,121 (1,088)       $H_8C_1C_4$  108,2 (110,4)       $H_8C_1C_4C_2$  124,5

figura V.12

Els paràmetres geomètrics d'aquest estat de transició s'exposen a la figura V.13. L'entàlpia de formació calculada per aquest punt és de  $\Delta H_f(\text{cor})=57,4$  kcal/mol. Com que aquest estat de transició és de simetria  $C_2$ , aleshores els coeficients de la IC es refereixen a les configuracions  $\phi_I$  i  $\phi_{II}$  de l'aproximació gauche. Els valors són 0,801 per  $C_I$  i -0,598 per  $C_{II}$ . La direcció del valor propi negatiu, corresponent a la diagonalització del Hessià d'aquest punt estacionari, assenjala la interconversió dels dos mínims. Com es pot veure l'entàlpia de formació corregida per aquest punt coincideix amb l'entàlpia de formació corregida del mínim gauche, essent això degut a la forma d'avaluar la correcció de l'excés d'energia de correlació.

Com a resum final i a efectes de poder tenir una visió general de la complexa hipersuperfície d'energia potencial corresponen a aquesta reacció, a la figura V.14 s'indiquen dos diagrames entàlpics pertanyents a les aproximacions gauche i trans darrerament estudiades. També en ella es comparen els resultats obtinguts en el present treball i els que aporta Bernardi i col.<sup>169</sup> emprant la base STO-3G i funció d'ona MCSCF.

Els resultats exposats fins aquí, indiquen que a la regió del birradical tetrametilè existeixen dos mínims, amb total acord amb els resultats de Segal<sup>166</sup>, Jug i col.<sup>161,162</sup>, i amb els de Bernardi i col.<sup>169</sup> però en desacord amb els resultats obtinguts amb



Estat de transició entre els mínims gauche-trans

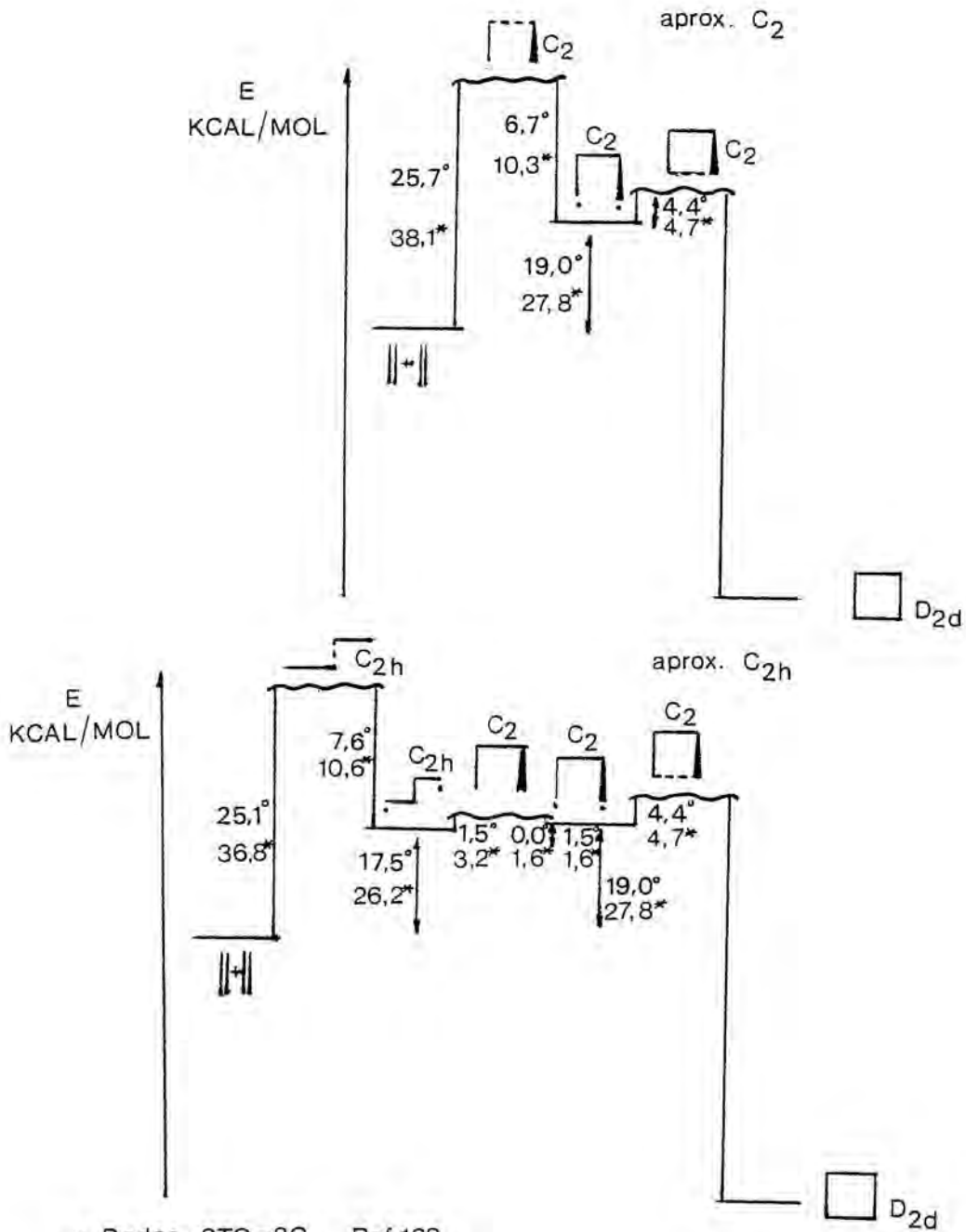
Entàlpia de formació  $\Delta H_F = 45,5$  kcal/mol

Grup puntual de simetria  $C_2$

Paràmetres geomètrics moleculars (les dades STO-3G ref.169 en parèntesi):

|          |               |             |               |                |               |
|----------|---------------|-------------|---------------|----------------|---------------|
| $C_1C_2$ | 1,532 (1,623) |             |               |                |               |
| $C_3C_2$ | 1,452 (1,507) | $C_1C_2C_3$ | 120,3 (112,8) | $C_4C_1C_2C_3$ | 116,0 (117,5) |
| $H_5C_2$ | 1,121 (1,087) | $H_5C_2C_3$ | 107,6 (109,9) | $H_5C_2C_3C_1$ | -123,6        |
| $H_7C_2$ | 1,121 (1,087) | $H_7C_2C_3$ | 108,2 (110,1) | $H_7C_2C_3C_1$ | 126,6         |
| $H_6C_3$ | 1,099 (1,083) | $H_6C_3C_2$ | 121,3 (117,8) | $H_6C_3C_2C_1$ | 69,1 (69,4)   |
| $H_8C_3$ | 1,099 (1,083) | $H_8C_3C_2$ | 121,4 (118,1) | $H_8C_3C_2C_1$ | -81,3 (76,5)  |

figura V.13



\* Dades STO-3G Ref.169

o Dades BCSCF MINDO/3 corregides

figura V.14

el mètode HE per Hoffmann i col.<sup>159</sup> i amb els de Doubleday i col.<sup>167</sup> utilitzant una funció MCSCF.

Una anàlisi comparativa entre alguns resultats experimentals i els obtinguts en aquest treball, s'exposen a la taula (V.1). Si suposem vàlides les estimacions termodinàmiques de Benson<sup>147,a</sup>, podem dir que, els nostres càlculs sobreestimen en 6,6 kcal/mol l'estabilitat del birradical tetrametilè. Les grans diferències en les entalpies d'activació i de reacció són principalment degudes, tal com s'ha dit abans, a la sobreestimació de l'estabilitat del ciclebutà respecte a dues molècules d'etilè per part del mètode MINDO/3.<sup>172</sup>



TAULA V.1

Resum dels resultats energètics més important calculats per la cycledimerització tèrmica de l'etilè i comparació amb dades experimentals. Valors en kcal/mol.

|  | Calculat          | Observat           |
|--|-------------------|--------------------|
| $\Delta H_r$ (ciclebutè-2xetilè)       | -46,5             | -18,0 <sup>a</sup> |
| $\Delta H_r$ (int. trans- int. gauche) | -1,5              |                    |
| $\Delta H_r$ (2xetilè-int. trans)      | -17,5             |                    |
| $\Delta H_r$ (2xetilè-int. gauche)     | -19,0             |                    |
| $\Delta H_r$ (ciclebutà-int. gauche)   | -65,5             |                    |
| $\Delta H_a$ (2xetilè-int. trans)      | 7,6               | 4,0 <sup>b</sup>   |
| $\Delta H_a$ (2xetilè-int. gauche)     | 6,7               |                    |
| $\Delta H_a$ (int. trans- int. gauche) | 0,0               |                    |
| $\Delta H_a$ (int. gauche- ciclebutà)  | 4,4               |                    |
| $\Delta H_a$ (2xetilè-ciclebutà)       | 71,6 <sup>d</sup> | 62,5 <sup>c</sup>  |

a) Ref. 171, b) Ref. 147.a, c) Ref. 156 i 157 d) Referit a l'estat de transició de l'aproximació trans.

### V.3 Conclusions.

En aquest capítol hem presentat un estudi MCSCF semiempíric MINDO/3 de la dimerització tèrmica de l'etilè per donar ciclebutà.

De l'anàlisi dels resultats obtinguts podem dir que no es troba cap camí concertat que vagi del mínim corresponent als dos etilens al ciclebutà. L'aproximació supra-supra, tant la coplanar paralel·la, com la no paralel·la, no porta a cap estat de transició, ja que els punts estacionaris de màxima energia no són punts cadira. No s'ha trobat cap punt estacionari per l'aproximació concertada permesa per la simetria supra-antara. Així, el camí de reacció energèticament més favorable és de tipus birradicalari i implica dues reaccions elementals, és a dir, una reacció en dues etapes. La primera d'elles és la unió dels dos etilens per donar tetrametilè, i la segona és l'evolució del tetrametilè cap al ciclebutà.

En la regió del tetrametilè s'han trobat dos mínims corresponents a dues conformacions d'aquest, la gauche i la trans; així com l'estat de transició que els connecta.

Entre el mínim gauche i l'estat de transició que connecta aquest amb el ciclebutà hi ha el creuament HOMO-LUMO.

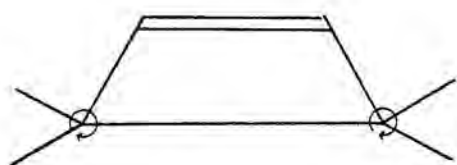
VI ESTUDI DE LA HIPERSUPERFICIE D'ENERGIA POTENCIAL DE LA ISOMERITZACIO DEL CICLEBUTE A CIS-1,3 BUTADIE EN L'ESTAT FONAMENTAL.

Amb l'estudi de la isomerització del ciclebutè a butadiè començarem l'exposició dels resultats d'una sèrie de càlculs teòrics sobre algunes reaccions electrocícliques d'isomerització. Com és sabut, aquestes reaccions tenen una importància molt gran des del punt de vista sintètic i, per altra banda, han estat l'objecte de molts estudis teòrics. El nostre interès en calcular les corresponents hipersuperfícies d'energia potencial, un cop més, es centra en poder comprovar la bondat de la funció d'ona MINDO/3 a l'hora de descriure processos químics elementals que van acompanyats d'un canvi de configuració electrònica en passar dels reactius als productes. L'existència d'estudis teòrics d'alt nivell, realitzats per altres autors, així com també de dades experimentals, permeten dur a terme l'esmentada avaluació de la qualitat de la nostra descripció teòrica.

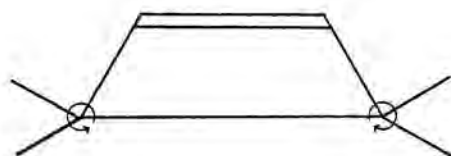
## VI.1 Introducció.

La termòlisi del ciclobutè, implicant l'obertura d'un anell, o la reacció inversa, la ciclització del cis-1,3 butadiè, és un exemple de reacció electrocíclica àmpliament estudiada, tant des de la perspectiva teòrica com l'experimental. Observant el ciclobutè, es veu que l'obertura de l'anell es pot fer de dues maneres diferents; una consistent en el procés anomenat conrotatori, en el qual els metilens terminals giren en la mateixa direcció, i el procés anomenat disrotatori, on aquests metilens giren en direccions oposades (vegi's figura VI.1)<sup>8</sup>.

Tant si s'utilitza el principi de la Conservació de la Simetria Orbital de Woodward i Hoffmann<sup>8</sup> com del formulisme de l'anell de Mòbius de Zimmerman<sup>11</sup> o bé del mètode de la pertorbació d'orbitals moleculars de Dewar<sup>3,9</sup>, s'arriba a la conclusió de que el camí de mínima energia és el conrotatori, mentre que el camí disrotatori és energèticament desfavorable. Això és degut a que el camí conrotatori implica un estat de transició en el que la topologia dels orbitals atòmics  $2p_z$  dels carbonis té una dislocació de fase. Aquesta dislocació fa que l'estat de transició sigui aromàtic, mentre que el camí disrotatori, per no tenir el seu estat de transició cap dislocació de fase, és antiaromàtic i



conrotatori



disrotatori

figura VI.1

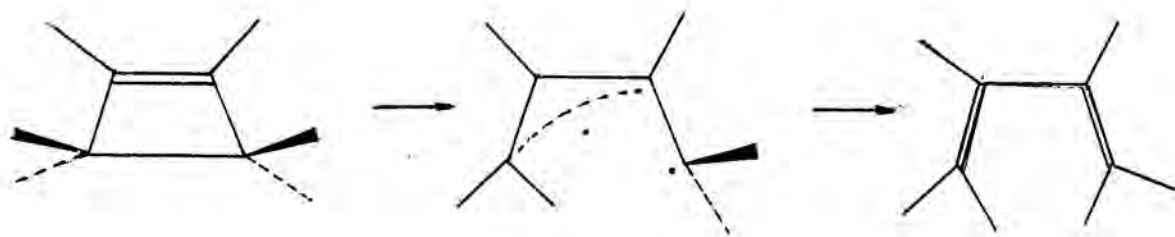


figura VI.2

conseqüentment, de més alta energia que el conrotatori.

Hi ha estudis experimentals sobre el mecanisme de la piròlisi del ciclebutè i dels seus derivats substituïts. La primera avaluació de l'energia d'activació experimental de l'obertura del ciclebutè, és deguda a Carr i Walters,<sup>174</sup> que van determinar el valor de 32,9 kcal/mol. Les posteriors recerques experimentals sobre aquesta reacció tenen com a finalitat esbrinar dues qüestions:

10) Quina és la diferència d'energies d'activació entre el camí conrotatori o "permès" i el camí disrotatori o "prohibit".

20) Com transcorre el camí "prohibit", és a dir, la naturalesa de l'estat de transició.

La resposta al primer punt s'ha obtingut de dues formes diferents. Una és a partir de càlculs termoquímics basats en dades termodinàmiques<sup>175</sup> i l'altra basant-se en resultats cinètics experimentals.<sup>176,177</sup> En els dos casos es conclou que la diferència d'energia d'activació entre el procés disrotatori i el conrotatori ha d'ésser major o igual a 15 kcal/mol i la diferència d'entropia d'activació entre els dos camins és pràcticament nul·la.

Quant al segon punt, resulta il·lustratiu esmentar els comen-

taris de Stephenson i Braumann<sup>178</sup>. Segons aquests autors "la naturalesa de l'estat de transició del camí no permès és un problema important..... és difícil, si no quasi impossible, esbrinar experimentalment, si la reacció no permesa té lloc a través d'un camí birradicalari o concertat....". Aquests autors proposen com a estat de transició pel camí no permès, una estructura 1,2 birradicalària (vegi's figura VI.2). La seva hipòtesi la basen en els resultats de càlculs termoquímics. Tot i així, l'estat de transició 1,2 birradicalari, sembla que pertany més a la reacció d'isomerització del cis-1,3 butadiè a cis-1,3 butadiè, que a la termòlisi del ciclebutè.<sup>178</sup>

Quant als estudis teòrics de la isomerització ciclebutè-butadiè, a part dels mencionats anteriorment, cal esmentar dins del context dels mètodes semiempírics els treballs de: Lugt i Oosterhoff<sup>179</sup> en els que estudien la hipersuperfície d'energia potencial pels processos tèrmic i fotoinduit, emprant el mètode d'enllaç-valència en l'aproximació d'electrons  $\pi$  dins de l'esquema ZDO. Per la ciclicació tèrmica disrotatòria del butadiè prediuen una energia d'activació de 100 kcal/mol, mentre que no troben cap barrera d'activació pel camí conrotatori.

Altres estudis semiempírics de la isomerització tèrmica del ciclebutè al butadiè són els realitzats amb el mètode MINDO/2 per Dewar i Kirschner,<sup>180</sup> que calculen els camins de reacció conrota-

tori i disrotatori, i per McIver i Komornicki<sup>25</sup>, que només calculen el conrotatori. Els primers autors, emprant una sola configuració electrònica, troben una diferència de 35 kcal/mol entre les energies d'activació dels camins conrotatori i disrotatori. A més, troben que la inclusió de la configuració doblement excitada de més baixa energia en la funció d'ona MINDO/2 pràcticament no canvia la forma de la superfície d'energia potencial del procés disrotatori. Posteriorment Dewar i Kirschner<sup>181</sup> van reestudiar amb el mètode MINDO/3, emprant també una sola configuració electrònica, els processos conrotatori i disrotatori de la mateixa reacció. Per aquest darrer procés localitzen un estat de transició asimètric, amb un dels metilens inalterat respecte a la seva posició inicial i l'altre girat aproximadament 45°, i no troben cap intermedi. La validesa d'aquests resultats està limitada pel fet que una estructura com la determinada per l'estat de transició disrotatori ha de tenir un fort caràcter birradical i, per tant, la seva funció d'ona no pot ser descrita adequadament amb una sola configuració. Per altra banda cal esmentar que no es va realitzar cap càlcul de constants de força per caracteritzar els estats de transició localitzats. Altres càlculs semiempírics realitzats posteriorment sobre la isomerització tèrmica butadiè-ciclebuté<sup>182,185-186</sup> només han considerat el procés conrotatori.

Quant als estudis teòrics ab initio sobre la isomerització tèrmica ciclebuté-butadiè que s'han publicat, només dos



d'ells<sup>183,184</sup> han considerat explícitament els camins conrotatori i disrotatori. El primer d'ells degut a Buenker i col.<sup>183</sup>, empra una base quelcom millor que una base mínima i una interacció de configuracions limitada. Els resultats d'aquests càlculs ab initio són de validesa dubtosa: no tots els paràmetres geomètrics van ser optimitzats al llarg dels camins de reacció calculats i els estats de transició, localitzats de forma aproximada, no es van caracteritzar mitjançant els càlculs de les constants de força. El segon treball, realitzat per Schaefer i Breulet<sup>184</sup>, empra una funció d'ona BCSCF amb bases doble zeta (DZ) i doble zeta més funcions de polarització (DZ+P) per optimitzar rigorosament els punts estacionaris. A més, tots els punts estacionaris localitzats es caracteritzen adequadament calculant analíticament la matriu de les constants de força. Els resultats obtinguts per aquests autors són sorprenents, doncs tot i que localitzen un estat de transició pel procés conrotatori, pel procés disrotatori, no troben cap punt estacionari que ho sigui. Conclouen que el procés disrotatori no és produït amb simetria  $C_5$  tal com preveia el principi de la Conservació de la Simetria Orbital<sup>8</sup>.

Com a resum d'aquesta breu revisió bibliogràfica de la isomerització tèrmica ciclebutè-butadiè podem dir:

10) Des del punt de vista experimental no hi ha cap informació

sobre la naturalesa del camí disrotatori.

2º) No s'ha fet cap estudi semiempíric rigorós del procés disrotatori.

3º) A la vista dels resultats ab initio de Schaefer i col.<sup>184</sup> queda per veure quina és la simetria per la qual transcorre el camí "prohibit".

## VI.2 Resultats i discussió.

Presentem aquí l'estudi a nivell multiconfiguracional amb dues configuracions (BCSCF) dels processos conrotatori i disrotatori de l'obertura del ciclebutè. El hamiltonià emprat és el MINDO/3<sup>170</sup>. Les geometries dels punts estacionaris han estat optimitzades utilitzant derivades primeres analítiques, i la seva caracterització s'ha fet amb derivades segones obtingudes per diferències finites de gradients analítics.

La primera qüestió que cal esbrinar quan s'empra una funió d'ona tipus BCSCF, són les dues configuracions que han d'intervenir. Per resoldre aquesta qüestió utilitzant els diagrames de correlació d'O.M. (vegi's apartat II.2) exposats a la figura VI.3, on s'ha tingut en compte que en els processos conrotatori i disrotatori, per definició, es mantenen les simetries  $C_2$  i  $C_s$ , respectivament, al llarg dels camins de reacció.

A la llum d'aquests diagrames podem dir que, en el procés conrotatori no hi ha en cap moment un creuament entre orbitals moleculars ocupats i desocupats, significant això que aquest procés es pot estudiar amb una sola configuració. La inclusió de més d'una configuració per aquest procés significa solament la introducció de correlació electrònica extra, la qual cosa impli-

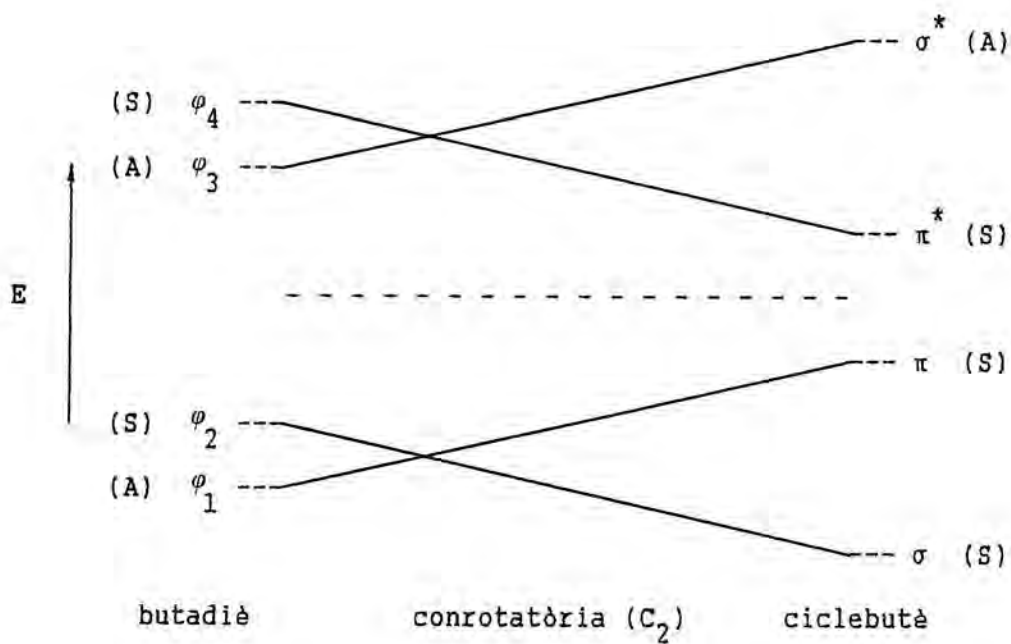
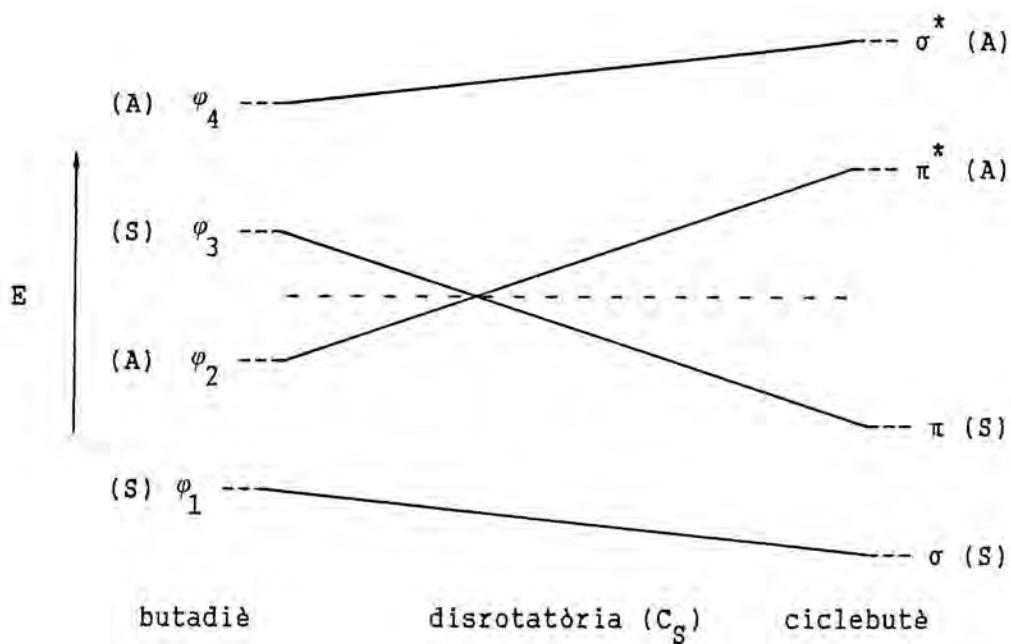


figura VI.3

caria la sobreestimació d'ella, doncs el hamiltonià MINDO/3 ja la té inclosa. Conseqüentment, el camí conrotatori es va estudiar amb la funció RHF.

Pel que respecta al procés disrotatori, s'observa un creuament entre un orbital molecular ocupat i un no ocupat, essent aquests els orbitals HOMO i LUMO del ciclebutè, que es correlacionen amb el LUMO-HOMO del butadiè, respectivament. Això significa que aquest procés s'ha d'estudiar com a mínim amb dues configuracions electròniques, on una d'elles ha de tenir doblement ocupat l'orbital HOMO del ciclebutè, si la reacció es comença en aquesta direcció i l'altra el seu corresponen LUMO. Així doncs, a diferència del procés conrotatori, és ara necessari per la correcta descripció del camí disrotatori l'emprar dues configuracions determinades. Obviament la inclusió de dues configuracions, fa que hi hagi una sobreestimació de la correlació electrònica. Aquesta sobreestimació s'haurà de corregir d'alguna forma a fi de poder donar per aquesta reacció uns valors més reals (vegi's secció III.3.D).

L'entàlpia de reacció en el sentit d'obertura del ciclebutè segons els càlculs MINDO/3 monoconfiguracionals es de  $-0,9$  kcal/mol. Aquest valor, comparat amb l'experimental de  $-9,3$  kcal/mol,<sup>171</sup> indica que el mètode subestima l'exotermicitat de la isomerització del ciclebutè a butadiè. Això es degut a que el mètode MINDO/3 sobreestima l'estabilitat del ciclebutè, en unes 4

kcal/mol, i per altra banda sobreestima l'estabilitat del 1,3-butadiè també en unes 4 kcal/mol.

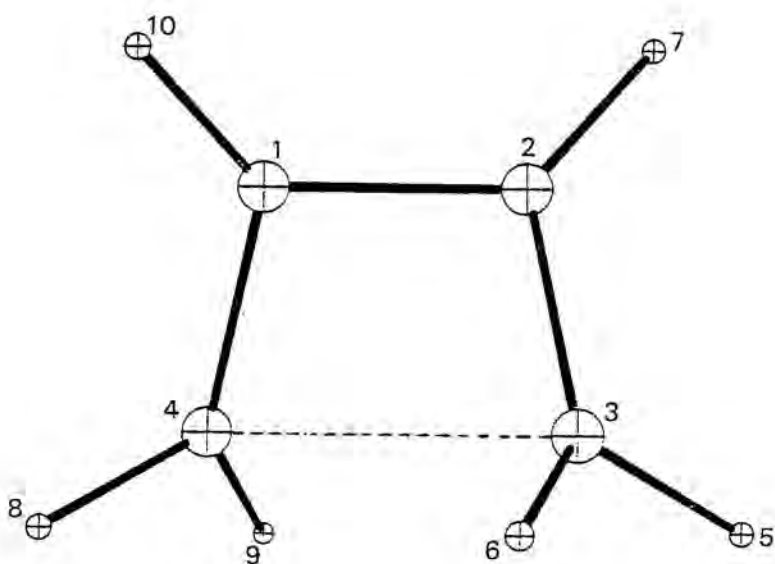


## VI.2.A Camí conrotatori.

Com s'ha dit anteriorment, aquest procés es va estudiar amb la funció d'ona RHF, utilitzant el mètode de la coordenada de reacció imposant simetria  $C_2$ . La geometria de l'estat de transició que es va localitzar s'exposa a la figura VI.4, que evidentment no és més que l'aportat anteriorment per Dewar i Kirschner<sup>181</sup>. La caracterització d'aquest punt, que no havia estat duta a terme pels darrers autors, indicar que es tractava d'un estat de transició. El vector de transició associat al valor propi negatiu del Hessià és de simetria  $a$ . El moviment associat a aquest vector correspon simultàniament a un trancament de l'enllaç  $C_3-C_4$  (figura VI.4) i a la rotació conrotatòria dels metilens terminals. Així doncs, el procés conrotatori té lloc de forma concertada i sincrònica, d'acord amb els resultats de Hsu i col.<sup>183</sup> i Breulet i Schaefer.<sup>184</sup>

Amb la finalitat de comparar la bondat dels nostres resultats amb els obtinguts amb els mètodes de més alt nivell teòric publicat fins avui, a la figura VI.4 s'inclouen els resultats del càlcul TC-SCF amb base DZ+P de Schaefer i Breulet.<sup>184</sup>

L'entàlpia d'activació, calculada en el sentit de l'obertura de l'anell del ciclebutè, és de 48,9 kcal/mol. Aquest valor és 16



Estat de transició, obertura conrotatòria.

Entàlpia de formació  $\Delta H_f = 82,0$  kcal/mol

Grup puntual de simetria  $C_2$

Paràmetres geomètrics moleculars (les dades de la ref.184 en parèntesi):

|          |               |             |               |                |             |
|----------|---------------|-------------|---------------|----------------|-------------|
| $C_1C_2$ | 1,418 (1,351) |             |               |                |             |
| $C_3C_4$ | 2,059 (2,238) |             |               |                |             |
| $C_3C_2$ | 1,388 (1,462) | $C_1C_2C_3$ | 102,1 (108,1) | $C_3C_2C_1C_4$ | 21,0 (16,4) |
| $H_5C_3$ | 1,110 (1,073) | $H_5C_3C_2$ | 124,1 (118,1) | $H_5C_3C_2C_1$ | 148,2       |
| $H_6C_3$ | 1,104 (1,079) | $H_6C_3C_2$ | 124,4 (122,1) | $H_6C_3C_2C_1$ | -60,4       |
| $H_7C_2$ | 1,101 (1,073) | $H_7C_2C_1$ | 128,3 (123,5) | $H_7C_2C_1C_4$ | 140,8       |

figura VI.4



kcal/mol més alt que l'experimental<sup>174</sup> però, per altra banda, només està 6,5 kcal/mol per sobre del valor calculat per Schaefer i Breulet emprant el nivell de teoria més alt, és a dir, una funció d'ona I.C. que inclou totes les configuracions mono i biexcitades (CISD) amb una base DZ+P.

A la figura VI.4 s'observa que els valors dels paràmetres geomètrics reportats per Schaeffer i Breulet<sup>184</sup> per l'estat de transició conrotatori, són molt més semblants als del ciclebutè, mentre que els obtinguts en aquest treball, s'assemblen més al 1,3 butadiè. Tenint en compte que la reacció d'isomerització és exotèrmica, podem concloure, que l'estat de transició de Schaeffer i Breulet,<sup>184</sup> és més concordant amb el postulat de Hammond,<sup>200</sup> que el reportat en aquest treball.

### VI.2.B Camí disrotatori.

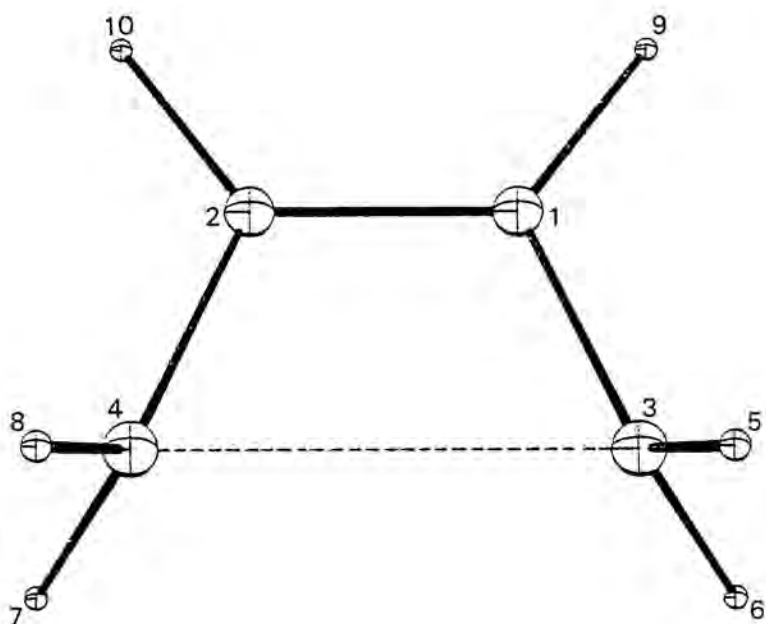
Tot i que en aquest camí, segons la definició de Woodward i Hoffmann, ha de mantenir-se la simetria  $C_3$ , nosaltres el varem estudiar emprant la simetria  $C_1$ , és a dir, sense cap element de simetria, i imposant com a única restricció la condició de que els dos metilens terminals no giressin conrotatòriament.

Emprant el mètode de la coordenada de reacció es va localitzar una estructura que després de minimitzar la corresponent norma del gradient va donar un punt estacionari de simetria  $C_{2v}$ . Els paràmetres geomètrics es presenten a la figura VI.5. Les configuracions electròniques que constitueixen la funció d'ona BCSCF d'aquest punt estacionari són:

$$\begin{aligned} \phi_I &= \dots \dots 2b^2 \frac{1}{1} \frac{5a^2}{1} \quad \cancel{\frac{1}{2}(5a_1)^2} \\ \phi_{II} &= \dots \dots 2b^2 \frac{1}{1} \frac{5a^2}{2} \quad \alpha_1(4 \dots)^2 \end{aligned}$$

Els coeficients d'aquestes configuracions són:  $C_I=0,838$  i  $C_{II}=-0,546$  i l'entàlpia de formació corregida és  $\Delta H_f(\text{cor})=89,9$  kcal/mol.

La diagonalització de la matriu de les constants de força va donar dos valors propis negatius, i consegüentment aquest punt



Primer punt estacionari, obertura disrotatòria.

Entàlpia de formació  $\Delta H_f = 79,9$  kcal/mol

Grup puntual de simetria  $C_{2v}$

Paràmetres geomètrics moleculars (les dades de la ref.184 en parèntesi):

$C_1C_2$  1,341 (1,334)

$C_3C_4$  2,547 (2,956)

$C_3C_1$  1,451 (1,490)

$C_2C_1C_3$  114,5 (123,0)

$H_5C_3$  1,101 (1,076)

$H_5C_3C_1$  120,9 (120,7)

$H_9C_1$  1,106 (1,078)

$H_9C_1C_2$  125,5 (119,4)

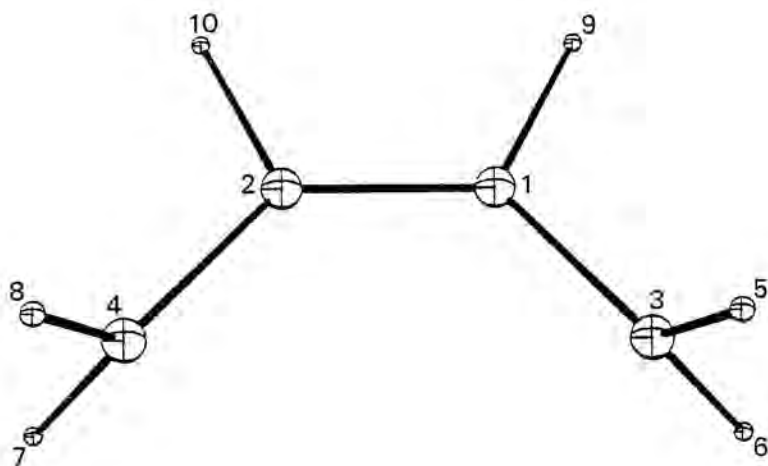
$H_6C_3C_1C_2$  106,3

figura VI.5

estacionari no és un estat de transició. La simetria dels dos vectors associats als valors propis negatius és  $a_1$  i  $a_2$ . Així doncs<sup>145</sup> hi ha d'haver un camí de més baixa energia i aquest és, òbviament, el camí conrotatori, tal com ens ho indica el vector de simetria  $a_2$ . El vector de simetria  $a_1$  ens indica solament el trencament de l'enllaç  $C_3-C_4$  (figura VI.5), i evidentment amb aquesta simetria és impossible que aquest vector pugui indicar el moviment disrotatori dels dos metilens terminals.

La relaxació de la geometria molecular d'aquest punt segons el moviment indicat pel vector de simetria  $a_1$ , porta a un punt estacionari, amb una geometria de simetria  $C_{2V}$  que s'exposa a la figura VI.6. Les configuracions electròniques de la funció BCSCF d'aquest punt estacionari són les mateixes que les del punt anterior (figura VI.5), i els coeficients tenien els següents valors:  $C_I = -0,704$  i  $C_{II} = 0,710$ . L'entàlpia de formació corregida és  $\Delta H_f(\text{cor}) = 90,0$  kcal/mol, valor que resulta ésser més alt que el calculat pel punt anterior, degut a la forma d'avaluar la correcció deguda a la sobreestimació de la correlació electrònica.

La diagonalització de la matriu de les constants de força, va donar un valor propi negatiu, i el seu vector associat corresponia a un moviment de simetria  $b_1$ , consistent simplement en el moviment disrotatori dels metilens terminals, sense intervenir el



Segon punt estacionari, obertura disrotatòria.

Entàlpia de formació  $\Delta H_f = 73,4$  kcal/mol

Grup puntual de simetria  $C_{2v}$

Paràmetres geomètrics moleculars:

|          |       |             |       |                      |
|----------|-------|-------------|-------|----------------------|
| $C_1C_2$ | 1,340 |             |       |                      |
| $C_3C_4$ | 3,311 |             |       |                      |
| $C_3C_1$ | 1,439 | $C_2C_1C_3$ | 133,2 |                      |
| $H_5C_3$ | 1,099 | $H_5C_3C_1$ | 120,6 |                      |
| $H_9C_1$ | 1,116 | $H_9C_1C_2$ | 116,4 | $H_6C_3C_1C_2$ 105,6 |

figura VI.6

moviment de trencament o formació de l'enllaç  $C_3-C_4$  (figura VI.6). Per tant, aquest punt estacionari és l'estat de transició corresponent a la reacció d'isomerització disrotatòria del cis 1,3 butadiè.

Segons els darrers resultats, no existeix en l'estat fonamental singlet un camí disrotatori que uneixi el ciclobutè amb el cis-1,3 butadiè. Per altra banda, aquests resultats estan d'acord amb els càlculs realitzats per Schaefer i Breulet<sup>184</sup>. Aquests autors van calcular el camí disrotatori imposant la simetria  $C_s$ , i van localitzar un punt estacionari d'aquesta simetria. La matriu de les constants de força d'aquest punt estacionari també tenia dos valors propis negatius amb vectors associats que corresponien a moviments de simetria  $a''$ .

En primer lloc val a dir que l'esmentat punt estacionari del camí disrotatori de Schaefer i Breulet correspon més a una geometria de simetria  $C_{2v}$  que a la simetria  $C_s$ , doncs les petites diferències geomètriques que fan que s'assembli més a un estructura  $C_s$  que a una  $C_{2v}$  són degudes molt probablement a la tolerància del criteri d'acabament de l'algorisme d'optimització. En segon lloc, una de les freqüències negatives està associada al moviment conrotatori dels metilens terminals. Així doncs, el vector associat a aquesta freqüència negativa, de simetria  $a''$ , es pot correlacionar amb el de simetria  $a_2$  que hem obtingut nosaltres pel punt estacionari de la figura VI.5 i que correspon al

mateix moviment.

L'altra freqüència negativa del punt estacionari localitzat per Schaefer i Breulet, també amb un vector associat de simetria  $a''$ , correspon segons aquests autors al moviment disrotatori. És evident que aquesta interpretació no és correcta, doncs el moviment disrotatori dels metilens terminals del ciclobutè amb una estructura de simetria  $C_2$  pertany a la representació irreduïble  $a'$ . Sembla per tant, que deu haver-hi un error en l'assignació de la simetria del vector associat a l'esmentada freqüència negativa. En el nostre cas, el moviment segons l'altre freqüència negativa, és de simetria  $a_1$  i correspon exclusivament al trencament de l'enllaç C-C. Malauradament Schaefer i Breulet en el seu treball no indiquen si van intentar eliminar alguna de les dues freqüències negatives del seu punt estacionari. És molt probable que si ho haguessin fet, haurien trobat una estructura semblant a la de la figura VI.6.

Com en el cas de l'estat de transició de la figura VI.4, els valors dels paràmetres geomètrics del punt estacionari localitzat per Schaefer i Breulet amb la base DZ+P també s'inclouen a la figura VI.5 a fi de comprovar la semblança entre els nostres resultats i els d'aquests autors.

La figura VI.5 possi de relleu que hi ha una certa semblança geomètrica entre el punt estacionari del camí disrotatori repor-

tat per Breulet i Schaeffer<sup>184</sup>, i el que es calcula en aquest treball. La diferència energètica entre el camí conrotatori i l'hipotètic camí disrotatori, és de 7,9 kcal/mol, amb bastant acord amb la diferència obtinguda per Breulet i Schaeffer<sup>184</sup>, emprant la funció d'ona TC-SCF, però discrepa amb el valor experimental<sup>175,188</sup> ( $\geq 15$  kcal/mol).

Finalment, volem indicar que no hem aconseguit reproduir l'estat de transició asimètric per la isomerització tèrmica del ciclebutè a butadiè calculat per Dewar i Kirschner<sup>181</sup> emprant el mètode MINDO/3 amb una sola configuració. De totes formes, val a dir que aquest suposat estat de transició s'assembla molt a l'estat de transició corresponent a la isomerització del 1,3-butadiè per rotació d'un dels dobles enllaços.



VII ESTUDI DE LA ISOMERITZACIO TERMICA DEL BICICLE[2.1.0]PENT-2-E  
A 1,3-CICLEPENTADIE.

Continuant amb el nostre estudi sobre l'aplicabilitat i limitacions de la funció d'ona biconfiguracional MCSCF, que proposem que és adequada per a calcular camins de reacció que poden transcorre a través de mecanismes birradicalaris, presentem en aquest capítol l'estudi teòric de la isomerització tèrmica del bicicle[2.1.0]pent-2-è a 1,3-ciclepentadiè. Com es veurà a continuació, aquesta reacció electrocíclica presenta una curiosa paradoxa teòrica relacionada amb les famoses regles de Woodward i Hoffmann<sup>8</sup>.

## VII.1 Introducció.

Des de la definició i caracterització de les reaccions electrocícliques per Woodward i Hoffmann<sup>8</sup> hi ha hagut una quantitat extraordinària de recerca dirigida a explorar la validesa i a estendre l'aplicabilitat de les "regles de Woodward i Hoffmann". Segons aquestes regles, basades en el principi de la Conservació de la Simetria Orbital, les reaccions pericícliques es poden classificar en "permeses" i "prohibides". Mentre que les reaccions permeses es suposa que tenen lloc a través d'un estat de transició de baixa energia, les prohibides se suposa que passen per un estat de transició de molt alta energia. Així doncs, en el cas que per una determinada reacció pericíclica hi hagi dos camins alternatius, un de "permès" i l'altre "prohibit", és d'esperar que la reacció seguirà exclusivament el primer camí, excepte si aquest implica un estat de transició amb uns requeriments estèrics que el fan virtualment impossible d'assolir, o bé la reacció es duu a terme a altes temperatures. En tot cas, se suposa que l'energia d'activació requerida pel camí "prohibit" ha d'ésser més alta que l'associada al camí "permès" d'una reacció semblant a la considerada però que estigui exempta de conflictes estèrics.

La isomerització del bicicle[2.1.0]pent-2-è a ciclopentadiè ens ofereix un exemple molt significatiu de les limitacions de la darrera suposició. En efecte, després de varis anys de controvèrsies sobre si el mecanisme d'aquesta reacció té lloc a través d'un procés birradicalari (figura VII.1.a)<sup>175,188</sup> o bé d'una cicloadició interna [ $\sigma^2_s + \sigma^2_a$ ] "permesa" (figura VII.1.b)<sup>189-191</sup>, els treballs de Baldwin i Andrews<sup>197</sup> han demostrat irrefutablement que la reacció segueix exclusivament el mecanisme birradicalari. Aquest mecanisme, formalment implica un camí disrotatori "prohibit" que per l'altra banda té una energia d'activació (26,9 kcal/mol)<sup>175</sup> més baixa que la corresponent (32,9 kcal/mol)<sup>174</sup> al camí "permès" per la isomerització anàloga del ciclobutè a butadiè (vegi's capítol VI). Braumann i Golden<sup>175</sup> han interpretat aquest resultat paradoxal en base a la major energia de tensió d'anell del biciclepentè respecte el ciclobutè. Aquests autors consideren que l'entàlpia d'activació de les reaccions electrocícliques d'obertura d'anell es pot descompondre en dues contribucions:

$$\Delta H_a = \Delta E_E + \Delta E_T \quad (\text{VII.1.1})$$

La primera,  $\Delta E_E$ , representa la variació de l'energia de l'enllaç que es trenca i la segona,  $\Delta E_T$ , és la variació de l'energia de tensió d'anell pel mateix procés.

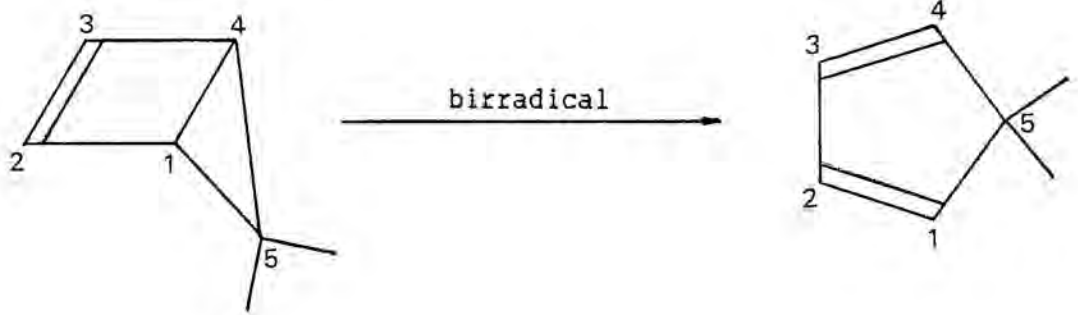


figura VII.1.a

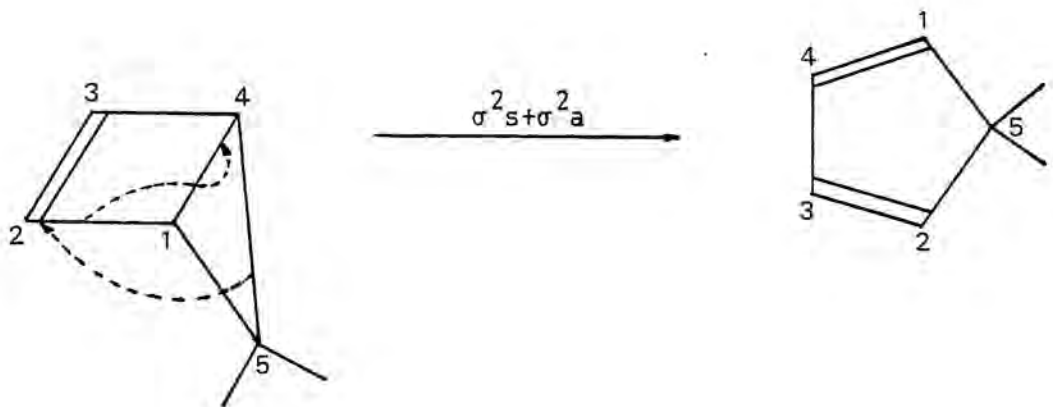


figura VII.1.b

Pel trencament d'un determinat enllaç, la contribució  $\Delta E_E$  depèn de l'estabilitat d'aquest enllaç a l'estat de transició; per un estat de transició "permès" (aromàtic)  $\Delta E_E$  és més petit que per l'alternatiu estat de transició "prohibit" (antiaromàtic). En el cas de l'obertura d'un anell de tipus ciclebutè, Braumann i Golden estimen que la diferència entre els valors de  $\Delta E_E$  entre el camí conrotatori i el disrotatori es  $\approx 15$  kcal/mol i, per altra banda, basant-se en dades termoquímiques estimen que per l'obertura del biciclopentè  $\Delta E_T = 51$  kcal/mol, mentres que per la del ciclebutè  $\Delta E_T = 30$  kcal/mol. Així doncs, al passar del reactiu a l'estat de transició en el cas del biciclopentè es lliberen 21 kcal/mol d'energia de tensió d'anell més que en el cas del ciclebutè. Per tant, l'entàlpia d'activació de la isomerització del biciclopentè serà unes 6 kcal/mol més baixa que la del ciclebutè, tot i essent un procés "prohibit". La conclusió és que quan es comparen dues reaccions electrocícliques que es pot considerar que són anàlogues des del punt de vista que totes dues tenen lloc a través del trencament del mateix tipus d'enllaç no forçosament la que segueix el camí "permès" ha de tenir una entàlpia d'activació menor que la que segueix el camí "prohibit". Obviament, això es complirà quan en les dues reaccions no hi hagi un canvi d'energia de tensió d'anell.

El nostre interès per l'estudi amb una funció BCSCF MINDO/3 de

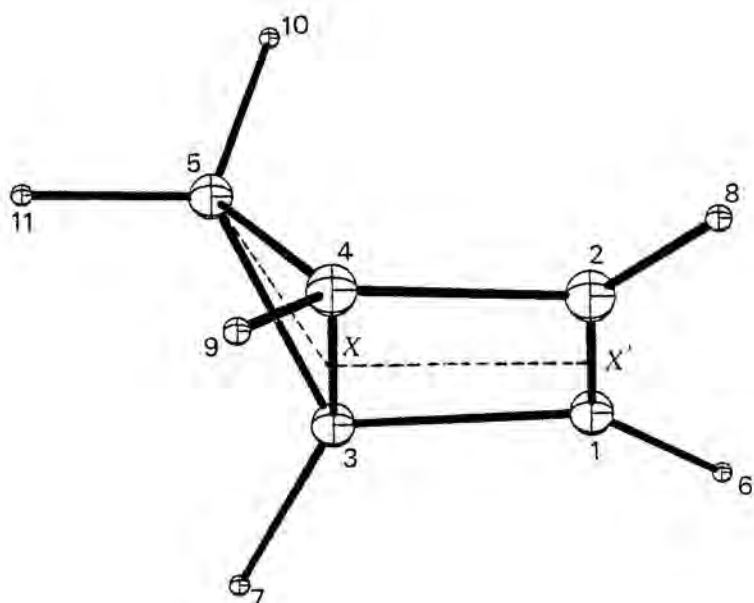
la isomerització del biciclepentè a ciclopentadiè es deu principalment al fet que l'únic càlcul teòric d'orbitals moleculars d'aquesta reacció que ha estat publicat fins avui, n'és un de realitzat per Dewar i Kirschner<sup>195</sup> emprant una funció RHF amb els hamiltonians MINDO/2' i MINDO/3. Sorprenentment, l'energia d'activació calculada amb aquests dos mètodes (26,7 i 27,0 kcal/mol, respectivament) coincideix exactament amb el valor experimental (26,9 kcal/mol) reportat per Braumann i Golden<sup>175</sup>, a pesar de que la utilització d'una funció d'ona RHF per descriure un estat de transició de tipus birradicalari sempre comporta que les energies d'activació calculades siguin molt més altes que les experimentals. Aquest resultat ens va fer pensar que podria haver-hi quelcom d'incorrecte en els esmentats càlculs i, per tant, seria interessant esbrinar l'estructura i energia de l'estat de transició emprant una funció d'ona més adequada que la RHF.

## VII.2 Resultats i discussió.

Atès que l'entàlpia de formació del biciclepentè calculada amb la funció d'ona MINDO/3 RHF no ha estat publicada abans, a la figura VII.2 es reporta el resultat calculat per nosaltres juntament amb els valors calculats i experimentals dels paràmetres geomètrics. Malauradament, no hem trobat a la bibliografia cap valor experimental de l'entàlpia de formació del biciclepentè. Quant a la geometria calculada, es pot veure a la figura VII.2 que, excepte l'angle  $\theta$  que formen entre si els plans dels anells de ciclobutè i del ciclopropà, que és  $90^\circ$  més gran que el valor experimental, els altres paràmetres tenen uns valors calculats molt propers als experimentals.<sup>241</sup>

L'entàlpia de formació calculada amb el mètode MINDO/3 pel producte de la isomerització, el ciclopentadiè, ( $\Delta H_f = 41,7$  kcal/mol)<sup>172</sup> és  $9,8$  kcal/mol més alta que el valor experimental<sup>172</sup>. Els valors dels paràmetres geomètrics optimitzats ja han estat publicats prèviament, i per tant, no es reporten ací.

L'entàlpia de reacció calculada per la isomerització del biciclepentè a ciclopentadiè és  $\Delta H_r = -36,4$  kcal/mol. Aquest valor concorda molt bé amb el valor estimat per Benson i O'Neal,<sup>192</sup>  $-36$  kcal/mol. Prenent aquest darrer valor de  $\Delta H_r$  i l'entàlpia de



Bicicle[2.1.0]pent-2-è.

Entàlpia de formació  $\Delta H_f = 78,1$  kcal/mol

Grup puntual de simetria  $C_s$

Paràmetres geomètrics moleculars (les dades exper. en parèntesi):

|             |               |              |               |                |       |
|-------------|---------------|--------------|---------------|----------------|-------|
| $C_1C_2$    | 1,351 (1,341) |              |               |                |       |
| $C_1C_3$    | 1,518 (1,511) |              |               |                |       |
| $C_3X$      | 1,288         | $C_5XX'$     | 122,6 (114,5) |                |       |
| $H_6C_1$    | 1,097 (1,089) | $H_6C_1C_3$  | 129,7         | $H_6C_1C_3C_4$ | 176,5 |
| $H_7C_3$    | 1,103 (1,130) | $H_7C_3C_1$  | 122,6         | $H_7C_3C_1C_2$ | 134,3 |
| $H_{10}C_5$ | 1,110         | $H_{10}C_5X$ | 129,2         |                |       |
| $H_{11}C_5$ | 1,107 (1,130) | $H_{11}C_5X$ | 123,8         |                |       |

figura VII.2



formació experimental del ciclopentadiè (31,9 kcal/mol)<sup>171</sup> podem estimar que l'entàlpia de formació del biciclopentè és  $\Delta H_f = 67,9$  kcal/mol. Així doncs, el valor calculat amb el mètode MINDO/3 és  $\approx 10$  kcal/mol massa alt respecte el valor estimat a partir de dades termoquímiques.

Abans de calcular amb la funció BCSCF l'estat de transició de la isomerització, es va procedir a la selecció de les dues configuracions necessàries per a descriure correctament el creuament d'orbitals. Emprant el diagrama de correlació dels orbitals moleculars del biciclopentè amb els del ciclopentadiè i suposant que es manté la simetria  $C_5$  al llarg del camí de reacció, es van escollir les configuracions següents:

$$\phi_I = \dots 4a''^2 8a',^2 9a',^2$$

$$\phi_{II} = \dots 4a''^2 8a',^2 5a''^2$$

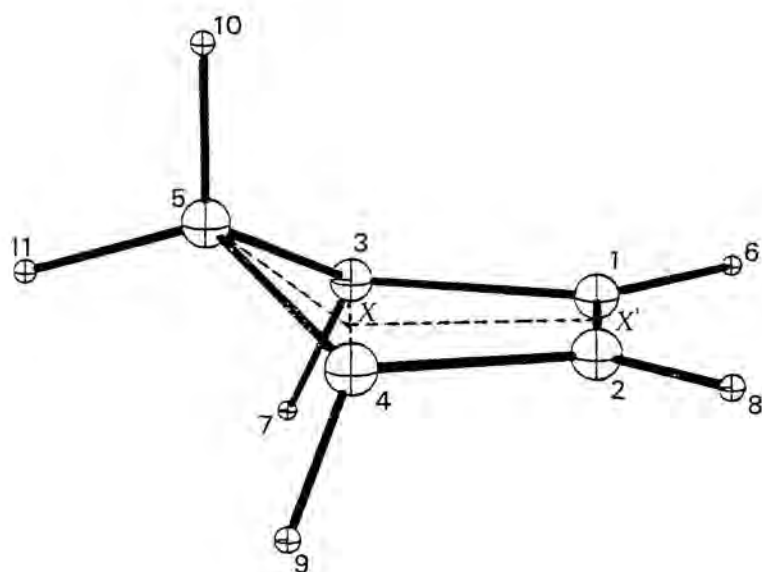
L'orbital  $9a'$  és l'HOMO del biciclopentè, que es correlaciona amb el LUMO del ciclopentadiè, i el  $5a''$  és el LUMO del biciclopentè, el qual es correlaciona amb l'HOMO del ciclopentadiè.

Emprant la distància  $C_3-C_4$  com a coordenada de reacció i mantenint la simetria  $C_5$  es va localitzar el punt de màxima energia del camí que uneix reactiu i producte seguint aquesta coordenada de reacció. La geometria d'aquest punt estacionari es

va refinar minimitzant la norma del gradient. A la figura VII.3 es presenten els valors optimitzats dels paràmetres més significatius i l'entàlpia de formació calculada. La diagonalització de la corresponent matriu de les constants de força va donar un sol valor propi negatiu; per tant, es tracta d'un estat de transició autèntic. A més, l'optimització de la geometria d'aquest punt, distorsionada d'acord amb el vector de transició, condueix a les estructures del reactiu o del producte, sense que s'assolís localitzar cap estructura que fos un intermedi de reacció.

Els coeficients de les configuracions  $\phi_I$  i  $\phi_{II}$  de la funció d'ona BCSCF de l'estat de transició són:  $C_I = 0,905$  i  $C_{II} = -0,426$ , respectivament. Aquests valors suggereixen que el creuament HOMO-LUMO deu tenir lloc entre l'estat de transició i el cicle-pentadiè. Aquesta conclusió està amb desacord amb la de Dewar i Kirschner<sup>195</sup> que diuen que el creuament té lloc a l'estat de transició. Evidentment, emprant una funció RHF no es pot predir en quin punt de la superfície de potencial es produeix l'esmentat creuament.

L'entàlpia de formació corregida de l'estat de transició (emprant el coeficient  $C_{II}$ ) és  $\Delta H_f(\text{cor}) = 88,0$  kcal/mol. Emprant aquest darrer valor i l'entàlpia de formació calculada per al biciclepentè, trobem una entàlpia d'activació de 9,9 kcal/mol per l'isomerització del biciclepentè a pentadiè. Aquest valor compa-



Estat de transició.

Entàlpia de formació  $\Delta H_f = 81,9$  kcal/mol

Grup puntual de simetria  $C_s$

Paràmetres geomètrics moleculars:

|             |       |              |       |                |        |
|-------------|-------|--------------|-------|----------------|--------|
| $C_1C_2$    | 1,342 |              |       |                |        |
| $C_1C_3$    | 1,500 |              |       |                |        |
| $C_3C_4$    | 2,066 |              |       |                |        |
| $C_5X$      | 1,068 | $C_5XX'$     | 144,2 |                |        |
| $H_6C_1$    | 1,098 | $H_6C_1C_3$  | 123,4 |                |        |
| $H_7C_3$    | 1,110 | $H_7C_3C_1$  | 115,6 |                |        |
| $H_{10}C_5$ | 1,116 | $H_{10}C_5X$ | 126,7 | $H_6C_1C_3C_4$ | -179,5 |
| $H_{11}C_5$ | 1,112 | $H_{11}C_5X$ | 128,6 | $H_7C_3C_1C_2$ | 111,2  |

figura VII.3

rat amb l'experimental de 26,6 kcal/mol, resulta anormalment baix. Per altra banda, si es calcula l'entàlpia de formació de l'estructura de la figura VII.3 emprant la funció RHF corresponent a la configuració  $\phi_I$  s'obté el valor  $\Delta H_f(\text{RHF}) = 103,6$  kcal/mol, amb el qual es calcula una entàlpia d'activació de 25,5 kcal/mol. Aquest darrer valor, encara que està en bon acord amb l'experimental, ens indica que l'entàlpia de formació calculada per al biciclopentè forçosament ha d'ésser massa alt, doncs, com ja se sap, les barreres calculades amb una sola configuració RHF amb el mètode MINDO/3 per a reaccions que tenen un estat de transició amb molt caràcter birradicalari (com en aquest cas, que és del 36,3%) sempre són massa altes ( $\approx 14$  kcal/mol)<sup>196</sup> comparades amb els valors experimentals.

Suposant, basant-nos en l'indicat més amunt, que l'error en el  $\Delta H_f$  calculat per al biciclopentè és com a mínim de 10 kcal/mol, el valor calculat per l'entàlpia d'activació seria de 20 kcal/mol, el qual només difereix en 7 kcal/mol del valor experimental.

Retornant als valors de l'entàlpia d'activació calculats per Dewar i Kirschner<sup>195</sup> emprant funcions RHF MINDO/2' i MINDO/3, podem dir que la coincidència d'aquests valors amb l'experimental és purament fortuït, ja que ambdós mètodes sobreestimen l'energia del biciclopentè.

Finalment, si comparem els paràmetres geomètrics de les fi-

gures VII.2 i VII.3 es pot concloure que l'estat de transició s'assembla molt més al biciclepentè que al ciclepentadiè, la qual cosa està d'acord amb el fort caràcter exotèrmic de la isomerització (principi de Hammond<sup>200</sup>). Per altra banda, si es comparen els paràmetres geomètrics de les figures VII.3 i VI.5 de l'obertura disrotatòria del ciclobutè, es pot veure que excepte la distància  $C_3-C_4$ , que és més curta per l'estat de transició del biciclepentè, ambdues estructures són molt semblants com ja era d'esperar.

VIII ESTUDI DE LA TERMOLISI DEL BICICLE[1.1.0]BUTA A TRANS-1,3 BUTADIÉ.

Seguint amb l'estudi de reaccions electrocícliques, en aquest capítol discutirem la termòlisi del bicicle[1.1.0]butà a trans 1,3 butadiè, la qual és una reacció altament estereoselectiva que implica el trencament de dos enllaços carboni-carboni. Resulta per tant interessant d'esbrinar si la reacció té lloc a través d'un mecanisme birradicalari.

### VIII.1 Introducció.

La isomerització del bicicle[1.1.0]butà a trans-1,3 butadiè, és una reacció, que en principi, si suposem que és concertada, pot transcorre segons tres camins estereoquímicament diferents: disrotatori-disrotatori, conrotatori-conrotatori, i disrotatori-conrotatori (vegi's figura VIII.1).

Els estats de transició dels corresponens als camins disrotatori-disrotatori, i conrotatori-conrotatori, pertanyen al grup puntual de simetria  $C_2$ , ja que l'únic element de simetria que es conserva és el  $C_2$ . En canvi, l'estat de transició corresponent al camí conrotatori-conrotatori, no té cap element de simetria. Aquesta manca de simetria en l'estat de transició, fa que no es puguin aplicar les regles del principi de la Conservació de la Simetria Orbital<sup>8</sup> a aquest camí de reacció per poder predir la seva permesitivitat. Així doncs, sembla més pràctic utilitzar altres mètodes qualitius, com el PMO de Dewar<sup>3,9</sup>, o el OPCP de Goddard<sup>10</sup>, que no necessiten que hi hagi simetria per poder predir quin és el camí energèticament més favorable.

Si apliquem el mètode PMO de Dewar<sup>3,9</sup> a aquesta reacció, es pot veure que l'estat de transició és isoconjugat amb el biciclebutadiè (figura VIII.2), però com que l'enllaç transanular és

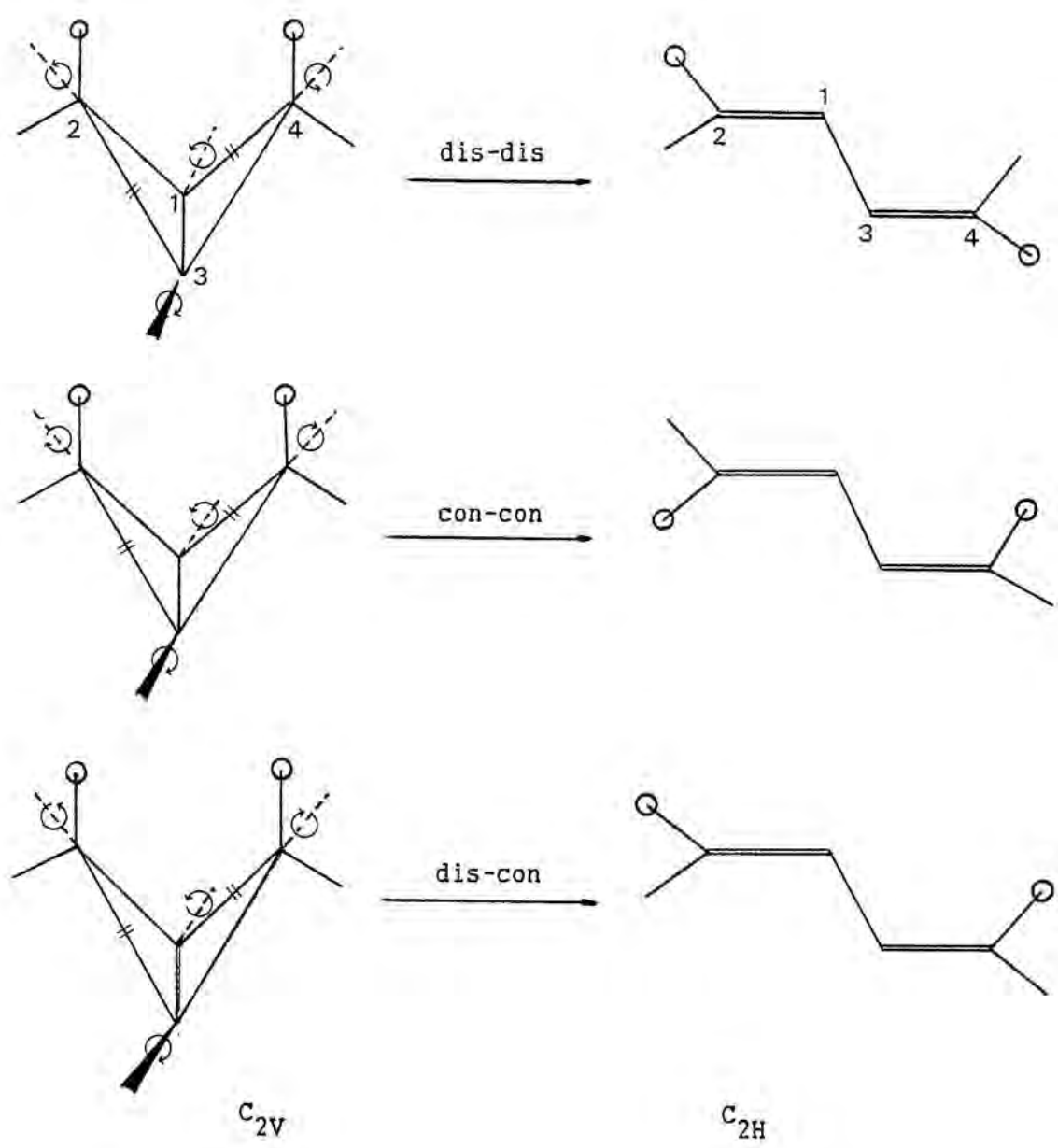


figura VIII.1



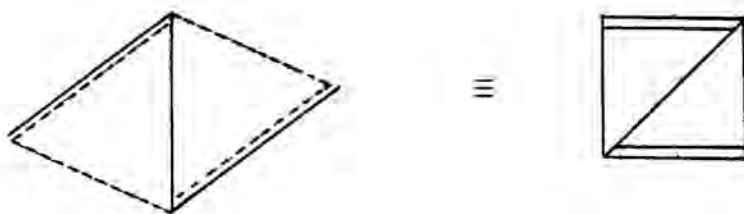


figura VIII.2

essencialment un enllaç senzill, aquest és isoconjugat amb el ciclobutadiè.

Les obertures, segons els camins conrotatori-conrotatori, i disrotatori-disrotatori, no impliquen cap dislocació de fase entre els orbitals atòmics  $2p_z$  i, consegüentment, els estats de transició seran antiaromàtics, la qual cosa ens indica una alta energia d'activació per aquests processos. Per altra banda l'obertura conrotatòria-disrotatòria produeix una dislocació de fase entre els orbitals atòmics, i com a conseqüència d'això, l'estat de transició serà en aquest cas aromàtic, fet que ens indica una baixa energia d'activació per aquest procés. Així doncs, es pot dir que segons el mètode PMO<sup>3</sup>, la reacció d'isomerització del bicicle[1.1.0]butà, si té lloc a través d'un mecanisme concertat, el camí de més baixa energia serà el conrotatori-disrotatori.

Pocs són els estudis, tan experimentals com teòrics quantitius, que s'han realitzat sobre aquesta reacció. Des del punt de

vista experimental cal esmentar els treballs de Frey i col.<sup>202</sup> i de Srinivasan i col.<sup>203</sup>, els quals, basant-se en dades termoquímiques estimen una energia d'activació de 40,6 kcal/mol en el sentit d'obertura del bicicle, i l'estudi de Closs i Pfeffer<sup>204</sup> sobre la termòlisi de metilbicilebutans. Segons els darrers autors, la reacció transcorre segons un mecanisme concertat en que un anell s'obre conrotatòriament i l'altre disrotatòriament. Aquest resultat estaria d'acord amb les conclusions del mètode PMO, discutides anteriorment.

Des del punt de vista de càlculs teòrics, cal esmentar en primer lloc el treball de Wiberg<sup>205</sup>, que utilitza el mètode CNDO. Els seus resultats són molt dubtosos degut a les suposicions geomètriques que els autors fan. Posteriorment, Dewar i Kirschner<sup>206</sup> han estudiat la termòlisi del biciclebutà emprant el mètode MINDO/3 amb una funció d'ona d'interacció de configuracions que considera les configuracions fonamental i primera biexcitada. Al contrari que Wiberg<sup>205</sup>, aquests autors no imposen cap condició de simetria per explorar la hipersuperfície de potencial, i troben que el camí de reacció de menor energia és a través d'un intermedi birradicalari, és a dir, segons un mecanisme no concertat en dues etapes. Un darrer treball realitzat per Altmann i col.<sup>207</sup>, basat en el Principi del Mínim Moviment (PLM), arriben a la conclusió que el camí de reacció de mínima energia tan pot ésser a través d'un mecanisme concertat del tipus conro-

tatori-disrotatori, com a través del mecanisme en dues etapes proposat per Dewar i Kirschner<sup>206</sup>. Val a dir que en principi una reacció elemental, que involucri el trencament simultani de dos enllaços, ha de tenir una energia d'activació més alta, que una reacció que impliqui el trencament d'un sol enllaç<sup>3</sup>. Així doncs, sembla que en aquests tipus de reaccions ha d'ésser energèticament més favorable que els dos enllaços es trenquin en dos estats diferents de la reacció.<sup>201</sup>

Retornant a l'estudi teòric de Dewar i Kirschner,<sup>206</sup> tot i que és el més acurat de tots, ja que emprava una funció d'ona que en principi sembla adequada, té dues deficiències: la primera és que no aporta cap paràmetre estructural geomètric dels punts estacionaris localitzats i la segona és que no indica que s'hagi fet cap caracterització d'aquests punts estacionaris calculant les constants de força.

Degut a aquestes deficiències, vàrem creure que podria ser interessant fer l'estudi d'aquesta reacció emprant la funció d'ona biconfiguracional SCF que es proposa en aquesta tesi com la més adequada per a calcular reaccions d'aquest tipus.

## VIII.2 Resultats i discussió.

L'estudi teòric d'aquesta reacció amb una funció d'ona multi-configuracional autocoherent de dues configuracions (BCSCF) s'ha fet emprant el hamiltonià semiempíric MINDO/3<sup>170</sup>. Com en els darrers capítols, per a localitzar els punts estacionaris de la hipersuperfície s'ha fet ús de derivades primeres analítiques i en la seva caracterització s'han emprat derivades segones obtingudes per diferències finites de les derivades primeres.

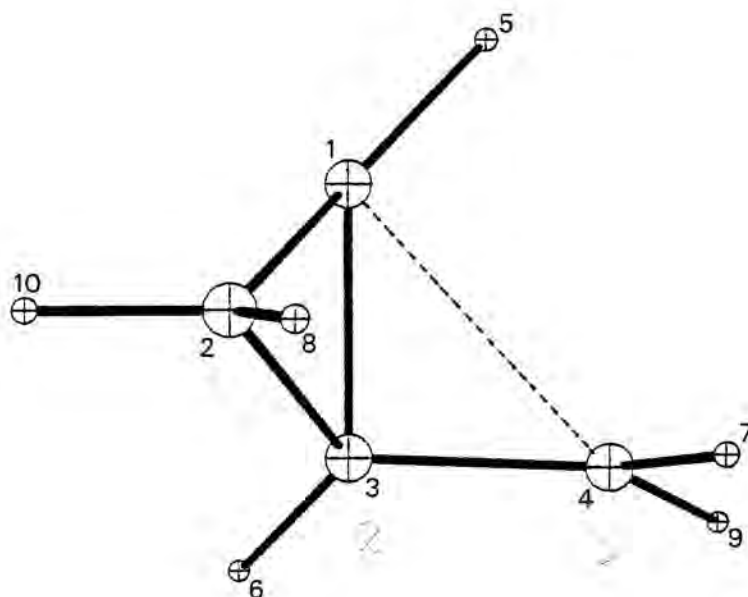
Atès que, com s'ha discutit anteriorment, la reacció sembla que transcorre per un camí en que no hi ha cap tipus de simetria, nosaltres no hem imposat cap condició de simetria. Això simplifica la utilització de la funció BCSCF, ja que en aquest cas no presenta el problema d'haver d'escollir les dues configuracions més adequades, ja que tots els orbitals moleculars pertanyen a la mateixa representació irreduïble.

Segons el mètode MINDO/3 RHF, la reacció és fortament exotèrmica, ja que prediu una entàlpia de reacció  $\Delta H_r(\text{bicicle[1.1.0]butà} \rightarrow \text{trans-1,3 butadiè}) = -17,9 \text{ kcal/mol}$ , amb bastant bon acord amb el valor experimental  $\Delta H_r(\text{exp}) = -25,8 \text{ kcal/mol}$ <sup>171</sup>. La diferència entre aquests valors de  $\Delta H_r$  és deguda al fet conegut que el mètode MINDO/3 subestima l'energia

de tensió dels anells de tres membres.

Prenent com a coordenada de reacció la distància  $C_1-C_4$  del bicicle[1.1.0]butà (numeració segons la figura VIII.1), es va localitzar un punt estacionari, amb una matriu de constants de força amb un sol valor propi negatiu. Els paràmetres geomètrics d'aquest estat de transició s'exposen a la figura VIII.3. L'entàlpia de formació calculada és  $\Delta H_f(\text{cor})=85,3$  kcal/mol, és a dir, està 35,5 kcal/mol per sobre del biciclebutà. Els valors dels dos coeficients de la interacció de configuracions són  $C_I=0,942$ ,  $C_{II}=-0,336$ ; indicant que té un notable caràcter de birradical. El vector de transició correspon exclusivament al trencament de l'enllaç  $C_1-C_4$ , sense cap intervenció de l'enllaç  $C_3-C_2$ . La relaxació de l'anterior geometria en el sentit del vector de transició, conduí a un altre punt estacionari. La seva caracterització indicà que era un mínim local. Els paràmetres geomètrics d'aquest intermedi es donen a la figura VIII.4. L'entàlpia de formació és de  $\Delta H_f(\text{cor})=82,5$  kcal/mol i els valors dels dos coeficients de la interacció de configuracions són:  $C_I=0,918$  i  $C_{II}=-0,397$ . Així doncs, aquest punt té quelcom més de caràcter de birradical que l'anterior estat de transició.

Com es pot veure, en l'intermedi el segon enllaç ( $C_3-C_2$ ) que s'ha de trencar, per formar-se el butadiè, roman pràcticament inalterat respecte al biciclebutà. Per connectar l'intermedi amb el 1,3 trans butadiè, es va prendre com a coordenada de reacció



Primer estat de transició obertura Bicicle[1.1.0]butà.

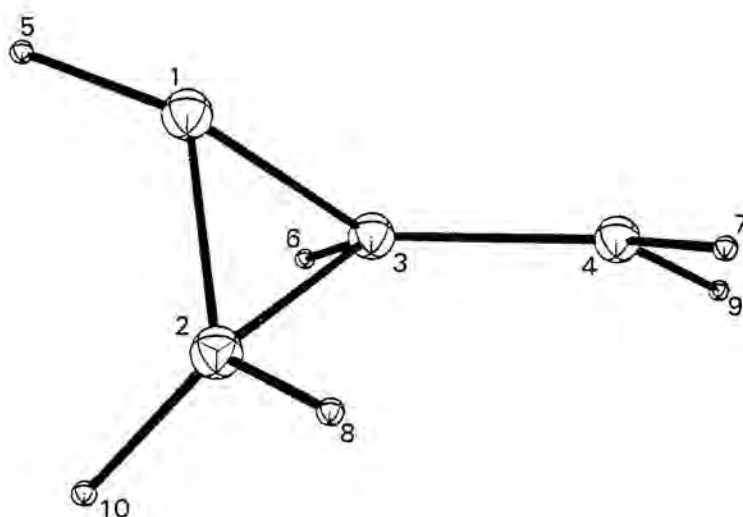
Entàlpia de formació  $\Delta H_F = 81,5$  kcal/mol

Grup puntual de simetria  $C_1$

Paràmetres geomètrics moleculars:

|             |       |                |       |                         |
|-------------|-------|----------------|-------|-------------------------|
| $C_1C_3$    | 1,495 |                |       |                         |
| $C_4C_3$    | 1,418 | $C_1C_3C_4$    | 92,1  |                         |
| $C_2C_1$    | 1,463 | $C_2C_1C_3$    | 62,1  | $C_2C_1C_3C_4$ 120,4    |
| $H_5C_1$    | 1,093 | $H_5C_1C_3$    | 136,0 | $H_5C_1C_3C_4$ -4,4     |
| $H_6C_3$    | 1,111 | $H_6C_3C_1$    | 123,5 | $H_6C_3C_1C_2$ -108,8   |
| $H_7C_4$    | 1,098 | $H_7C_4C_3$    | 122,4 | $H_7C_4C_3C_1$ 107,5    |
| $H_9C_4$    | 1,097 | $H_9C_4C_3$    | 124,7 | $H_9C_4C_3C_1$ -84,2    |
| $H_8C_2$    | 1,110 | $H_8C_2C_1$    | 126,7 | $H_8C_2C_1C_3$ -109,3   |
| $H_{10}C_2$ | 1,106 | $H_{10}C_2C_1$ | 117,9 | $H_{10}C_2C_1C_3$ 106,1 |

figura VIII.3



Intermedi.

Entàlpia de formació  $\Delta H_f = 77,2$  kcal/mol

Grup puntual de simetria  $C_1$

Paràmetres geomètrics moleculars:

|             |       |                   |        |
|-------------|-------|-------------------|--------|
| $C_1C_3$    | 1,496 |                   |        |
| $C_4C_3$    | 1,403 | $C_1C_3C_4$       | 134,8  |
| $C_2C_1$    | 1,418 | $C_2C_1C_3$       | 66,8   |
| $H_5C_1$    | 1,107 | $H_5C_1C_3$       | 120,8  |
| $H_6C_3$    | 1,121 | $H_6C_3C_1$       | 108,9  |
| $H_7C_4$    | 1,098 | $H_7C_4C_3$       | 124,0  |
| $H_9C_4$    | 1,097 | $H_9C_4C_3$       | 121,7  |
| $H_8C_2$    | 1,107 | $H_8C_2C_1$       | 123,4  |
| $H_{10}C_2$ | 1,112 | $H_{10}C_2C_1$    | 125,4  |
|             |       | $C_2C_1C_3C_4$    | 103,1  |
|             |       | $H_5C_1C_3C_4$    | -143,3 |
|             |       | $H_6C_3C_1C_2$    | -109,4 |
|             |       | $H_7C_4C_3C_1$    | -42,7  |
|             |       | $H_9C_4C_3C_1$    | 157,8  |
|             |       | $H_8C_2C_1C_3$    | -95,5  |
|             |       | $H_{10}C_2C_1C_3$ | 112,5  |

figura VIII.4

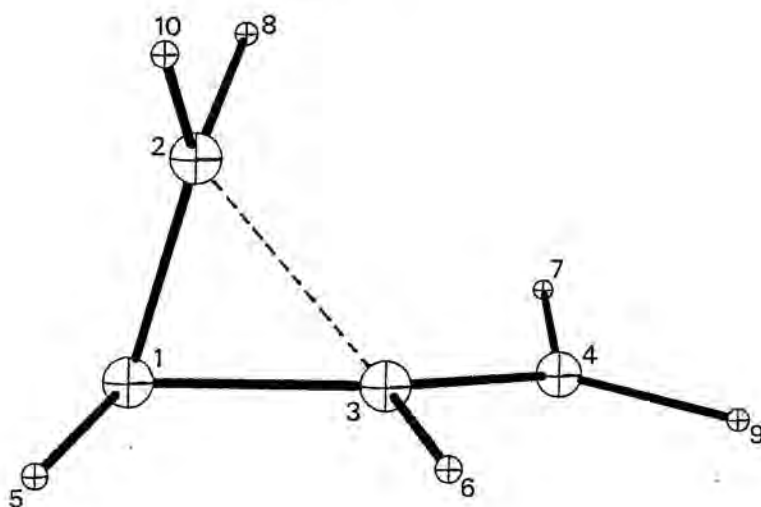
la distància  $C_3-C_2$  i es va localitzar un punt estacionari, que segons la seva matriu de constants de força era un estat de transició. La corresponent geometria molecular es dona a la figura VIII.5. L'entàlpia de formació calculada,  $\Delta H_f(\text{cor})=80,5$  kcal/mol, resulta ésser inferior a la de l'intermedi. Aquesta anomalia és deguda al model de correcció de l'energia que fem (vegi's secció III.3.D), per treure l'excés d'energia de correlació electrònica, que introdueix la funció d'ona BCSCF.

El vector de transició d'aquest estat de transició pràcticament correspon al trencament o formació de l'enllaç  $C_3-C_2$ . El valor dels coeficients de la interacció de configuracions per aquest punt és:  $C_I=0,960$  i  $C_{II}=-0,281$ . Atès que en valor absolut el segon coeficient és més petit que en el cas de l'intermedi, es pot dir que a partir d'aquest punt el caràcter de birradical del procés comença a disminuir. L'entàlpia d'activació calculada en el sentit d'obertura del bicicle ( $\Delta H_a=35,5$  kcal/mol) està en bon acord amb el valor experimental,  $\Delta H_a(\text{exp})=40,6$  kcal/mol.<sup>202,203</sup>

A la llum dels nostres resultats, podem dir que la termòlisi del biciclebutè a butadiè té lloc a través d'un mecanisme asincrònic en dues etapes, passant per un intermedi que té un alt caràcter de birradical.

Es recolza així la idea intuïtiva exposada a la introducció,





Segon estat de transició obertura Bicicle[1.1.0]butà.

Entàlpia de formació  $\Delta H_f = 77,9$  kcal/mol

Grup puntual de simetria  $C_1$

Paràmetres geomètrics moleculars:

|             |       |                   |        |
|-------------|-------|-------------------|--------|
| $C_1C_3$    | 1,489 |                   |        |
| $C_4C_3$    | 1,374 | $C_1C_3C_4$       | 136,3  |
| $C_2C_1$    | 1,384 | $C_2C_1C_3$       | 74,5   |
| $H_5C_1$    | 1,108 | $H_5C_1C_3$       | 118,7  |
| $H_6C_3$    | 1,119 | $H_6C_3C_1$       | 109,3  |
| $H_7C_4$    | 1,098 | $H_7C_4C_3$       | 124,9  |
| $H_9C_4$    | 1,097 | $H_9C_4C_3$       | 122,4  |
| $H_8C_2$    | 1,106 | $H_8C_2C_1$       | 125,5  |
| $H_{10}C_2$ | 1,114 | $H_{10}C_2C_1$    | 126,8  |
|             |       | $C_2C_1C_3C_4$    | 94,6   |
|             |       | $H_5C_1C_3C_4$    | -150,5 |
|             |       | $H_6C_3C_1C_2$    | -107,0 |
|             |       | $H_7C_4C_3C_1$    | -26,9  |
|             |       | $H_9C_4C_3C_1$    | 166,0  |
|             |       | $H_8C_2C_1C_3$    | -82,9  |
|             |       | $H_{10}C_2C_1C_3$ | 115,6  |

figura VIII.5

que tota reacció que impliqui el trencament o formació de dos enllaços, encara que el camí concertat sincrònic estigui permès per la simetria orbital, existeix un camí energèticament més favorable en què els dos enllaços es trenquen en dues etapes o estadis diferents.<sup>201</sup>

L'estereoselectivitat de la reacció es pot explicar, tenint en compte que el sot de l'intermedi és poc profund i per tant a efectes cinètics, la reacció transcorre com si fos en una sola etapa.

IX ESTUDI TEORIC DE LA FORMACIO DE CICLEPENTE EN LA REACCIO  
D'ADDICIO DE METILE SINGLET AL S-CIS-1,3 BUTADIE.

En aquest capítol presentem els resultats de l'estudi teòric d'una hipotètica cicleaddició 1,4 que segons les regles de Woodward i Hoffmann pot tenir lloc a través d'un mecanisme concertat que és "permès" però que a la pràctica s'observa que transcorre a través d'un mecanisme en dues etapes. El camí de reacció de la primera etapa es pot calcular amb una funció d'ona RHF monoconfiguracional però la segona etapa implica la formació d'un estat de transició fortament birradicalari que en principi ha de poder-se calcular amb una funció BCSCF del tipus que es proposa en aquesta Tesi. No obstant això, el present estudi posa de manifest una limitació important del tractament BCSCF de sistemes birradicalaris quan un dels centres radicalaris té un doble enllaç en la posició beta.

## IX.1 Cicleaddició tèrmica 1,2 del metilè singlet al s-cis-1,3 butadiè.

### IX.1.A Introducció.

L'addició 1,2 del metilè singlet a dobles enllaços de carboni per formar l'anell de ciclepropà, és una reacció que ha estat estudiada en el capítol IV. En aquest apartat, presentem un estudi de la hipotètica cicleaddició 1,4 del metilè singlet a un sistema diènic conjugat, reacció de la que no hi ha evidència experimental.<sup>208,209</sup> Tot i que a la bibliografia hi ha reportades algunes addicions 1,4 de carbens a olefines,<sup>210-221</sup> moltes d'aquestes reaccions han resultat ser processos en dos passos, que en primer lloc es forma com aducta el vinilciclepropà que posteriorment es trasposa donant ciclepentè. Tant sols en el cas de la cicleaddició del difluorocarbè al norbornadiè ha pogut establir-se que l'addició té lloc de forma concertada.<sup>222</sup>

La reacció del metilè singlet amb 1,3 butadiè, que es pot considerar el cas més senzill de possible cicleaddició 1,4, ha estat estudiada experimentalment per diversos autors.<sup>211-213,223</sup> Els principals productes de la reacció són sis: isoprè, vinilciclepropà, 1,4 pentadiè, ciclepentè, cis-1,3 pentadiè i trans-1,3

pentadiè. La formació d'aquests productes s'interpreta com el resultat de les reaccions inicials del metilè amb el butadiè i de les subseqüents isomeritzacions del producte principal: el vinilciclepropà altament excitat (vegi's figura IX.1).

En gran part, aquesta interpretació es basa en el fet que el vinilciclepropà s'isomeritza tèrmicament al voltant de 390°C donant els productes de la darrera figura, essent el ciclopentè el producte principal (el 96% del total dels productes de la isomerització).<sup>224,225</sup>

La preferència exclusiva de la cicloaddició 1,2 del metilè al butadiè, respecte a la hipotètica cicloaddició 1,4, consisteix des del punt de vista teòric, una paradoxa. En efecte, d'acord amb el principi de la Conservació de la Simetria Orbital<sup>8</sup>, l'addició 1,2 ha de tenir lloc seguint un procés d'acostament de les dues molècules que no és el de mínim moviment, mentre que l'addició 1,4 pot tenir lloc seguint un procés de mínim moviment, atès que es tracta d'una reacció quelotròpica permesa per simetria<sup>8</sup>. L'explicació d'aquesta paradoxa ha sigut l'objectiu de tres estudis teòrics. El primer, realitzat per Fujimoto i Hoffmann,<sup>226</sup> utilitzant càlculs EH, s'arriba a la conclusió de que en ambdós tipus d'addició la interacció estabilitzant que predomina és la de l'HOMO del butadiè amb el LUMO del metilè, però en el cas de l'addició 1,4 el recobriment entre aquests orbitals és molt ineficient degut a la gran distància entre els

$(^1A_1)$   $CH_2 + C_4H_6$

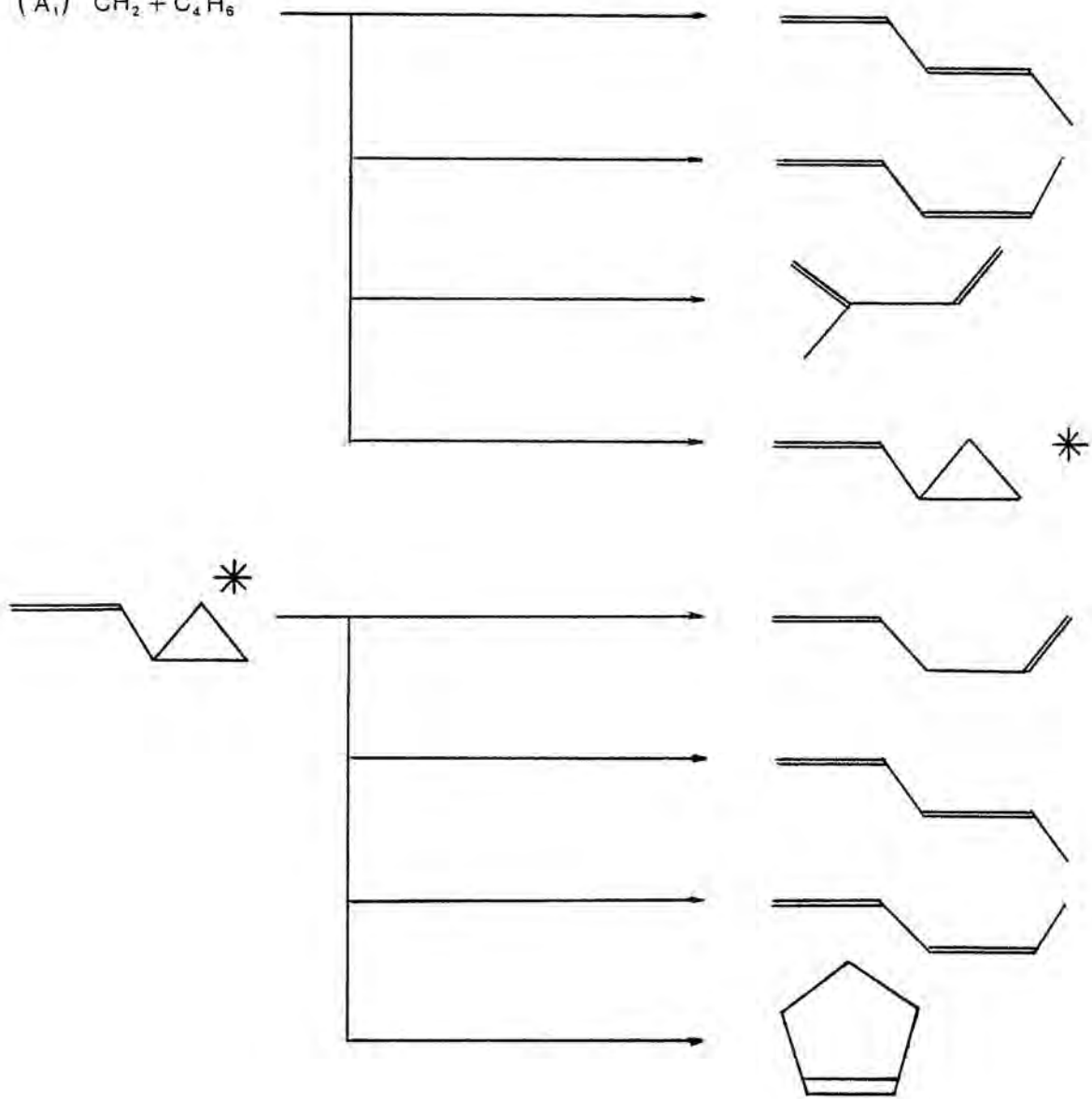
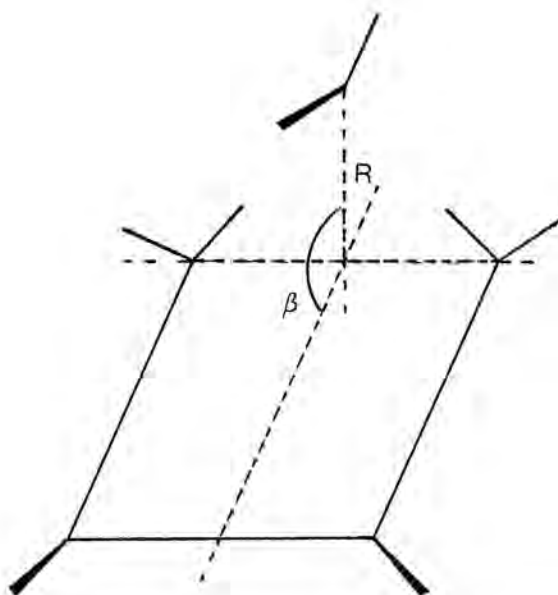


figura IX.1

carbonis terminals del butadiè. Per a millorar aquest recobri-  
ment la molècula de metilè ha d'acostar-se molt a la del butadiè,  
la qual cosa genera una repulsió de tipus capes tancades entre  
els orbitals sub-HOMO del diè i l'HOMO del metilè que origina una  
desestabilització de la interacció HOMO (butadiè) - LUMO (meti-  
lè).

El segon estudi teòric realitzat per Schoeller i Yurtsever,<sup>227</sup>  
és un càlcul MINDO/3, en la versió RHF monoconfiguracional, del  
camí de reacció de l'addició 1,4 sincrònica del metilè singlet al  
cis-1,3 butadiè. Aquest camí sincrònic el calculen emprant el  
mètode de la coordenada de reacció imposant la simetria  $C_s$  durant  
tot el procés. El corresponent perfil energètic presenta un  
màxim amb discontinuïtat deguda probablement a la utilització  
d'una coordenada de reacció incorrecta. Per a precisar més la  
localització de l'estat de transició, calculen una xarxa bidimen-  
sional de punts al voltant de l'anterior màxim. Així troben una  
estructura que consideren que és el punt cadira de la hipersuper-  
fície de potencial bidimensional calculada i que prenen com  
l'estat de transició de la reacció, sense fer la necessària  
caracterització amb la matriu de les constants de força. Per  
altra banda, tampoc donen molts detalls sobre la resta de paràme-  
tres geomètrics d'aquesta estructura (vegi's figura IX.2).

La barrera de potencial calculada a partir de l'entàlpia de



$$R = 1,75 \text{ \AA} \quad \beta = 125^\circ$$

Grup puntual de simetria  $C_s$

Estat de transició proposat per Schoeller i Yurtsever.<sup>227</sup>

figura IX.2



formació de l'estat de transició i la dels reactius isolats és de 23 kcal/mol. Sorprenentment, Schoeller i Yurtsever<sup>227</sup> conclouen el seu estudi dient que aquesta barrera de potencial té el seu origen en la repulsió de tipus capes tancades entre el sub-HOMO del butadiè i l'HOMO del metilè, ja mencionada anteriorment en l'estudi de Fujimoto i Hoffmann.<sup>226</sup>

Com és ben sabut, tots els mètodes d'orbitals moleculars que utilitzen l'aproximació ZDO, com és el cas MINDO/3, estan exempts de la repulsió tipus capes tancades degut a la no inclusió de la matriu del recobriment en les corresponents equacions seculars. Per tant, la interpretació sobre l'origen de la barrera de potencial calculada amb el mètode MINDO/3 que donen Schoeller i Yurtsever<sup>227</sup> és totalment falsa.

Finalment, en el tercer estudi teòric, Bauld i Wirth,<sup>228</sup> recalculen amb el mateix mètode el camí de reacció concertat sincrònic de l'addició 1,4, també imposant que es mantingui la simetria  $C_s$  i troben, òbviament el mateix perfil energètic descrit per Schoeller i Yurtsever,<sup>227</sup> amb una barrera de potencial de 24 kcal/mol i una forta discontinuïtat després del màxim de la corva de potencial. En aquest estudi tampoc es caracteritza correctament l'estructura de l'estat de transició i no es reporta la corresponent geometria. La seva aportació més important és la descomposició de la barrera de potencial en tres contribucions: l'energia de distorsió, l'energia d'interacció i l'energia d'in-

teracció no enllaçant. Segons aquesta anàlisi, la barrera de potencial prové principalment de l'energia de distorsió geomètrica dels reactius a l'estat de transició, originada per la disrotació dels metilens terminals del butadiè, i de les interaccions no enllaçants entre els àtoms dels dos reactius.

Al nostre entendre, els tres estudis teòrics descrits fins ací es poden qualificar de poc satisfactoris degut principalment a dues raons bàsiques:

1º) En cap d'ells es calcula realment el camí de reacció de mínima energia que connecta els reactius (metilè més butadiè) amb el producte de la cicloadició 1,4 (ciclepentè), doncs en els tres estudis es suposa un camí concertat sincrònic en el que es manté la simetria  $C_S$ , i per tant és possible que al treure aquesta restricció s'obtingui un camí de reacció energèticament més favorable.

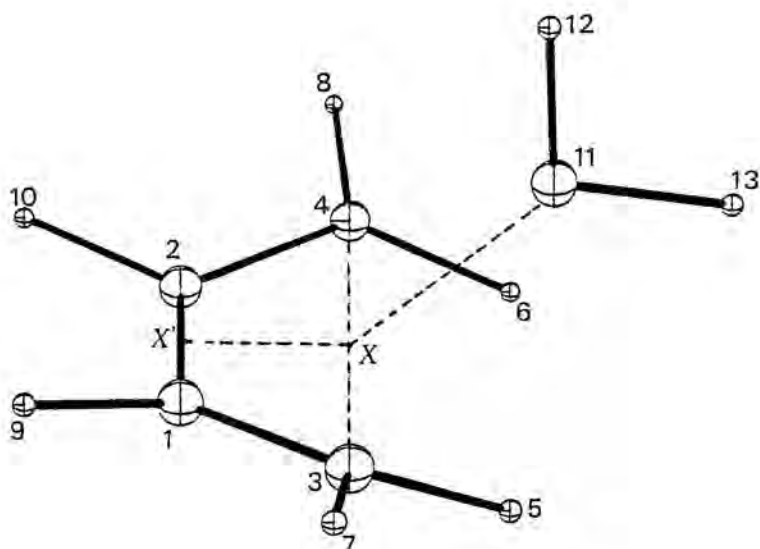
2º) En el primer treball no es calcula l'estructura de l'estat de transició i en els dos darrers es calcula però no es caracteritza adequadament fent servir la matriu de les constants de força, la qual cosa fa pensar que puguin ser punts estacionaris de la superfície de potencial que no corresponguin a autèntics punts cadira. El fet assenyalat anteriorment, que els perfils

energètics calculats per a cercar l'estructura de l'estat de transició presentin una discontinuïtat prop del màxim recolza la sospita sobre l'autenticitat del qualificatiu "estat de transició" assignat a aquests màxims.

A la llum de tot l'exposat fins ací, es va creure convenient fer una reinvestigació teòrica del mecanisme de l'addició del metilè singlet al cis-1,3 butadiè per a donar ciclopentè emprant també el mètode MINDO/3 però amb funcions RHF monoconfiguracionals i biconfiguracionals (BCSCF).

### IX.1.B Resultats i discussió.

Degut a que l'addició 1,4 del metilè singlet al cis-1,3 butadiè és una reacció quelotròpica permesa per la simetria<sup>8</sup>, el corresponent diagrama de correlació d'orbitals moleculars per aquesta reacció, no presenta cap creuament entre orbitals moleculars de les capes ocupades amb els de la capa virtual. Així doncs, el procés es pot estudiar amb una funció d'ona d'una sola configuració, RHF (vegi's apartat II.2). Com que la reacció transcorre amb simetria  $C_s$ , tal com ja s'ha assenyalat anteriorment, es va escollir una coordenada de reacció que mantingués aquesta simetria. Així, es va localitzar un punt estacionari amb els paràmetres geomètrics que s'exposen a la figura IX.3. L'entàlpia de formació calculada és  $\Delta H_f = 152,2$  kcal/mol. Com es pot veure, tant la geometria molecular com l'entàlpia de formació d'aquest punt són molt similars a les reportades per l'estat de transició calculat per Schoeller i Yurtsever<sup>227</sup>. La caracterització del punt estacionari amb la diagonalització de la corresponent matriu de les constants de força, va donar dos valors propis negatius. Un d'ells correspon a una vibració molecular de simetria  $a'$ , que comporta la formació o trencament simultani dels enllaços  $C_3-C_{11}$  i  $C_4-C_{11}$ . L'altra correspon a una vibració mole-



Addició simètrica del metilè singlet al cis-1,3 butadiè.

Entàlpia de formació  $\Delta H_f = 152,2$  kcal/mol

Grup puntual de simetria  $C_s$

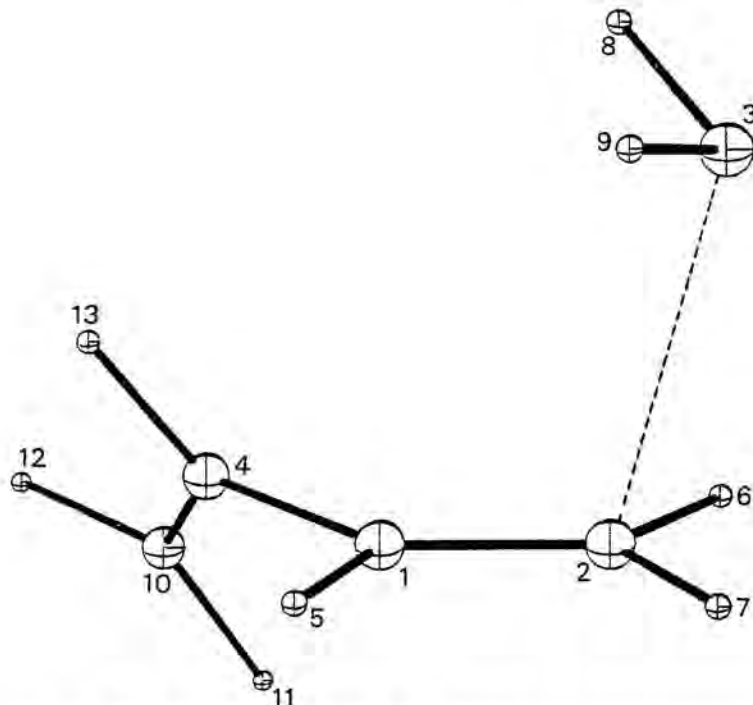
Paràmetres geomètrics moleculars:

|                |       |                 |       |                |       |
|----------------|-------|-----------------|-------|----------------|-------|
| $C_1C_2$       | 1,453 |                 |       |                |       |
| $C_3C_1$       | 1,346 |                 |       |                |       |
| $C_4C_3$       | 3,115 |                 |       |                |       |
| $C_{11}X$      | 1,739 | $C_{11}XX'$     | 137,5 |                |       |
| $H_5C_3$       | 1,102 | $H_5C_3C_1$     | 128,1 | $H_5C_3C_1C_2$ | 28,3  |
| $H_7C_3$       | 1,103 | $H_7C_3C_1$     | 122,1 | $H_8C_4C_2C_1$ | 165,9 |
| $H_9C_1$       | 1,110 | $H_9C_1C_2$     | 114,0 | $H_{10}C_2X'X$ | 166,1 |
| $H_{12}C_{11}$ | 1,128 | $H_{12}C_{11}X$ | 131,0 |                |       |
| $H_{13}C_{11}$ | 1,128 | $H_{13}C_{11}X$ | 129,5 |                |       |

figura IX.3

cular de simetria  $a''$ , que comporta el desplaçament del metilè en el sentit del pla de simetria del grup  $C_5$  i un moviment dels àtoms  $C_3-C_4$  per sortir en direcció contrària del pla de l'esquelet  $C_3-C_1-C_2-C_4$ . És conseqüentment la vibració que trenca la simetria  $C_5$ . Segons el teorema de Murrell i Laidler<sup>145</sup>, ha d'existir un camí de més baixa energia que connecti els reactius amb el producte. L'anàlisi dels modes normals de vibració de freqüència negativa permet concloure que la vibració de simetria  $a''$  indica que el camí de l'addició 1,2 ha de ser un camí energèticament més favorable.

La investigació d'aquest camí es va portar a terme, basant-nos en els estudis previs de l'addició del metilè singlet a l'etè (vegi's capítol IV), atès que l'única diferència entre les dues reaccions consisteix en la substitució d'un àtom d'hidrogen de l'etilè pel grup vinil. Recolzant-nos en el fet que l'addició 1,2 del metilè singlet a l'etè, és una reacció permesa quan l'orientació del metilè és anti respecte a l'etilè; es va escollir aquesta mateixa orientació del metilè respecte un doble enllaç del butadiè. D'aquesta manera es va localitzar un punt estacionari, els paràmetres geomètrics del qual s'exposen a la figura IX.4. El grup puntual de simetria a què pertany aquest punt és el  $C_1$ . L'entàlpia de formació és  $\Delta H_f = 136,7$  kcal/mol. El càlcul i la diagonalització de la seva matriu de les constants de força va permetre comprovar que el punt estacionari obtingut



Estat de transició per l'addició no simètrica.

Entàlpia de formació  $\Delta H_f = 136,7$  kcal/mol

Grup puntual de simetria  $C_1$

Paràmetres geomètrics moleculars:

|                |       |                   |       |                             |
|----------------|-------|-------------------|-------|-----------------------------|
| $C_1C_2$       | 1,331 |                   |       |                             |
| $C_3C_2$       | 2,611 | $C_3C_2C_1$       | 105,1 |                             |
| $C_4C_1$       | 1,466 | $C_4C_1C_2$       | 132,8 | $C_4C_1C_2C_3$ 92,9         |
| $C_{10}C_4$    | 1,328 | $C_{10}C_4C_1$    | 132,4 | $C_{10}C_4C_1C_2$ 59,9      |
| $H_5C_1$       | 1,113 | $H_5C_1C_2$       | 116,2 | $H_5C_1C_2C_3$ -84,7        |
| $H_6C_2$       | 1,100 | $H_6C_2C_1$       | 124,0 | $H_6C_2C_1C_3$ 88,7         |
| $H_7C_2$       | 1,100 | $H_7C_2C_1$       | 125,0 | $H_7C_2C_1C_3$ -97,0        |
| $H_8C_3$       | 1,123 | $H_8C_3C_2$       | 103,4 | $H_8C_3C_2C_1$ 53,8         |
| $H_9C_3$       | 1,123 | $H_9C_3C_2$       | 103,0 | $H_9C_3C_2C_1$ -50,0        |
| $H_{13}C_4$    | 1,112 | $H_{13}C_4C_{10}$ | 116,4 | $H_{13}C_4C_{10}H_{12}$ 0,1 |
| $H_{11}C_{10}$ | 1,100 | $H_{11}C_{10}C_4$ | 125,3 | $H_{11}C_{10}C_4C_1$ -1,2   |
| $H_{12}C_{10}$ | 1,099 | $H_{12}C_{10}C_4$ | 124,2 | $H_{12}C_{10}C_4C_1$ 178,1  |

figura IX.4

és l'estat de transició que separa els reactius (metilè singlet més cis-1,3 butadiè) amb un mínim de la hipersuperfície de potencial  $C_5H_8$  que correspon al vinilciclepropà. L'entàlpia de reacció, avaluada com la diferència entre les entàlpies de formació calculades pel vinilciclepropà ( $\Delta H_f = 27,7$  kcal/mol) i per els reactius<sup>172,193</sup> és:  $\Delta H_r = -105,1$  kcal/mol; per tant, la reacció és pràcticament tant exotèrmica com l'addició 1,2 de metilè singlet a l'etilè ( $\Delta H_r(\text{calc.}) = -110,6$  kcal/mol). No hem trobat a la bibliografia cap valor experimental de l'entàlpia de reacció de l'addició 1,4 del metilè singlet al 1,3 butadiè. L'entàlpia d'activació calculada en el sentit de l'addició és  $\Delta H_a = 3,9$  kcal/mol. Aquest valor és gairebé idèntic al calculat per l'addició del metilè singlet a l'etilè, la qual cosa indica que l'estabilitat de l'estat de transició de les addicions 1,2 dels carbens a diens no es veu influenciada per l'existència de la conjugació. En aquest sentit, el sistema electrònic  $\pi$  es comporta com dos orbitals d'enllaç  $\pi$  localitzats i independents.

A la llum dels resultats exposats fins ací, podem dir en primer lloc que no hi ha cap camí de reacció que ens connecti directament els reactius (metilè singlet més cis-1,3 butadiè) amb el ciclepentè. En segon lloc podem afirmar que no existeix un estat de transició concertat per l'addició sincrònica 1,4 del metilè singlet al butadiè que tingui una energia d'activació molt



més alta que la corresponent a l'addició 1,2, com s'havia suposat fins ara a la bibliografia.

El resultat obtingut referent a la caracterització del suposat estat de transició sincrònic calculat amb el mètode MINDO/3 per Schoeller i Yurtsever<sup>227</sup> demostra, un cop més, que no es pot recercar mai l'estructura de l'estat de transició d'una reacció imposant restriccions geomètriques que es fonamenten en idees convencionals que no han estat degudament provades. Encara més perillós és donar com a estat de transició l'estructura corresponent al màxim d'un perfil energètic calculat amb el mètode de la coordenada de reacció sense comprovar que la matriu de les constants de força té un sol valor propi negatiu. També és important afegir que és imprescindible fer una optimització total dels paràmetres geomètrics dels màxims dels esmentats perfils energètics en la seva corresponent simetria, per a poder garantir que es tracta d'un autèntic punt estacionari de la corresponent superfície d'energia potencial. En particular si comparem els valors dels dos únics paràmetres geomètrics ( $R=1,75 \text{ \AA}$  i  $\beta=55^\circ$ ) reportats per Schoeller i Yurtsever<sup>227</sup> pel suposat estat de transició sincrònic amb els calculats de forma rigorosa en aquest treball, minimitzant la norma del vector gradient ( $R=1,75 \text{ \AA}$  i  $\beta=42,5^\circ$ ), podem entendre per què l'entàlpia de formació d'aquest punt calculada pels esmentats autors és  $4,8 \text{ kcal/mol}$  més gran que l'obtinguda en aquest estudi.

Per altra banda, el resultat referent a l'entàlpia de formació de l'estat de transició calculat pel camí de reacció de l'addició 1,2 del metilè singlet al cis-1,3 butadiè és més baixa ( $\Delta H_{\ddagger} = 136,7$  kcal/mol) que la del hipotètic estat de transició sincrònic corresponent a l'addició 1,4 ( $\Delta H_{\ddagger} = 152,2$  kcal/mol). Això està d'acord amb les idees que Dewar<sup>201</sup> ha racionalitzat recolzant-se en la teoria de les hipersuperfícies de potencial de Bell-Evans-Polanyi. Segons elles, una reacció elemental on es trenqui un enllaç i se'n formi una altra, l'activació és necessària ja que el nou enllaç no es comença a formar fins que l'altra està suficientment afeblit. Conseqüentment, una reacció que comporti el trencament de dos enllaços, necessitarà més energia d'activació que una en que solament es trenqui un enllaç. D'aquí que l'addició 1,2 impliqui una energia d'activació més petita que l'addició 1,4, doncs a la primera solament es trenca inicialment un enllaç tipus  $\pi$ , mentre que en aquesta es trenca simultàniament dos enllaços tipus  $\pi$ .

## IX.2 Isomerització tèrmica del vinilciclepropà a ciclepentè.

### IX.2.A Introducció.

Atès que no hi ha manera de passar directament, pel que acabem de veure, dels reactius (metilè singlet i cis-1,3 butadiè) al ciclepentè, si no és a través del vinilciclepropà, es va procedir a estudiar la isomerització d'aquest a ciclepentè, a efectes de tenir una visió més completa de la hipersuperfície de potencial  $C_5H_8$ .

La isomerització tèrmica del vinilciclepropà a ciclepentè, correspon al tipus de reaccions pericícliques conegudes amb el nom de sigmatròpiques<sup>8</sup>. Formalment consisteix en una migració intramolecular d'un grup metilènic, tal com s'indica a la figura IX.5.

Aquesta reacció ha estat estudiada extensivament des del punt de vista experimental.<sup>223-225,229-237</sup> Resulta ser un procés unimolecular amb una energia d'activació de 49,7 kcal/mol. D'acord amb les idees convencionals sobre la termoquímica dels birradicals<sup>194</sup> aquesta quantitat d'energia hauria d'ésser suficient per trencar un dels enllaços de l'anell del vinilciclepropà. Per altra banda l'existència del intermedi birradical 2-

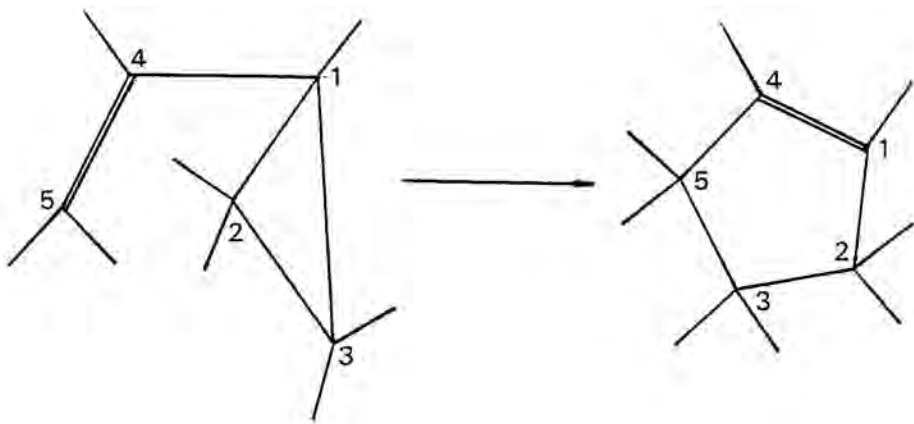
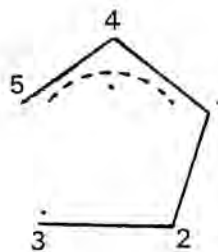


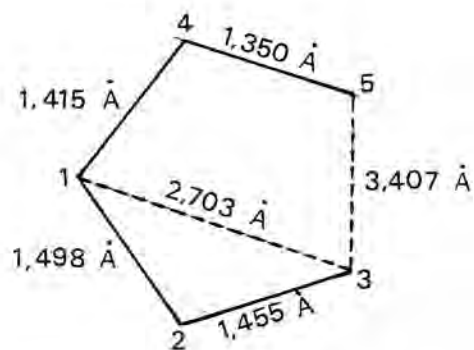
figura IX.5



1

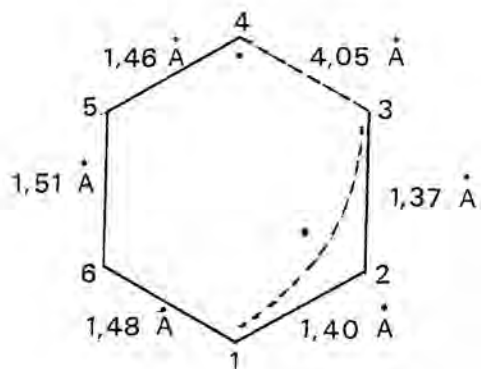
pentè-1,5-diil (1) ha estat recolzada per estudis de la transposició degenerada del vinilciclepropà.<sup>235</sup> No obstant, també es podria esperar per la isomerització del vinilciclepropà a ciclepentè transcorregués a través d'un mecanisme concertat que implicaria la inversió del grup metilè emigrant<sup>8</sup>, un tipus de procés que normalment només s'observa en sistemes altament constrenyits.

L'únic càlcul teòric sobre aquesta isomerització que ha estat publicat és un estudi MINDO/3 de Dewar i col.<sup>238</sup>. Aquests autors, emprant una funció d'interacció de configuracions que inclou la fonamental i la doblement excitada i minimitzant la norma del gradient de l'energia localitzen una estructura (figura IX.6) amb un gran caràcter birradicalari que l'atribueixen a l'estat de transició del procés "prohibit" que reté la configuració del metilè que emigra. L'energia d'activació calculada emprant aquest estat de transició, que no caracteritzen mitjançant el càlcul de la corresponent matriu de les constants de força, resulta ser 48,4 kcal/mol, amb excel·lent acord amb el valor experimental que hem indicat. Per altra banda Dewar i col.<sup>238</sup> van intentar, sense èxit, localitzar l'estat de transició corresponent a la conversió del vinilciclepropà a ciclepentè concertat que segons les regles de Woodward i Hoffmann és un procés "permes". Aquest resultat negatiu els condueix a la conclusió que si aquest camí concertat existeix, ha de tenir una energia d'activació més alta que la calculada pel camí birradicalari.



Estat de transició de Dewar i col.<sup>238</sup>

figura IX.6



Intermedi de la reacció Diels-Alder<sup>196</sup>

figura IX.7

Tot i que Dewar i col.<sup>238</sup> afirmen que l'estat de transició (figura IX.6) que troben pel mecanisme birradicalari coincideix amb el birradical intermedi que normalment el mètode MINDO/3 prediu per aquests tipus de processos, resulta sorprenent que això pugui ser cert, sobretot si tenim en compte que en l'estructura de la figura IX.6 el centre radicalari 1 està unit a un grup vinil. Seria lògic esperar que, degut a la manca d'interacció entre els carbonis 3 i 5 (situats a una distància molt gran), l'electró desaparellat de l'àtom de carboni 1 interaccionés amb el sistema  $\pi$  del doble enllaç  $C_4-C_5$  per donar un sistema radicalari al·lilic. Precisament el mètode MINDO/3 amb una funció d'ona IC 3X3 prediu un birradical intermedi d'aquest tipus (figura IX.7) per la reacció de Diels-Alder del butadiè amb l'etilè<sup>196</sup>. Sembla doncs, que a la hipersuperfície de potencial  $C_5H_8$  ha d'existir-hi un mínim corresponent al birradical 2-pentè-1,5-diil. De ser així, hom es pregunta si aquest intermedi es troba en el camí de reacció de mínima energia que connecta els mínims de l'esmentada hipersuperfície corresponents al vinilciclepropà i al ciclepentè.

A fi de poder elucidar aquestes interessants qüestions, es va decidir fer una exploració més completa de la zona de la hipersuperfície d'energia potencial  $C_5H_8$  associada a la isomerització del vinilciclepropà a ciclepentè.

### IX.2.B Resultats i discussió.

Primer es va realitzar la recerca de l'estat de transició pel procés "permès", emprant òbviament com a funció d'ona la monoconfiguracional RHF. Aquest estat de transició no es va aconseguir localitzar, significat això que o bé no existeix, o en cas d'existir ha de ser de molt alta energia. Conseqüentment, el procés "permès" és veritablement "prohibit", i és d'esperar que la reacció tingui lloc més fàcilment a través d'un mecanisme birradicalari. La darrera hipòtesi està d'acord amb els resultats de Dewar i col.<sup>238</sup>.

La investigació del camí birradicalari o "prohibit" es va fer emprant la funció d'ona BCSCF. El primer problema que es presentà en utilitzar aquesta funció d'ona va ser esbrinar quines eren les dues configuracions que calia escollir per tal de descriure correctament el camí de reacció birradicalari.

Degut al fet que en el procés d'isomerització del vinilciclepropà a ciclopentè no hi ha, en principi, cap element de simetria molecular que es conservi, no es pot construir un diagrama de correlació dels orbitals moleculars del reactiu amb el producte. Per tant, cal recórrer a un altre criteri per escollir les dues configuracions electròniques.

Considerant la reacció en el sentit del ciclopentè al vinilci-



clepropà es veu que el procés implica el trencament de l'enllaç  $C_3-C_5$  (figura IX.5). Així doncs, sembla lògic que la funció BCSCF correlacioni essencialment els dos electrons assignats a aquest enllaç de tipus  $\sigma$  i, en conseqüència, es van escollir les configuracions que es poden representar per:

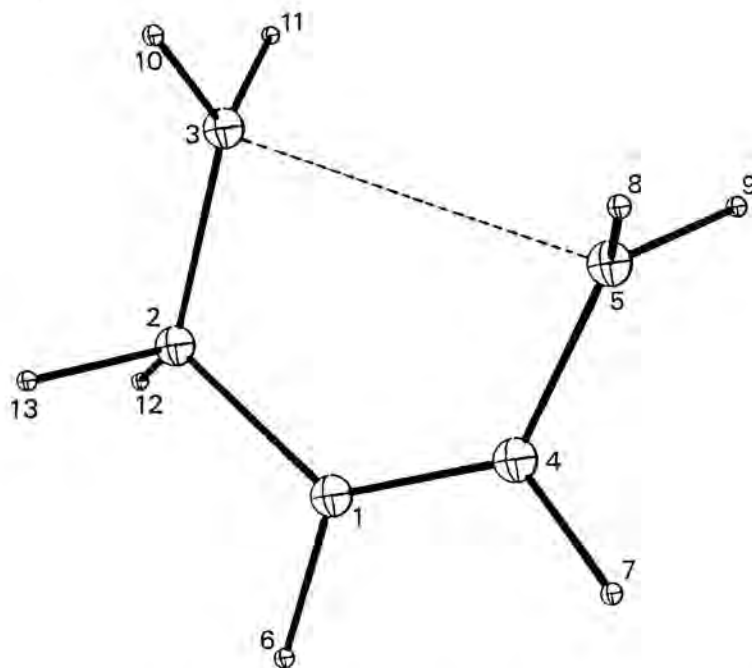
$$\phi_I = \dots \sigma^2$$

$$\phi_{II} = \dots \sigma^{*2}$$

on  $\sigma^*$  és l'enllaç  $C_3-C_5$  antienllaçant del ciclopentè.

Utilitzant el mètode de la coordenada de reacció, començant des de l'estructura del ciclopentè i prenent la distància de l'enllaç  $C_5-C_3$  com a paràmetre de coordenada de reacció, s'obtingué un punt estacionari. Aquest punt estacionari pertany al grup puntual de simetria  $C_S$ . La diagonalització de la matriu de les constants de força d'aquest punt, va donar un sol valor propi negatiu, comprovant-se així que es tractava d'un estat de transició. Es va comprovar que el vector de transició coincidia amb un mode normal de vibració de simetria  $a'$ , que corresponia a la formació o trencament de l'enllaç que es prengué com a coordenada de reacció.

A la figura IX.8 s'exposen els valors calculats dels paràme-



Estat de transició obertura ciclopentè.

Entàlpia de formació  $\Delta H_F = 68,4$  kcal/mol

Grup puntual de simetria  $C_s$

Paràmetres geomètrics moleculars:

|             |       |                |       |                   |       |
|-------------|-------|----------------|-------|-------------------|-------|
| $C_1C_4$    | 1,343 |                |       |                   |       |
| $C_5C_4$    | 1,442 | $C_1C_4C_5$    | 128,0 |                   |       |
| $C_3C_5$    | 2,918 | $C_3C_5C_4$    | 79,8  |                   |       |
| $C_2C_3$    | 1,464 | $C_2C_3C_5$    | 86,1  |                   |       |
| $H_6C_1$    | 1,110 | $H_6C_1C_4$    | 118,0 |                   |       |
| $H_7C_4$    | 1,111 | $H_7C_4C_1$    | 118,5 |                   |       |
| $H_8C_5$    | 1,099 | $H_8C_5C_4$    | 120,6 | $H_9C_5C_4C_1$    | 106,1 |
| $H_{10}C_3$ | 1,098 | $H_{10}C_3C_5$ | 104,2 | $H_{10}C_3C_5C_4$ | 121,5 |
| $H_{13}C_2$ | 1,122 | $H_{13}C_2C_1$ | 108,2 | $H_{13}C_2C_1C_4$ | 124,7 |

figura IX.8

tres geomètrics i de l'entàlpia de formació de l'estat de transició.

Atès que aquesta estructura és de simetria  $C_s$ , les configuracions electròniques de la funció BCSCF es poden escriure:

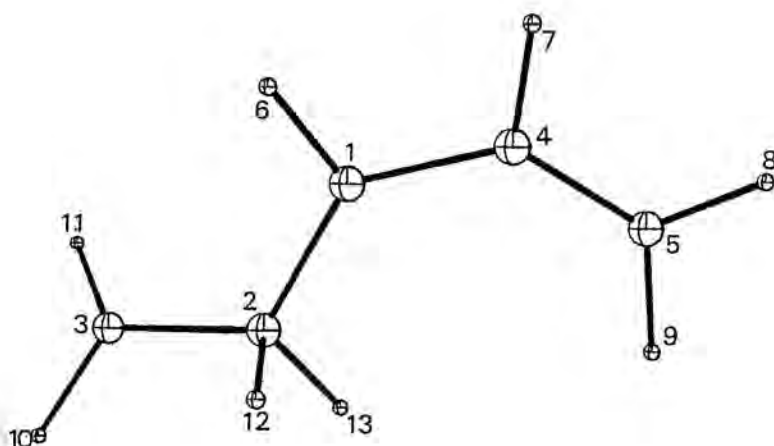
$$\phi_I = \dots (9a')^2 (4a'')^2 (10a')^2$$

$$\phi_{II} = \dots (9a')^2 (4a'')^2 (11a')^2$$

i els valors dels seus coeficients van resultar ser:  $C_I = 0,804$  i  $C_{II} = -0,595$ . Per tant, es tracta d'un estat de transició amb fort caràcter birradicalari (ca. 70,8%). A partir de l'entàlpia de formació corregida d'aquest estat de transició ( $\Delta H_F(\text{cor}) = 80,2$  kcal/mol) i l'entàlpia de formació calculada pel vinilciclepropà podem avaluar que l'entàlpia d'activació de la reacció d'isomerització tèrmica del vinilciclepropà a ciclopentè és  $\Delta H_a = 52,5$  kcal/mol. Aquest valor està en bon acord amb l'energia d'activació experimental ( $E_a = 49,8$  kcal/mol). Per altra banda, tenint en compte que el valor calculat amb el mètode MINDO/3 del ciclopentè<sup>172</sup> és  $\Delta H_F = 5,6$  kcal/mol, resulta que l'entàlpia d'activació de la isomerització del ciclopentè al vinilciclepropà és  $\Delta H_a = 74,6$  kcal/mol. Benson i Kosnik reporten una energia d'activació de 72,5 kcal/mol per aquesta reacció<sup>237</sup>. Així doncs, des del punt de vista de les entàlpies de reacció calculades, sembla

que l'estructura de la figura IX.8 correspon a l'estat de transició que determina la velocitat de la reacció d'isomerització tèrmica vinilciclepropà-ciclepentè.

Al relaxar la geometria de l'estat de transició de la figura IX.8, previament distorsionada segons la direcció del vector de transició en el sentit de trencar l'enllaç  $C_3-C_5$ , es va observar que es mantenia el pla de simetria  $\sigma_h$  i no s'aconseguia arribar a cap estructura que correspongués a un punt estacionari. Al pertorbar la geometria de l'estat de transició de forma que simultàniament que s'allargava l'enllaç  $C_3-C_5$  l'àtom  $C_3$  es feia sortir del pla  $C_1-C_4-C_5$ , el procés d'optimització va conduir al punt estacionari de la figura IX.9. Aquesta estructura es va caracteritzar, mitjançant el corresponent càlcul de la matriu de les constants de força, com a un mínim d'energia potencial. Els coeficients de les dues configuracions de la funció BCSCF van resultar ésser:  $C_I = 0,731$  i  $C_{II} = -0,683$ ; es tracta doncs d'una estructura amb un fort caràcter birradical (ca 93,3%) amb una entàlpia de formació  $\Delta H_f(\text{cor}) = 79,0$  kcal/mol. La distància d'enllaç  $C_1-C_4 = 1,360$  Å indica que l'estructura de la figura IX.9 no presenta la deslocalització al·lilica del centre radicalari  $C_5$  que hom esperaria. Així doncs, podriam dir que la geometria del intermedi calculat correspon a l'estructura de ressonància 2 del birradical 2-pentè-1,5-diil.



Entàlpia de formació  $\Delta H_f = 63,4$  kcal/mol

Grup puntual de simetria  $C_1$

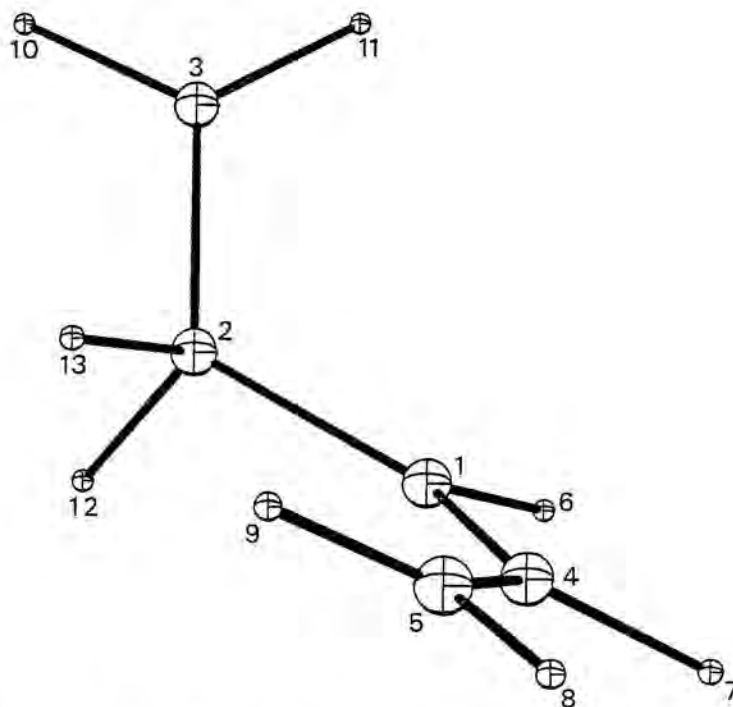
Paràmetres geomètrics moleculars:

|             |       |                |       |                         |
|-------------|-------|----------------|-------|-------------------------|
| $C_3C_2$    | 1,459 |                |       |                         |
| $C_1C_2$    | 1,486 | $C_3C_2C_1$    | 120,9 |                         |
| $C_4C_1$    | 1,360 | $C_4C_1C_2$    | 134,0 | $C_4C_1C_2C_3$ 122,9    |
| $C_5C_4$    | 1,403 | $C_5C_4C_1$    | 133,0 | $C_5C_4C_1C_2$ 358,5    |
| $H_6C_1$    | 1,112 | $H_6C_1C_2$    | 111,1 | $H_6C_1C_2C_3$ 301,5    |
| $H_7C_4$    | 1,113 | $H_7C_4C_5$    | 112,4 | $H_7C_4C_5C_1$ 180,0    |
| $H_8C_5$    | 1,096 | $H_8C_5C_4$    | 123,0 | $H_8C_5C_4C_1$ 179,7    |
| $H_9C_5$    | 1,096 | $H_9C_5C_4$    | 124,9 | $H_9C_5C_4C_1$ 0,3      |
| $H_{10}C_3$ | 1,098 | $H_{10}C_3C_2$ | 120,4 | $H_{10}C_3C_2C_1$ 168,7 |
| $H_{11}C_3$ | 1,098 | $H_{11}C_3C_2$ | 123,0 | $H_{11}C_3C_2C_1$ 15,1  |
| $H_{12}C_2$ | 1,123 | $H_{12}C_2C_1$ | 110,9 | $H_{12}C_2C_1C_3$ 234,3 |
| $H_{13}C_2$ | 1,125 | $H_{13}C_2C_1$ | 107,1 | $H_{13}C_2C_1C_3$ 124,7 |

figura IX.9

Es va intentar localitzar, sense èxit, el possible estat de transició que portés del intermedi de la figura IX.9 al vinilciclepropà. En vista d'aquest resultat inesperat, es va dur a terme un càlcul del tipus coordenada de reacció començant amb l'estructura optimitzada del vinilciclepropà,<sup>172</sup> prenent com a coordenada de reacció l'enllaç  $C_1-C_3$  de l'anell del ciclepropà, per arribar al ciclopentè. Aquest càlcul va donar un perfil d'energia potencial amb una discontinuïtat al voltant de  $C_1-C_3 = 2,60$  Å sense que es pogués localitzar cap estat de transició. L'optimització sense restriccions geomètriques de l'estructura obtinguda en la zona de la discontinuïtat conduí a un nou punt estacionari amb la geometria que es dona a la figura IX.10. El corresponent càlcul de la matriu de les constants de força va demostrar que es tractava d'un nou mínim de la superfície de potencial. Els valors dels coeficients de les dues configuracions de la funció BCSCF de l'estructura de la figura IX.10 són:  $C_I = 0,711$  i  $C_{II} = -0,704$  (99,1% de caràcter birradical) i l'entalpia de formació corregida  $\Delta H_f(\text{cor}) = 77,9$  kcal/mol. Segons es pot veure a la figura IX.10, la distància d'enllaç  $C_4-C_5$  (1,338 Å) correspon a un doble enllaç no conjugat amb el centre radicalari de l'àtom  $C_3$ . Així doncs, aquesta estructura es pot considerar que es tracta de l'estructura de ressonància 3 del birradical 2-pentè-1,5-diil.

Els resultats obtinguts pel birradical 2-pentè-1,5-diil clara-



Entàlpia de formació  $\Delta H_f = 61,3$  kcal/mol

Grup puntual de simetria  $C_1$

Paràmetres geomètrics moleculars:

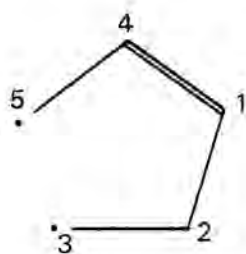
|             |       |                |       |                          |
|-------------|-------|----------------|-------|--------------------------|
| $C_2C_3$    | 1,460 |                |       |                          |
| $C_1C_2$    | 1,477 | $C_1C_2C_3$    | 120,8 |                          |
| $C_4C_1$    | 1,434 | $C_4C_1C_2$    | 132,1 | $C_4C_1C_2C_3$ -152,4    |
| $C_5C_4$    | 1,338 | $C_5C_4C_1$    | 133,1 | $C_5C_4C_1C_2$ 2,9       |
| $H_6C_1$    | 1,108 | $H_6C_1C_2$    | 113,9 | $H_6C_1C_2C_3$ 32,2      |
| $H_7C_4$    | 1,113 | $H_7C_4C_5$    | 114,8 | $H_7C_4C_5H_8$ 0,0       |
| $H_8C_5$    | 1,099 | $H_8C_5C_4$    | 123,9 | $H_8C_5C_4C_1$ 179,6     |
| $H_9C_5$    | 1,099 | $H_9C_5C_4$    | 125,7 | $H_9C_5C_4C_1$ -0,3      |
| $H_{10}C_3$ | 1,098 | $H_{10}C_3C_2$ | 120,4 | $H_{10}C_3C_2C_1$ -169,6 |
| $H_{11}C_3$ | 1,098 | $H_{11}C_3C_2$ | 122,1 | $H_{11}C_3C_2C_1$ 39,4   |
| $H_{12}C_2$ | 1,125 | $H_{12}C_2C_1$ | 107,1 | $H_{12}C_2C_1C_3$ -124,2 |
| $H_{13}C_2$ | 1,125 | $H_{13}C_2C_1$ | 110,4 | $H_{13}C_2C_1C_3$ 125,8  |

figura IX.10

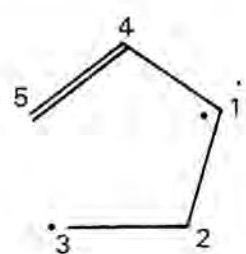
ment indiquen que la funció d'ona BCSCF no descriu correctament l'estructura electrònica d'aquest birradical. Si considerem el fragment  $C_1-C_4-C_5$  del birradical 1, hom pot veure que les estructures 2 i 3 corresponen a les dues geometries d'equilibri que el mètode MINDO/3 prediu pel radical al.lil amb una RHF capes obertes (ROHF).<sup>239</sup> Per il·lustrar aquest punt, a la figura IX.11 es donen els paràmetres geomètrics calculats amb el mètode MINDO/3 (ROHF) per una de les dues geometries d'equilibri (mínims) del radical al.lil. Com es ben conegut, les funcions d'ona del tipus ROHF de molts radicals conjugats presenten el problema anomenat de la "inestabilitat de doblet".<sup>240</sup> En el cas radical al.lil, degut a l'inestabilitat de doblet el càlcul ROHF tendeix a localitzar l'electrò desaparellat en un extrem de la molècula i el doble enllaç en l'altra. Aquesta localització espúrea compensa la inadequància de la funció monoconfiguracional per a correlacionar els dos electrons  $\pi$  de diferent spin. Encara que el problema de la inestabilitat de doblet ha estat normalment reportat a la literatura per radicals de tres centres amb tres electrons  $\pi$ <sup>198</sup>, cal assenyalar que problemes semblants han estat reportats per estats triplet.<sup>199</sup>

Tenint en compte que en el cas del radical al.lil quan s'empra una funció d'ona MCSCF que inclou totes les configuracions possibles, dins de l'espai  $\pi$ , generades amb tres orbitals i tres

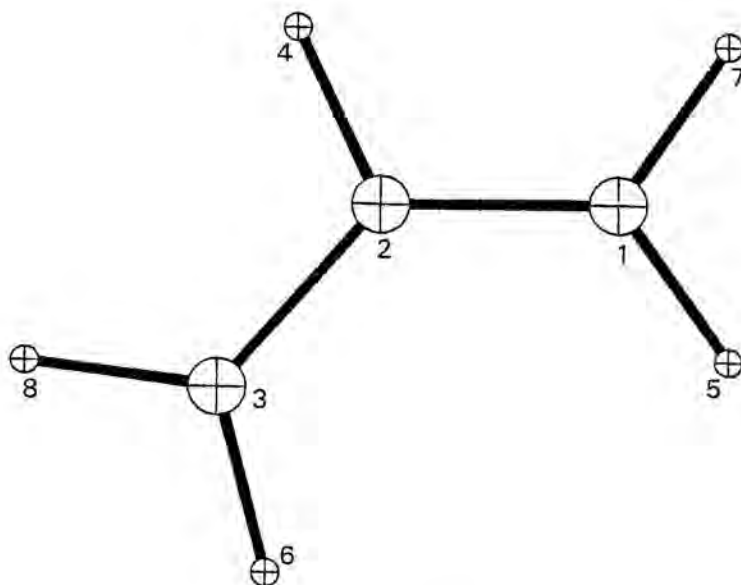




2



3



Radical al.111.

Entàlpia de formació  $\Delta H_f = 43,1$  kcal/mol

Grup puntual de simetria  $C_S$

Paràmetres geomètrics moleculars:

|          |       |             |       |
|----------|-------|-------------|-------|
| $C_1C_2$ | 1,341 | $C_3C_2C_1$ | 130,7 |
| $C_2C_3$ | 1,410 | $H_4C_2C_1$ | 115,9 |
| $H_4C_2$ | 1,112 | $H_5C_1C_2$ | 125,1 |
| $H_5C_1$ | 1,099 | $H_6C_3C_2$ | 124,2 |
| $H_6C_3$ | 1,096 | $H_7C_1C_2$ | 124,3 |
| $H_7C_1$ | 1,099 | $H_8C_3C_2$ | 123,3 |
| $H_8C_3$ | 1,096 |             |       |

figura IX.11

electrons, s'obté una estructura d'equilibri de simetria  $C_{2V}^{239}$ , és molt probable que una funció d'ona MCSCF d'aquest tipus permetés localitzar una estructura d'equilibri pel birradical 2-pentè-1,5-diil en que un dels dos electrons desaparellats estigui deslocalitzat de forma semblant sobre els carbonis  $C_1$  i  $C_5$ . Malauradament, el formulisme PEMCSCF (secció III.1.C), en que es basa la funció d'ona BCSCF, no permet incloure configuracions electròniques monoexcitades respecte a la configuració fonamental. Atès que aquestes configuracions monoexcitades són essencials per eliminar la inestabilitat de doblet<sup>239</sup> no ha estat possible realitzar un càlcul MCSCF que pogués aclarir definitivament l'estructura del birradical 2-pentè-1,5-diil. Es d'esperar que aquest mínim de la superfície de potencial  $C_5H_8$  es pugui connectar amb el ciclopentè i el vinilciclepropà a través d'un camí de reacció continu que implicarà el pas per dos estats de transició. Tot i que la isomerització del ciclopentè a vinilciclepropà és un procés endotèrmic (ca.  $\Delta H_T = 22,1$  kcal/mol), si es té en compte que les reaccions que transcorren a través d'un intermedi birradical són del tipus anti-Hammond<sup>201</sup> és d'esperar que l'estat de transició que separi el ciclopentè del vertader birradical intermedi 1 serà el que determinarà la velocitat de la reacció. A més és raonable pensar que l'energia i estructura d'aquest estat de transició siguin pròximes a les de la figura IX.8.

Una conclusió important d'aquest estudi, referent a les limitacions del formulisme BCSCF per a calcular camins de reacció birradicalaris, es que la funció d'ona BCSCF, com era d'esperar, només permet correlacionar dos electrons. En conseqüència, quan una molècula birradicalària tingui un parell d'electrons  $\pi$  que pot interaccionar conjugativament amb un dels dos electrons feblement acoplats (els que confereixen el caràcter birradical), és imprescindible incloure a la funció d'ona MCSCF, a més de les dues configuracions electròniques usuals del formulisme BCSCF, configuracions mono i diexcitades que correlacionin entre si els tres electrons en qüestió.

"Moltes coses anhela el meu cor, Senyor, en aquesta pobresa de la meva vida, impolsat per les paraules de la vostra santa Escripura. I per això generalment la manca de la intel·ligència humana és abundant en paraules."

St. Agustí, Confessions

## CONCLUSIONS.

A la present Tesi hi ha dos tipus de conclusions:

### A) Metodològiques:

1) En el cas de sistemes poliatòmics, s'ha comprovat que en el marc de l'aproximació ZDO, el càlcul dels orbitals moleculars autocoherents que minimitzen l'expressió general de l'energia electrònica associada a una funció d'ona mono o multiconfiguracional, del tipus excitacions aparellades, és molt més eficient des del punt de vista del temps de càlcul quan el mètode de les rotacions de Jacobi s'aplica de forma que en comptes de calcular la transformació de les integrals moleculars es calcula directament la transformació de les matrius densitat.

2) Amb el mètode de les rotacions de Jacobi, sempre s'obté la convergència del procés iteratiu autocoherent, essent aquesta una gran avantatge en front del mètode de l'Operador d'Acoblament Generalitzat.

3) En general pels estats singlet fonamental i doblet, el mètode de l'Operador d'Acoblament Generalitzat és més eficient, des del

punt de vista de temps de càlcul, que el de les rotacions de Jacobi. Pels estats triplet, l'eficiència és pràcticament igual i per estats singlet monoexcitats i funcions singlet biconfiguracionals el mètode de les rotacions de Jacobi és molt eficient.

4) Les derivades primeres analítiques de l'energia total respecte els paràmetres geomètrics moleculars, permeten que els algorismes d'optimització siguin més eficients que quan utilitzen derivades primeres calculades per diferències finites.

5) Per una mateixa molècula en diferents estats electrònics amb un nombre diferent de capes, pràcticament no hi ha cap diferència en el temps de càlcul de les corresponents derivades primeres analítiques de l'energia respecte els paràmetres geomètrics moleculars.

6) S'ha deduït, però no programat l'expressió de les derivades segones analítiques de l'energia respecte els paràmetres geomètrics moleculars. Degut a la complexitat de les expressions obtingudes, per optimitzar geometries moleculars, es recomanen mètodes que no emprin el Hessià analític, sinó un Hessià aproximat, tal com ho fan els mètodes de mètrica variable.

7) El càlcul de les derivades segones de l'energia respecte els paràmetres geomètrics moleculars, mitjançant l'ús de tècniques pertorbacionals, sol es pot aplicar a l'estat fonamental de cada multiplicitat, mai a estats excitats, encara que aquests pertanyin a grups puntuals de simetria diferent a l'estat fonamental.

8) Degut a que en el mètode MINDO/3 els seus paràmetres tenen en compte l'energia de correlació electrònica, l'ús d'una funció d'ona biconfiguracional autocoherent obliga a utilitzar un algorisme per corregir l'excés d'energia de correlació electrònica.

B) Sobre les reaccions pericícliques:

1) L'addició del metilè singlet fonamental a l'etè per donar ciclepropà, transcorre de forma concertada i asincrònica. L'apropament té lloc de forma anti. L'acostament amb simetria  $C_{2v}$  no correspon a un veritable camí de reacció.

2) El trimetilè singlet no és cap intermedi de la reacció d'addició del metilè singlet fonamental a l'etè per donar ciclepropà. No s'ha trobat cap mínim energètic que correspongui a les conformacions EE, FF i EF del trimetilè a l'estat singlet fonamental.



3) La reacció de dimerització de l'etilè per donar ciclebutà, pot transcorre segons dos tipus d'apropament, el gauche, i el trans, essent aquest últim el més favorable energèticament.

4) El punt d'energia més alta del camí de reacció calculat per l'acostament coplanar [ $2_s+2_s$ ] de dos etilens, no és un estat de transició, per altre banda, i no s'ha localitzat cap punt estacionari que correspongui a l'estat de transició per l'aproximació supra-antara.

5) S'han localitzat els conformers gauche i trans del tetrametilè, com a intermedis de la reacció de dimerització de l'etilè per donar ciclebutà.

6) No s'ha trobat un veritable camí de reacció per l'obertura disrotatòria del ciclebutè a l'estat fonamental. Sembla ser que l'única manera de connectar el ciclebutè amb el cis-1,3 butadiè es a través del camí conrotatori.

7) La reacció d'isomerització del bicicle[2.1.0]pent-2-è a 1,3 ciclepentadiè, tot i que és prohibida per la simetria orbital, presenta una baixa entàlpia d'activació, i no passa per cap

intermedi birradicalari.

8) La termòlisi del bicicle[1.1.0]butà a trans-1,3 butadiè és a través d'un mecanisme no concertat en dues etapes.

9) No s'ha trobat cap camí de reacció concertat per l'addició 1,4 del metilè singlet fonamental al s-cis-1,3 butadiè per donar ciclopentè.

10) L'addició 1,2 del metilè singlet fonamental al s-cis-1,3 butadiè per donar vinilciclepropà, és una reacció que té lloc en una sola etapa, és a dir concertada.

11) No ha estat possible estudiar completament la reacció sigma-tròpica de transformació del vinilciclepropà a ciclopentè, degut a que la funció d'ona del tipus biconfiguracional de camp auto-coherent emprada en aquesta Tesi, presentava en algunes zones de la hipersuperfície d'energia potencial inestabilitat de doblet.

## APENDIX (A.1).

En aquest apèndix s'exposen els termes  $\{E_i\}$  del polinomi de l'equació (III.1.67), en els diferents nivells d'aproximació ZDO. Durant tot l'apèndix els valors de  $\{a_{\mu r}\}$  i  $\{b_{\mu r}\}$ ,  $\{(P_X)_{\mu r}\}$  i  $\{(P_Y)_{\mu r}\}$ ,  $\{(A_Z)_{\mu r}\}$  i  $\{(B_Z)_{\mu r}\}$ ,  $\{\alpha_C\}$  i  $\{\beta_C\}$ , són els definits per les equacions (III.1.77), (III.1.79), (III.1.80) i (III.1.83) respectivament. Els orbitals atòmics  $\mu$  i  $r$  pertanyen a l'àtom M i  $\lambda$  i  $\sigma$  a l'àtom N, on  $M \neq N$ .

- Aproximació CNDO.

Expressió de l'energia PEMSCF, equació (III.1.69), segons aquesta aproximació:

$$E_{\text{CNDO}} = \sum_X (\sum_{\mu}^M \omega_X (P_X)_{\mu\mu} h_{\mu\mu} + \sum_{\mu}^M \sum_{\lambda}^N \omega_X (P_X)_{\mu\lambda} \beta_{\mu\lambda} + \sum_{\mu r}^M ((P_X)_{\mu\mu} (A_X)_{rr} - (P_X)_{\mu r} (B_X)_{\mu r}) \gamma_{MM} + \sum_{\mu}^M \sum_{\lambda}^N ((P_X)_{\mu\mu} (A_X)_{\lambda\lambda} - (P_X)_{\mu\lambda} (B_X)_{\mu\lambda}) \gamma_{MN}) \quad (\text{A.1})$$

Expressió dels coeficients  $E_i$ :

$$E_4 = \sum_{\mu r}^M [(a_{\mu\mu} a_{rr} - b_{\mu\mu} b_{rr}) (\alpha_X - \alpha_Y) - (a_{\mu r} a_{r\mu} - b_{\mu r} b_{r\mu}) (\beta_X - \beta_Y)] \gamma_{MM} + \sum_{\mu}^M \sum_{\lambda}^N [(a_{\mu\mu} a_{\lambda\lambda} - b_{\mu\mu} b_{\lambda\lambda}) (\alpha_X - \alpha_Y) - (a_{\mu\lambda} a_{\lambda\mu} - b_{\mu\lambda} b_{\lambda\mu}) (\beta_X - \beta_Y)] \gamma_{MN}$$

$$E_3 = \sum_{\mu r}^M [(b_{\mu\mu} a_{rr} + a_{rr} b_{\mu\mu}) (\alpha_X - \alpha_Y) - (a_{\mu r} b_{r\mu} + a_{r\mu} b_{\mu r}) (\beta_X - \beta_Y)] \gamma_{MM} + \sum_{\mu}^M \sum_{\lambda}^N [(b_{\mu\mu} a_{\lambda\lambda} + a_{\lambda\lambda} b_{\mu\mu}) (\alpha_X - \alpha_Y) - (a_{\mu\lambda} b_{\lambda\mu} + a_{\lambda\mu} b_{\mu\lambda}) (\beta_X - \beta_Y)] \gamma_{MN}$$

$$E_2 = \sum_{\mu}^M (\omega_X - \omega_Y) a_{\mu\mu} h_{\mu\mu} + \sum_{\mu}^M \sum_{\lambda}^N (\omega_X - \omega_Y) a_{\mu\lambda} \beta_{\mu\lambda} + \sum_{\mu r}^M [(a_{\mu\mu} \sum_C (P^0_C)_{\mu\mu} \alpha_C +$$

$$\begin{aligned}
& a_{\mu\mu}((A^0_X)_{rr} - (A^0_Y)_{rr}) + b_{\mu\mu} b_{rr}(\alpha_X - \alpha_Y) - (a_{\mu r} \Sigma_C(P^0_C)_{\mu r} \beta_C + a_{\mu r}((B^0_X)_{\mu r} - \\
& (B^0_Y)_{\mu r}) + b_{\mu r} b_{\mu r}(\beta_X - \beta_Y)) | \gamma_{MM} + \Sigma^M_{\mu} \Sigma^N_{\lambda} [(a_{\lambda\lambda} \Sigma_C(P^0_C)_{\mu\mu} \alpha_C + a_{\mu\mu}((A^0_X)_{\lambda\lambda} - \\
& (A^0_Y)_{\lambda\lambda}) + b_{\mu\mu} b_{\lambda\lambda}(\alpha_X - \alpha_Y)] - (a_{\mu\lambda} \Sigma_C(P^0_C)_{\mu\lambda} \beta_C + a_{\mu\lambda}((B^0_X)_{\mu\lambda} - (B^0_Y)_{\mu\lambda}) + \\
& b_{\mu\lambda} b_{\mu\lambda}(\beta_X - \beta_Y)) | \gamma_{MN}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
E_1 = & \Sigma^M_{\mu} (\omega_X - \omega_Y) b_{\mu\mu} h_{\mu\mu} + \Sigma^M_{\mu} \Sigma^N_{\lambda} (\omega_X - \omega_Y) b_{\mu\lambda} \beta_{\mu\lambda} + \Sigma^M_{\mu r} [(b_{rr} \Sigma_C(P^0_C)_{\mu\mu} \alpha_C + \\
& b_{\mu\mu}((A^0_X)_{rr} - (A^0_Y)_{rr})) - (b_{\mu r} \Sigma_C(P^0_C)_{\mu r} \beta_C + b_{\mu r}((B^0_X)_{\mu r} - (B^0_Y)_{\mu r})) | \gamma_{MM} + \\
& \Sigma^M_{\mu} \Sigma^N_{\lambda} [(b_{\lambda\lambda} \Sigma_C(P^0_C)_{\mu\mu} \alpha_C + b_{\mu\mu}((A^0_X)_{\lambda\lambda} - (A^0_Y)_{\lambda\lambda})) - (b_{\mu\lambda} \Sigma_C(P^0_C)_{\mu\lambda} \beta_C + \\
& b_{\mu\lambda}((B^0_X)_{\mu\lambda} - (B^0_Y)_{\mu\lambda})) | \gamma_{MN}
\end{aligned}$$

(A.II)

- Aproximació INDO.

Expressió de l'energia PEMCSCF, equació (III.1.69), segons aquesta aproximació:

$$\begin{aligned}
E_{\text{INDO}} = & \Sigma_X (\Sigma^M_{\mu} \omega_X(P_X)_{\mu\mu} h_{\mu\mu} + \Sigma^M_{\mu} \Sigma^N_{\lambda} \omega_X(P_X)_{\mu\lambda} \beta_{\mu\lambda} + \Sigma^M_{\mu r} (P_X)_{\mu\mu} [(A_X)_{rr} \cdot \\
& (\mu\mu | rr) - (B_X)_{rr}]) (\mu r | \mu r) + \Sigma^M_{\mu r} \mu_{\neq r} (P_X)_{\mu r} [(2(A_X)_{\mu r} - (B_X)_{\mu r}) (\mu r | \mu r) - \\
& (B_X)_{\mu r} (\mu\mu | rr)] + \Sigma^M_{\mu} \Sigma^N_{\lambda} [(P_X)_{\mu\mu} (A_X)_{\lambda\lambda} - (P_X)_{\mu\lambda} (B_X)_{\mu\lambda}] \gamma_{MN} \quad (\text{A.III})
\end{aligned}$$

Expressió dels coeficients  $E_i$ :

$$\begin{aligned}
E_4 = & \Sigma^M_{\mu r} [(a_{\mu\mu} a_{rr} - b_{\mu\mu} b_{rr})(\alpha_X - \alpha_Y) (\mu\mu | rr) - (a_{\mu\mu} a_{rr} - b_{\mu\mu} b_{rr})(\beta_X - \beta_Y) \cdot \\
& (\mu r | \mu r)] + \Sigma^M_{\mu r} \mu_{\neq r} (a_{\mu r} a_{\mu r} - b_{\mu r} b_{\mu r}) [(2(\alpha_X - \alpha_Y) - (\beta_X - \beta_Y)) (\mu r | \mu r) - \\
& (\beta_X - \beta_Y) (\mu\mu | rr)] + \Sigma^M_{\mu} \Sigma^N_{\lambda} [(a_{\mu\mu} a_{\lambda\lambda} - b_{\mu\mu} b_{\lambda\lambda})(\alpha_X - \alpha_Y) - (a_{\mu\lambda} a_{\mu\lambda} - b_{\mu\lambda} b_{\mu\lambda}) \cdot \\
& (\beta_X - \beta_Y)] \gamma_{MN}
\end{aligned}$$

$$E_3 = \sum_{\mu\nu}^M [(b_{\mu\mu} a_{\nu\nu} + a_{\mu\mu} b_{\nu\nu}) (\alpha_X - \alpha_Y) (\mu\mu | \nu\nu) - (b_{\mu\mu} a_{\nu\nu} + a_{\mu\mu} b_{\nu\nu}) (\beta_X - \beta_Y) \cdot (\mu\nu | \mu\nu)] + \sum_{\mu\nu}^M (a_{\mu\nu} b_{\mu\nu} + a_{\mu\nu} b_{\mu\nu}) ((2(\alpha_X - \alpha_Y) - (\beta_X - \beta_Y)) (\mu\nu | \mu\nu) - (\beta_X - \beta_Y) (\mu\mu | \nu\nu)) + \sum_{\mu\lambda}^M \sum_{\nu\lambda}^N [(b_{\mu\mu} a_{\lambda\lambda} + a_{\lambda\lambda} b_{\mu\mu}) (\alpha_X - \alpha_Y) - (a_{\mu\lambda} b_{\mu\lambda} + a_{\mu\lambda} b_{\mu\lambda}) \cdot (\beta_X - \beta_Y)] \gamma_{MN}$$

$$E_2 = \sum_{\mu}^M (\omega_X - \omega_Y) a_{\mu\mu} h_{\mu\mu} + \sum_{\mu}^M \sum_{\lambda}^N (\omega_X - \omega_Y) a_{\mu\lambda} \beta_{\mu\lambda} + \sum_{\mu\nu}^M [(a_{\mu\mu} ((A^0_X)_{\nu\nu} - (A^0_Y)_{\nu\nu}) + b_{\mu\mu} b_{\nu\nu} (\alpha_X - \alpha_Y) + a_{\nu\nu} \Sigma_C(P^0_C)_{\mu\mu} \alpha_C) (\mu\mu | \nu\nu) - (a_{\mu\mu} ((B^0_X)_{\nu\nu} - (B^0_Y)_{\nu\nu}) + b_{\mu\mu} b_{\nu\nu} (\beta_X - \beta_Y) + a_{\nu\nu} \Sigma_C(P^0_C)_{\mu\nu} \beta_C) (\mu\nu | \mu\nu)] + \sum_{\mu\nu}^M \mu \neq \nu [(a_{\mu\nu} \cdot (2\Sigma_C(P^0_C)_{\mu\nu} \alpha_C - \Sigma_C(P^0_C)_{\mu\nu} \beta_C) + b_{\mu\nu} b_{\mu\nu} (2(\alpha_X - \alpha_Y) - (\beta_X - \beta_Y)) + a_{\mu\nu} \cdot (2((A^0_X)_{\mu\nu} - (A^0_Y)_{\mu\nu}) - ((B^0_X)_{\mu\nu} - (B^0_Y)_{\mu\nu})) (\mu\nu | \mu\nu) - (a_{\mu\nu} \Sigma_C(P^0_C)_{\mu\nu} \cdot \beta_C + b_{\mu\nu} b_{\mu\nu} (\beta_X - \beta_Y) + a_{\mu\nu} ((B^0_X)_{\mu\nu} - (B^0_Y)_{\mu\nu})) (\mu\mu | \nu\nu)] + \sum_{\nu\lambda}^M \sum_{\nu\lambda}^N [(a_{\lambda\lambda} \cdot \Sigma_C(P^0_C)_{\mu\mu} \alpha_C + a_{\mu\mu} ((A^0_X)_{\lambda\lambda} - (A^0_Y)_{\lambda\lambda}) + b_{\mu\mu} b_{\lambda\lambda} (\alpha_X - \alpha_Y) - (a_{\mu\lambda} \Sigma_C(P^0_C)_{\mu\lambda} \cdot \beta_C + a_{\mu\lambda} ((B^0_X)_{\mu\lambda} - (B^0_Y)_{\mu\lambda}) + b_{\mu\lambda} b_{\mu\lambda} (\beta_X - \beta_Y))] \gamma_{MN}$$

$$E_1 = \sum_{\mu}^M (\omega_X - \omega_Y) b_{\mu\mu} h_{\mu\mu} + \sum_{\mu}^M \sum_{\lambda}^N (\omega_X - \omega_Y) b_{\mu\lambda} \beta_{\mu\lambda} + \sum_{\mu\nu}^M [(b_{\nu\nu} \Sigma_C(P^0_C)_{\mu\mu} \alpha_C + b_{\mu\mu} ((A^0_X)_{\nu\nu} - (A^0_Y)_{\nu\nu})) (\mu\mu | \nu\nu) - (b_{\nu\nu} \Sigma_C(P^0_C)_{\mu\mu} \beta_C + b_{\mu\mu} ((B^0_X)_{\nu\nu} - (B^0_Y)_{\nu\nu})) (\mu\nu | \mu\nu)] + \sum_{\mu\nu}^M \mu \neq \nu [(b_{\mu\nu} (2\Sigma_C(P^0_C)_{\mu\nu} \alpha_C - \Sigma_C(P^0_C)_{\mu\nu} \beta_C) + b_{\mu\nu} (2((A^0_X)_{\mu\nu} - (A^0_Y)_{\mu\nu}) - ((B^0_X)_{\mu\nu} - (B^0_Y)_{\mu\nu})) (\mu\nu | \mu\nu) - (b_{\mu\nu} \Sigma_C(P^0_C)_{\mu\nu} \cdot \beta_C + b_{\mu\nu} ((B^0_X)_{\mu\nu} - (B^0_Y)_{\mu\nu})) (\mu\mu | \nu\nu)] + \sum_{\mu\lambda}^M \sum_{\nu\lambda}^N [(b_{\lambda\lambda} \Sigma_C(P^0_C)_{\mu\mu} \alpha_C + b_{\mu\mu} \cdot ((A^0_X)_{\lambda\lambda} - (A^0_Y)_{\lambda\lambda})) - (b_{\mu\lambda} \Sigma_C(P^0_C)_{\mu\lambda} \beta_C + b_{\mu\lambda} ((B^0_X)_{\mu\lambda} - (B^0_Y)_{\mu\lambda}))] \gamma_{MN}$$

(A.IV)

- Aproximació NDDO.

Expressió de l'energia PEMCSCF, equació (III.1.69), segons

aquesta aproximació:

$$E_{\text{NDDO}} = \sum_X (\sum_{\mu\nu}^M \omega_X(P_X)_{\mu\nu} h_{\mu\nu} + \sum_{\mu}^M \sum_{\lambda}^N \omega_X(P_X)_{\mu\lambda} \beta_{\mu\lambda} + \sum_{\mu\nu}^M (P_X)_{\mu\mu} [(A_X)_{\nu\nu} \cdot (\mu\mu|\nu\nu) - (B_X)_{\nu\nu} (\mu\nu|\mu\nu)]) + \sum_{\mu\nu}^M \mu_{\neq\nu} (P_X)_{\mu\nu} [(2(A_X)_{\mu\nu} - (B_X)_{\mu\nu}) (\mu\nu|\mu\nu) - (B_X)_{\mu\nu} (\mu\mu|\nu\nu)] + \sum_{\mu\nu}^M \sum_{\lambda\sigma}^N [(P_X)_{\mu\nu} (A_X)_{\lambda\sigma} - (P_X)_{\mu\lambda} (B_X)_{\nu\sigma}] (\mu\nu|\lambda\sigma) \quad (\text{A.V})$$

Expressió dels coeficients  $E_i$ :

$$E_4 = \sum_{\mu\nu}^M [(a_{\mu\mu} a_{\nu\nu} - b_{\mu\mu} b_{\nu\nu}) (\alpha_X - \alpha_Y) (\mu\mu|\nu\nu) - (a_{\mu\mu} a_{\nu\nu} - b_{\mu\mu} b_{\nu\nu}) (\beta_X - \beta_Y) \cdot (\mu\nu|\mu\nu)] + \sum_{\mu\nu}^M \mu_{\neq\nu} (a_{\mu\nu} a_{\mu\nu} - b_{\mu\nu} b_{\mu\nu}) [(2(\alpha_X - \alpha_Y) - (\beta_X - \beta_Y)) (\mu\nu|\mu\nu) - (\beta_X - \beta_Y) (\mu\mu|\nu\nu)] + \sum_{\mu\nu}^M \sum_{\lambda\sigma}^N [(a_{\mu\nu} a_{\lambda\sigma} - b_{\mu\nu} b_{\lambda\sigma}) (\alpha_X - \alpha_Y) - (a_{\mu\lambda} a_{\nu\sigma} - b_{\mu\lambda} b_{\nu\sigma}) \cdot (\beta_X - \beta_Y)] (\mu\nu|\lambda\sigma)$$

$$E_3 = \sum_{\mu\nu}^M [(b_{\mu\mu} a_{\nu\nu} + a_{\mu\mu} b_{\nu\nu}) (\alpha_X - \alpha_Y) (\mu\mu|\nu\nu) - (b_{\mu\mu} a_{\nu\nu} + a_{\mu\mu} b_{\nu\nu}) (\beta_X - \beta_Y) \cdot (\mu\nu|\mu\nu)] + \sum_{\mu\nu}^M \mu_{\neq\nu} (a_{\mu\nu} b_{\mu\nu} + a_{\mu\nu} b_{\mu\nu}) [(2(\alpha_X - \alpha_Y) - (\beta_X - \beta_Y)) (\mu\nu|\mu\nu) - (\beta_X - \beta_Y) (\mu\nu|\mu\nu)] + \sum_{\mu\nu}^M \sum_{\lambda\sigma}^N [(b_{\mu\nu} a_{\lambda\sigma} + a_{\mu\nu} b_{\lambda\sigma}) (\alpha_X - \alpha_Y) - (a_{\mu\lambda} b_{\nu\sigma} + b_{\mu\lambda} a_{\nu\sigma}) \cdot (\beta_X - \beta_Y)] (\mu\nu|\lambda\sigma)$$

$$E_2 = \sum_{\mu\nu}^M (\omega_X - \omega_Y) a_{\mu\nu} h_{\mu\nu} + \sum_{\mu}^M \sum_{\lambda}^N (\omega_X - \omega_Y) a_{\mu\lambda} \beta_{\mu\lambda} + \sum_{\mu\nu}^M [(a_{\mu\mu} ((A^0_X)_{\nu\nu} - (A^0_Y)_{\nu\nu}) + b_{\mu\mu} b_{\nu\nu} (\alpha_X - \alpha_Y) + a_{\nu\nu} \Sigma_C(P^0_C)_{\mu\mu} \alpha_C) (\mu\mu|\nu\nu) - (a_{\mu\mu} ((B^0_X)_{\nu\nu} - (B^0_Y)_{\nu\nu}) + b_{\mu\mu} b_{\nu\nu} (\beta_X - \beta_Y) + a_{\nu\nu} \Sigma_C(P^0_C)_{\mu\mu} \beta_C) (\mu\nu|\mu\nu)] + \sum_{\mu\nu}^M \mu_{\neq\nu} [(a_{\mu\nu} \cdot (2\Sigma_C(P^0_C)_{\mu\nu} \alpha_C - \Sigma_C(P^0_C)_{\mu\nu} \beta_C) + b_{\mu\nu} b_{\mu\nu} (2(\alpha_X - \alpha_Y) - (\beta_X - \beta_Y)) + a_{\mu\nu} \cdot (2((A^0_X)_{\mu\nu} - (A^0_Y)_{\mu\nu}) - ((B^0_X)_{\mu\nu} - (B^0_Y)_{\mu\nu})) (\mu\nu|\mu\nu) - (a_{\mu\nu} \Sigma_C(P^0_C)_{\mu\nu} \beta_C + b_{\mu\nu} b_{\mu\nu} (\beta_X - \beta_Y) + a_{\mu\nu} ((B^0_X)_{\mu\nu} - (B^0_Y)_{\mu\nu})) (\mu\nu|\mu\nu)] + \sum_{\mu\nu}^M \sum_{\lambda\sigma}^N ((a_{\lambda\sigma} \cdot$$

$$\Sigma_C(P^0_C)_{\mu\nu} \alpha_C + b_{\mu\nu} b_{\lambda\sigma} (\alpha_X - \alpha_Y) + a_{\mu\nu} ((A^0_X)_{\lambda\sigma} - (A^0_Y)_{\lambda\sigma}) - (a_{\nu\sigma} \Sigma_C(P^0_C)_{\mu\lambda} \beta_C + b_{\mu\lambda} b_{\nu\sigma} (\beta_X - \beta_Y) + a_{\mu\lambda} ((B^0_X)_{\nu\sigma} - (B^0_Y)_{\nu\sigma})) (\mu\nu | \lambda\sigma)$$

$$E_1 = \Sigma^M_{\mu\nu} (\omega_X - \omega_Y) b_{\mu\nu} h_{\mu\nu} + \Sigma^M_{\mu} \Sigma^N_{\lambda} (\omega_X - \omega_Y) b_{\mu\lambda} \beta_{\mu\lambda} + \Sigma^M_{\mu\nu} [(b_{\nu\nu} \Sigma_C(P^0_C)_{\mu\mu} \alpha_C + b_{\mu\mu} ((A^0_X)_{\nu\nu} - (A^0_Y)_{\nu\nu})) (\mu\mu | \nu\nu) - (b_{\nu\nu} \Sigma_C(P^0_C)_{\mu\mu} \beta_C + b_{\mu\mu} ((B^0_X)_{\nu\nu} - (B^0_Y)_{\nu\nu})) (\mu\nu | \mu\nu)] + \Sigma^M_{\mu\nu} \mu \neq \nu [(b_{\mu\nu} (2\Sigma_C(P^0_C)_{\mu\nu} \alpha_C - \Sigma_C(P^0_C)_{\mu\nu} \beta_C) + b_{\mu\nu} \cdot (2((A^0_X)_{\mu\nu} - (A^0_Y)_{\mu\nu}) - ((B^0_X)_{\mu\nu} - (B^0_Y)_{\mu\nu}))) (\mu\nu | \mu\nu) - (b_{\mu\nu} \Sigma_C(P^0_C)_{\mu\nu} \beta_C + b_{\mu\nu} ((B^0_X)_{\mu\nu} - (B^0_Y)_{\mu\nu})) (\mu\mu | \nu\nu)] + \Sigma^M_{\mu\nu} \Sigma^N_{\lambda\sigma} ((b_{\lambda\sigma} \Sigma_C(P^0_C)_{\mu\nu} \alpha_C + b_{\mu\nu} \cdot ((A^0_X)_{\lambda\sigma} - (A^0_Y)_{\lambda\sigma})) - (b_{\nu\sigma} \Sigma_C(P^0_C)_{\mu\lambda} \beta_C + b_{\mu\lambda} ((B^0_X)_{\nu\sigma} - (B^0_Y)_{\nu\sigma}))) (\mu\nu | \lambda\sigma)$$

(A.VI)

## APENDIX (A.2).

En aquest apèndix s'exposa l'equació (III.2.36), corresponen a la derivada de l'energia per una funció d'ona PEMSCF respecte al paràmetre molecular  $R_a$ , en els diferents nivells d'aproximació ZDO. En tot l'apèndix  $\mu$  i  $\nu$  són els orbitals atòmics de l'àtom M i  $\lambda$  i  $\sigma$  són de l'àtom N, on  $M \neq N$ .

- Aproximació CNDO i INDO.

$$E^a = \sum_Z (\sum_{\mu}^M \omega_Z(P_Z)_{\mu\mu} (\delta h_{\mu\mu} / \delta R_a) + \sum_{\mu}^M \sum_{\lambda}^N \omega_Z(P_Z)_{\mu\lambda} (\delta \beta_{\mu\lambda} / \delta R_a) + \sum_{\mu}^M \sum_{\lambda}^N ((P_Z)_{\mu\mu} (A_Z)_{\lambda\lambda} - (P_Z)_{\mu\lambda} (B_Z)_{\mu\lambda}) (\delta \gamma_{MN} / \delta R_a)) + \sum_{MN} (\delta V_{MN} / \delta R_a) \quad (\text{A.VII})$$

- Aproximació NDDO.

$$E^a = \sum_Z (\sum_{\mu\nu}^M \omega_Z(P_Z)_{\mu\nu} (\delta h_{\mu\nu} / \delta R_a) + \sum_{\mu}^M \sum_{\lambda}^N \omega_Z(P_Z)_{\mu\lambda} (\delta \beta_{\mu\lambda} / \delta R_a) + \sum_{\mu\nu}^M \sum_{\lambda\sigma}^N [(P_Z)_{\mu\nu} (A_Z)_{\lambda\sigma} - (P_Z)_{\mu\lambda} (B_Z)_{\nu\sigma}] (\delta (\mu\nu|\lambda\sigma) / \delta R_a)) + \sum_{MN} (\delta V_{MN} / \delta R_a) \quad (\text{A.VIII})$$



## BIBLIOGRAFIA.

- (1) J.A. Berson, Acc. Chem. Res., 11, 466 (1978)
- (2) L. Salem and C. Rowland, Angew. Chem. Internatl. Ed., 11, 92 (1972)
- (3) M.J.S. Dewar, Angew. Chem. Internatl. Ed., 10, 761 (1971)
- (4) R. Robinson, Quatrieme Conseil de la Inst. Chim. Solvay 1931, 423
- (5) C.K. Ingold, Chem. Rev., 15, 225 (1934)
- (6) S.J. Rhoads in P. de Mayo: Molecular Rearrangements. Interscience, New York, N.Y., 1964, p. 655
- (8) R.B. Woodward and R. Hoffmann, Angew. Chem., 81, 797 (1969); Angew. Chem. Internatl. Ed., 8, 781 (1969); The Conservation of Orbital Symmetry (Verlag Chemie, Weinheim, 1970)
- (9) M.J.S. Dewar, J. Am. Chem. Soc., 74, 3341, 3345, 3350, 3353, 3355, 3357 (1952); Tetrahedron Suppl., 8, 75 (1966)
- (10) W.A. Goddard, J. Am. Chem. Soc., 94, 793 (1972)
- (11) H.E. Zimmerman, J. Am. Chem. Soc., 88, 1564 (1966); Acc. Chem. Res., 4, 272 (1971)
- (12) M.G. Evans, Trans. Faraday Soc., 35, 824 (1939)
- (13) M. Moffitt, J. Chem. Phys., 22, 1820 (1954)

- (14) F.L. Pilar, "Elementary Quantum Chemistry", McGraw-Hill Book Company, New York 1968, p. 463.
- (15) H.C. Longuet-Higgins and Abrahamson, J. Am. Chem. Soc., 87, 2045 (1965)
- (16) L. Salem, C. Leforestier, G. Segal and R. Wetmore, J. Am. Chem. Soc., 97, 479 (1975)
- (17) L. Salem, Electrons in Chemical Reactions: First Principles (Wiley, New York, 1982) Cap. 5
- (18) W. Heitler and F. London, Z. Physik, 44, 455 (1927)
- (19) W.A. Goddard, Phys. Rev., 157, 81 (1967)
- (20) F.W. Bobrowicz and W.A. Goddard in Methods of Electronic Structure Theory, edited by H.F. Schaeffer, (Plenum, New York, 1977), Chapter 4
- (21) A. Szabo and N.S. Ostlund, Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory, McMillan Pub. Co, N.Y. (1982)
- (22) P.O. Löwdin, Phys. Rev., 101, 1730 (1956)
- (23) W.T. Borden and E.R. Davidson, Ann. Rev. Phys. Chem., 30, 125 (1979)
- (24) J.W. McIver, Jr., and A. Komornicki, Chem. Phys. Lett., 10, 303 (1971)
- (25) J.W. McIver and A. Komornicki, J. Am. Chem. Soc., 94, 2625 (1972)
- (26) A.C. Wahl and G. Das in Methods of Electronic Structure

- Theory, edited by H.F. Schaeffer (Plenum, New York, 1977), Chapter 3
- (27) Jr.C. Doubleday, J.W. McIver, M. Page, J. Am. Chem. Soc., 104, 6533 (1982)
- (28) M. Born and J.R. Oppenheimer, Ann. Physik, 84, 457 (1927)
- (29) G. Berthier, "M.O. in Chemistry, Physics and Biology", Ed. P.O. Löwdin and B. Pullmann. Academic Press, New York (1964)
- (30) B. Levy and G. Berthier, Int. J. Quantum Chem., 2, 307 (1968)
- (31) D.R. Hartree, W. Hartree and B. Swirles, Phil. Trans. R. Soc., A238, 229 (1939)
- (32) R. Carbó and J.M. Riera, "A General SCF Theory", 5 (1978) Springer-Verlag Berlin 1978
- (33) S. Huzinaga, Progr. Theoret. Phys., 41, 307 (1969)
- (34) C.C.J. Roothaan, Rev. Mod. Phys., 32, 179 (1960)
- (35) C.C.J. Roothaan and P.S. Bagus, "Atomic Self-Consistent Field Calculations by the Expansion Method", Methods in Computational Physics (Academic Press Inc., New York, 1963), Vol. 2
- (36) F.W. Birss and S. Fraga, J. Chem. Phys., 38, 2552 (1963)
- (37) S. Huzinaga, J. Chem. Phys., 51, 3971 (1969)
- (38) G. Das and A.C. Wahl, J. Chem. Phys., 44, 87 (1966); 47,

2934 (1967)

- (39) G. Das, J. Chem. Phys., 47, 1568 (1967)
- (40) A. Veillard and E. Clementi, Theoret. Chim. Acta (Berl.), 7, 133 (1967)
- (41) K. Hirao and H. Nakatsuji, J. Chem. Phys., 59, 1457 (1973)
- (42) K. Hirao, J. Chem. Phys., 60, 3215 (1974)
- (43) R. Caballol, R. Carbó, R. Gallifa and J.M. Riera, Int. J. Quantum Chem., 8, 373 (1974)
- (44) R. Carbó, R. Gallifa and J.M. Riera, Chem. Phys. Lett., 30, 43 (1974)
- (45) J. Hinze, J. Chem. Phys., 59, 6424 (1973)
- (46) R. McWeeny, Proc. R. Soc., A235, 496 (1956)
- (47) R. McWeeny, Rev. Mod. Phys., 32, 335 (1960)
- (48) N.G. Mukherjee and R. McWeeny, Int. J. Quantum Chem., 3, 436 (1969)
- (49) R. McWeeny and B.T. Sutcliffe, Methods of Molecular Quantum Mechanics (Academic, New York, 1969), p. 141
- (50) B. Levy and G. Berthier, Int. J. Quantum Chem., 3, 247 (1969)
- (51) R.C. Raffanetti and K. Ruedenberg, Int. J. Quantum Chem., 35, 625 (1970)
- (52) D. Hoffmann, R.C. Raffanetti and K. Ruedenberg, J. Math. Phys., 13, 528 (1972)

- (53) J. Hinze and E. Yurtsever, J. Chem. Phys., 70, 3188 (1979)
- (54) J. Čížek and J. Paldus, J. Chem. Phys., 47, 3976 (1967)
- (55) J. Čížek and J. Paldus, J. Chem. Phys., 52, 2919 (1970)
- (56) J. Čížek and J. Paldus, J. Chem. Phys., 53, 821 (1971)
- (57) R. Fletcher and M.J.D. Powell, Compt. J., 6, 163 (1963)
- (58) P.D. Darcre, C.J. Watts, G.R. Williams and R. McWeeny, Mol. Phys., 30, 1203 (1975)
- (59) P.D. Darcre and C.J. Watts, Mol. Phys., 32, 1437 (1976)
- (60) B. Levy, Chem. Phys. Lett., 18, 59 (1973)
- (61) E. Dalgaard and P. Jørgensen, J. Chem. Phys., 69, 3833 (1978)
- (62) D.L. Yeager and P. Jørgensen, J. Chem. Phys., 71, 755 (1979)
- (63) J. Olsen, P. Jørgensen and D.L. Yeager, J. Chem. Phys., 76, 527 (1982)
- (64) D.L. Yeager, P. Albertsen and P. Jørgensen, J. Chem. Phys., 73, 2811 (1980)
- (65) D.L. Yeager, P. Swanstrom and P. Jørgensen, J. Chem. Phys., 78, 347 (1983)
- (66) L.F. Yaffe and W.A. Goddard III, Phys. Rev., A13, 1682 (1976)
- (67) H.J. Werner and W. Meyer, J. Chem. Phys., 73, 2342 (1980)

- (68) H.J. Werner and W. Meyer, J. Chem. Phys., 74, 5794 (1981)
- (69) R. Carbó, Ll. Domingo and J. Peris, Adv. in Quantum Chemistry, 15, 215 (1982)
- (70) R. Carbó, Ll. Domingo, J. Peris and J. Novoa, J. of Molecular Structure, 93, 15 (1983)
- (71) R. Seeger and J.A. Pople, J. Chem. Phys., 65, 265 (1976)
- (72) E. Clementi and A. Veillard, J. Chem. Phys., 44, 3050 (1966)
- (73) R. Carbó and J.A. Hernández, Chem. Phys. Lett., 47, 85 (1977)
- (74) M. Rossi, J. Chem. Phys., 43, 2918 (1965)
- (75) M. Rossi, Theoret. Chim. Acta, 4, 30 (1966)
- (76) M. Rossi, J. Chem. Phys., 46, 989 (1967)
- (77) J.A. Pople, Transact. Faraday Soc., 49, 1375 (1953)
- (78) R. Pariser and R.G. Parr, J. Chem. Phys., 21, 466, 767 (1953)
- (79) J.A. Pople and G.A. Segal, J. Chem. Phys., 44, 3289 (1966)
- (80) J.A. Pople, D.L. Beveridge and P.A. Dobosh, J. Chem. Phys., 47, 2026 (1967)
- (81) T.A. Halgren and W.N. Lipscomb, J. Chem. Phys., 58, 1569 (1973)
- (82) P.W. Payne, J. Chem. Phys., 65, 1920 (1976)
- (83) D.R. Hartree, Numerical Analysis, Oxford University Press, Oxford (1968)

- (84) J. Gerratt and I.M. Mills, J. Chem. Phys., 49, 1719 (1968)
- (85) P. Pulay, Mol. Phys., 17, 197 (1969)
- (86) P. Pulay, in "Modern Theoretical Chemistry", edited by H.F. Schaefer III (Plenum, New York, 1977), Vol. 4, p. 153
- (87) D.M. Bishop and M. Randié, J. Chem. Phys., 44, 2480 (1966)
- (88) P. Pulay, J. Chem. Phys., 78, 5043 (1983)
- (89) B. Roos, Chem. Phys. Lett., 15, 153 (1972)
- (90) B. Roos and P.E.M. Siegbahn, in "Modern Theoretical Chemistry", edited by H.F. Schaefer III (Plenum, New York, 1977) Vol. 3, p. 285 i 314
- (91) E.R. Davidson, J. Chem. Phys., 17, 87 (1975)
- (92) J.A. Pople, R. Krishnan, H.B. Schlegel and J.S. Binkley, Int. J. Quantum Chem. Symp., 13, 225 (1979)
- (93) P. Pulay, Chem. Phys. Lett., 73, 393 (1980)
- (94) P. Pulay, J. Comput. Chem., 3, 556 (1982)
- (95) P.O. Löwdin, J. Math. Phys. (N.Y.), 6, 1342 (1965)
- (96) S. Bratoz and Allavena, J. Chem. Phys., 37, 2138 (1962)
- (97) S. Bratoz and Allavena, J. Chem. Phys., 60, 1199 (1963)
- (98) M. Allavena, Theor. Chim. Acta, 5, 21 (1966)
- (99) R. Moccia, Theor. Chim. Acta, 8, 8 (1967)
- (100) W.L. Bloemer and B.L. Bruner, J. Chem. Phys., 58, 3735 (1973)

- (101) S. Kato and K. Morokuma, Chem. Phys. Lett., 65, 19 (1979)
- (102) J.D. Goddard, N.C. Handy and H.F. Schaefer, J. Chem. Phys., 71, 1525 (1979)
- (103) B.R. Brooks, W.D. Laidig, P. Saxe, J.D. Goddard, Y. Yamaguchi and H.F. Schaefer III, J. Chem. Phys., 72, 4652 (1980)
- (104) Y. Osamura, Y. Yamaguchi and H.F. Schaefer III, J. Chem. Phys., 75, 2919 (1981)
- (105) Y. Osamura, Y. Yamaguchi and H.F. Schaefer III, J. Chem. Phys., 77, 383 (1982)
- (106) Y. Yamaguchi, Y. Osamura and H.F. Schaefer III, J. Am. Chem. Soc., 105, 7506 (1983)
- (107) P.R. Taylor, J. Comput. Chem., 5, 589 (1984)
- (108) P. Jørgensen and J. Simons, J. Chem. Phys., 79, 334 (1983)
- (109) P. Jørgensen and S. Simons, J. Chem. Phys., 79, 3599 (1983)
- (110) D. Rinaldi and J.L. Rivail, C.R. Acad. Sci., 274, 1664 (1972)
- (111) D. Rinaldi, Comp. Chem., 1, 109 (1976)
- (112) P. Pulay and F. Török, Mol. Phys., 25, 1153 (1973)
- (113) J. Pancir, Theor. Chim. Acta, 29, 21 (1973)
- (114) M. Grimmer and D. Heidrich, Z. Chem., 13, 356 (1973)
- (115) L. Salem, J. Chem. Phys., 38, 1227 (1963)



- (116) P. Phillipson, J. Chem. Phys., 39, 3010 (1963)
- (117) R.H. Schwendeman, J. Chem. Phys., 44, 556 (1966)
- (118) J. Goodisman, J. Chem. Phys., 44, 2085 (1966)
- (119) J. Hellmann, Einführung in die Quantenchemie, Deuticke & Co., Leipzig (1937)
- (120) R.P. Feynman, Phys. Rev., 56, 340 (1939)
- (121) P. Pulay, Gy. Borossay and F. Török, J. Mol. Struct., 2, 336 (1968)
- (122) B.Jr. Crawford and W.H. Fletcher, J. Chem. Phys., 21, 1229 (1953)
- (123) M. Eliashevich, Compt. rend. acad. sci. U.R.S.S., 28, 605 (1940)
- (124) E.B. Wilson, Jr., J. Chem. Phys., 9, 76 (1941)
- (125) E.B. Wilson, Jr., J.C. Decius and P.C. Cross, "Molecular Vibrations", McGraw-Hill, New York (1955)
- (126) M.J.D. Powell, Comput. J., 7, 155 (1964)
- (127) B.A. Murtagh and R.W.H. Sargent, Comput. J., 13, 185 (1970)
- (128) M.J.D. Powell, Comput. J., 7, 303 (1965)
- (129) J.F. Harrison and L.C. Allen, J. Am. Chem. Soc., 91, 807 (1969)
- (130) C.F. Bender and H.F. Schaeffer III, J. Am. Chem. Soc., 92, 4984 (1970)

- (131) W.A. Lathan, W.J. Hehre and J.A. Pople, J. Am. Chem. Soc., 93, 808 (1971)
- (132) J.F. Harrison, J. Am. Chem. Soc., 93, 4112 (1971)
- (133) S.Y. Chu, A.K.Q. Siu and E.F. Hayes, J. Am. Chem. Soc., 94, 2969 (1971)
- (134) N. Bodor, M.J.S. Dewar and J.S. Wasson, J. Am. Chem. Soc., 94, 9095 (1972)
- (135) R. Hoffmann, J. Am. Chem. Soc., 90, 1475 (1968)
- (136) P.S. Skell and R.C. Woodworth, J. Am. Chem. Soc., 78, 4496 (1956); P.S. Skell and A.Y. Garner, J. Am. Chem. Soc., 78, 5430 (1956)
- (137) M.J.S. Dewar and S. Olivella, J. Chem. Soc., Faraday Trans. II, 75, 829 (1979)
- (138) R. Hoffmann, D.M. Hayes, P.S. Skell, J. Phys. Chem., 76, 664 (1972)
- (139) H. Fujimoto and R. Hoffmann, J. Chem. Phys., 78, 1167 (1974)
- (140) B.S. Rabinovitch and F.S. Looney, J. Chem. Phys., 23, 2439 (1965)
- (141) M. Moreno, J.M. Lluch, A. Oliva and J. Bertrán, Theochem, 16, 227 (1984)
- (142) B. Zurawski and W. Kutzelnigg, J. Am. Chem. Soc., 100, 2654 (1978)
- (143) N.G. Randan, K.N. Houk and R.A. Moss, J. Am. Chem. Soc.,

- 105, 5563 (1980)
- (144) F. Bernardi and M.A. Robb, J. Am. Chem. Soc., 106, 54  
(1984)
- (145) J.N. Murrell and K.J. Laidler, Transact. Faraday Soc.,  
64, 371 (1968)
- (146) F. Driessler and R. Ahlrichs, Chem. Phys. Lett., 23, 571  
(1973)
- (147) a) S.W. Benson, J. Chem. Phys., 34, 521 (1961)  
b) S.W. Benson and P.S. Nangiol, J. Chem. Phys., 38, 18  
(1963)  
c) W.B. De More and S.W. Benson, Adv. Photochem., 2, 219  
(1964)
- (148) M. Durán and J. Bertrán, J. Chem. Soc., Perkin Trans. II,  
681 (1982)
- (149) P.J. Hay, W.J. Hunt and W.A. Goddard III, J. Am. Chem.  
Soc., 94, 638 (1972)
- (150) J.A. Horsley, Y. Jean, C. Moser, L. Salem, R.M. Stevens,  
J.S. Wright, J. Am. Chem. Soc., 94, 279 (1972)
- (151) R.J. Buenker, S.C. Peyerimhoff, J. Phys. Chem., 73, 1299  
(1969)
- (152) a) A.K.Q. Siu, W.M.St. John and E.F. Hayes, J. Am. Chem.  
Soc., 92, 7249 (1970)  
b) E.F. Hayes, A.K.Q. Siu, J. Am. Chem. Soc., 93, 2090

- (1971)
- (153) J.A. Pople and K.N. Nesbet, J. Chem. Phys., 22, 571  
(1954)
- (154) K. Yamaguchi, A. Nisho, S. Yabushita and T. Fueno, Chem. Phys. Lett., 53, 109 (1978)
- (155) P.D. Bartlett, L.K. Montgomery and B. Seidel, J. Am. Chem. Soc., 86, 616 (1964); L.K. Montgomery, K. Schueller and P.D. Bartlett, J. Am. Chem. Soc., 86, 622 (1964); P.D. Bartlett and L.K. Montgomery and B.D. Kramer, J. Am. Chem. Soc., 90, 2049 (1968); J.S. Swenton and P.D. Bartlett, J. Am. Chem. Soc., 90, 2056 (1968); P.D. Bartlett, A.S. Wignore and R. Owyang, J. Am. Chem. Soc., 90, 6067 (1968); P.D. Bartlett and K.E. Schueler, J. Am. Chem. Soc., 90, 6071, 6077, (1968); P.D. Bartlett, Science, 159, 833 (1968)
- (156) H.M. Frey and R. Walsh, Chem. Rev., 69, 103 (1969)
- (157) R.W. Carr and W.D. Walters, J. Phys. Chem., 67, 1370  
(1963)
- (158) J.E. Baldwin and P.W. Ford, J. Am. Chem. Soc., 91, 7192  
(1969)
- (159) R. Hoffmann, S. Swaminathan, B. Odell and R. Gleiter, J. Am. Chem. Soc., 92, 7091 (1970)
- (160) M.J.S. Dewar and S. Kirschner, J. Am. Chem. Soc., 96,  
5246 (1974)

- (161) K. Jug and H.W. Krüger, Theoret. Chim. Acta (Berl.), 52, 19 (1979)
- (162) K. Jug and P.L. Müller, Theoret. Chim. Acta (Berl.), 59, 365 (1981)
- (163) M.J.S. Dewar, S. Kirschner and H.W. Kollmar, J. Am. Chem. Soc., 96, 5240 (1974)
- (164) P. Coffey and K. Jug, J. Am. Chem. Soc., 95, 7575 (1973);  
D.N. Nanda and K. Jug, Theoret. Chim. Acta (Berl.), 57, 95 (1980)
- (165) J.S. Wright and L. Salem, J. Am. Chem. Soc., 94, 322 (1972)
- (166) G.A. Segal, J. Am. Chem. Soc., 96, 7892 (1974)
- (167) a) C. Doubleday, J.W. McIwer and M. Page, J. Am. Chem. Soc., 104, 3768 (1982)  
b) C. Doubleday, R.N. Camp, H.F. King, J.W. McIwer, D. Mullally, M. Page, J. Am. Chem. Soc., 106, 447 (1984)
- (168) B. Garrett and D. Truhlar, Acc. Chem. Res., 13, 440 (1980)
- (169) F. Bernardi, A. Bottoni, M.A. Robb, H.B. Schlegel and G. Tonachini, J. Am. Chem. Soc., 107, 2260 (1985)
- (170) R.C. Bingham, M.J.S. Dewar and D.H. Lo, J. Am. Chem. Soc., 97, 1285 (1975)
- (171) J.D. Cox and G. Pilcher, "Thermochemistry of Organic and

- Organometallic Compounds", Academic Press, New York, N.Y., 1970
- (172) R.C. Bingham, M.J.S. Dewar and D.H. Lo, J. Am. Chem. Soc., 97, 1294 (1975)
- (173) J.C. Gilbert and M.E. Baze, J. Am. Chem. Soc., 106, 1885 (1984)
- (174) R.W. Carr, Jr. And W.D. Walters, J. Phys. Chem., 69, 1073 (1965)
- (175) J.I. Braumann and D.M. Golden, J. Am. Chem. Soc., 90, 1920 (1968)
- (176) G.A. Doorakian and H.H. Freedman, J. Am. Chem. Soc., 88, 5310, 6895 (1968)
- (177) J.I. Braumann and W.C. Archie, Jr., J. Am. Chem. Soc., 94, 4262 (1972)
- (178) J.I. Braumann and L.M. Stephenson, Jr., Acc. Chem. Res., 7, 65 (1974)
- (179) W.Th.A.M. van der Lugt and L.J. Oosterhoff, J. Am. Chem. Soc., 91, 6042 (1969)
- (180) a) M.J.S. Dewar and S. Kirschner, J. Am. Chem. Soc., 93, 4290 (1971)  
b) ibid., 93, 4291 (1971)  
c) ibid., 93, 4292 (1971)
- (181) M.J.S. Dewar and S. Kirschner, J. Am. Chem. Soc., 96, 6809 (1974)

- (182) W. Thiel, J. Am. Chem. Soc., 103, 1420 (1981)
- (183) a) K. Hsu, R.J. Buenker and S.D. Peyerimhoff, J. Am. Chem. Soc., 93, 2117 (1971)  
b) K. Hsu, R.J. Buenker and S.D. Peyerimhoff, J. Am. Chem. Soc., 94, 5639 (1972)
- (184) J. Breulet and H.F. Schaefer III, J. Am. Chem. Soc., 106, 1221 (1984)
- (185) T.A. Holgren and W.N. Lipscomb, Chem. Phys. Lett., 49, 225 (1977)
- (186) M.V. Basilevsky and A.G. Shamov, Chem. Phys., 60, 347 (1981)
- (187) S. Olivella, M.A. Pericàs, A. Riera and A. Solè, J. Chem. Res. (S), 328 (1985)
- (188) D.M. Golden and J.I. Braumann, Trans. Faraday Soc., 65, 464 (1969)
- (189) J.E. Baldwin, R.K. Pinschmidt, Jr., and A.H. Andrist, J. Am. Chem. Soc., 92, 5249 (1970)
- (190) J.E. Baldwin and A.H. Andrist, Chem. Commun., 1561 (1970)
- (191) J.E. Baldwin and G.D. Andrews, J. Am. Chem. Soc., 94, 1775 (1972)
- (192) S.W. Benson and O'Neal, Nat. Stand. Ref. Data Ser., Nat. Bur. Stand., No. 21 (1970)
- (193) M.J.S. Dewar, R.C. Haddond and P.K. Weiner, J. Am. Chem.

- Soc., 96, 253 (1974)
- (194) S.W. Benson, "Thermochemical Kinetics", Wiley, New York, N.Y. 1968
- (195) M.J.S. Dewar and S. Kirschner, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 461 (1975)
- (196) M.J.S. Dewar, S. Olivella and H.S. Rzepa, J. Am. Chem. Soc., 100, 5650 (1978)
- (197) G.D. Andrews and J.E. Baldwin, J. Am. Chem. Soc., 99, 4853 (1977)
- (198) N.C. Baird, R.R. Gupta and K.F. Taylor, J. Am. Chem. Soc., 101, 4531 (1979)
- (199) W.T. Borden, E.R. Davidson and D. Feller, Tetrahedron, 38, 737 (1982)
- (200) G.S. Hammond, J. Am. Chem. Soc., 77, 334 (1955)
- (201) M.J.S. Dewar, J. Am. Chem. Soc., 106, 209 (1984)
- (202) R. Srinivasan, A.A. Levi and I. Haller, J. Phys. Chem., 69, 1775 (1965)
- (203) H.M. Frey and I.D.R. Stevens, Trans. Faraday Soc., 61, 90 (1965)
- (204) G.L. Closs and P.E. Pfeffer, J. Am. Chem. Soc., 90, 2452 (1968)
- (205) K.B. Wiberg, Tetrahedron, 24, 1083 (1968)
- (206) M.J.S. Dewar and s. Kirschner, J. Am. Chem. Soc., 97, 2931 (1975)



- (207) J.A. Altmann, O.S. Tee and K. Yates, J. Am. Chem. Soc., 98, 7832 (1976)
- (208) R.A. Moss and M.J. Jones, "Reactive Intermediates", vol. I, Wiley, New York, 1978, p. 69
- (209) R.A. Moss and M.J. Jones, "Reactive Intermediates", vol. II, Wiley, New York, 1981, p. 59
- (210) M. Orchin and E.C. Herrick, J. Org. Chem., 24, 139 (1959)
- (211) V. Franzen, Chem. Ber., 95, 571 (1962)
- (212) H.M. Frey, Trans. Faraday Soc., 58, 516 (1962)
- (213) B. Gzybowska, J.H. Knox and A.F. Trotman-Dickenson, J. Chem. Soc., 4402 (1961); 3826 (1962)
- (214) J.A. Berson and E.S. Hand, J. Am. Chem. Soc., 86, 1978 (1964)
- (215) H. Nozaki, M. Yamabe and R. Noyori, Tetrahedron, 21, 1657 (1965)
- (216) P. Hodge, J.A. Edwards and J.H. Fried, Tetrahedron Lett., 5175 (1966)
- (217) S.T. Murayama, T.A. Spencer, Tetrahedron Lett., 4479 (1969)
- (218) A.G. Anastassion, R.P. Cellura and E. Ciganek, Tetrahedron Lett., 5267 (1970)
- (219) M. Derenberg and P. Hodge, Chem. Commun., 233 (1971); J. Chem. Soc., Perkin Trans. I, 1056 (1972)

- (220) M. Jones, W. Ando, M.E. Hendrik, A. Kulczycki, P.M. Howley, K.F. Hummel and D.S. Malament, J. Am. Chem. Soc., 94, 7469 (1972)
- (221) T. Mitsuhashi and W.M. Jones, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 103 (1974)
- (222) C.W. Jefford, J. Mareda, J.C.E. Gehret, N.T. Kabengele, W.D. Graham and U. Burger, J. Am. Chem. Soc., 98, 2585 (1976)
- (223) P.M. Crame and T.L. Rose, J. Phys. Chem., 79, 403 (1975)
- (224) C.A. Wellington, J. Phys. Chem., 66, 1671 (1962)
- (225) M.C. Flowers and H.M. Frey, J. Chem. Soc., 3547 (1961)
- (226) H. Fujimoto and R. Hoffmann, J. Phys. Chem., 78, 1167 (1974)
- (227) W.W. Schoeller and W.J. Yurtsever, J. Am. Chem. Soc., 100, 7548 (1978)
- (228) N.L. Bauld and D. Wirth, J. Compt. Chem., 2, 1 (1981)
- (229) H.M. Frey and D.C. Marshall, J. Chem. Soc., 3981 (1962)
- (230) R.J. Ellis and H.M. Frey, J. Chem. Soc., 959, 4188 (1964)
- (231) W.R. Roth and J. König, Justus Liebig's Ann. Chem., 688, 28 (1965)
- (232) C.J. Elliot and H.M. Frey, J. Chem. Soc., 345 (1965); J. Chem. Soc. A, 1342 (1966)
- (233) G.R. Branton and H.M. Frey, J. Chem. Soc. A, 1342 (1966)
- (234) S. Sarel, J. Yorell and M. Savel-Imber, Angew. Chem. Int.

Ed. Enql., 7, 577 (1968)

- (235) M.R. Willcott and V.H. Cargle, J. Am. Chem. Soc., 89, 723  
(1967)
- (236) H.E. O'Neal and S.W. Benson, J. Phys. Chem., 72, 1866  
(1968)
- (237) K.G. Kosnik and S.W. Benson, J. Chem. Phys., 87, 2790  
(1983)
- (238) M.J.S. Dewar, G. Fonken, S. Kirschner and D.E. Minter,  
J. Am. Chem. Soc., 97, 6750 (1975)
- (239) O. Kikuchi, Chem. Phys. Lett., 72, 487 (1980)
- (240) J. Paldus and A. Veillard, Mol. Phys., 35, 445 (1978)
- (241) J.F. Chiang, M.T. Kratus, A.L. Andreassen and S.H. Bauer,  
J. Chem. Soc., Faraday Trans., 2, 1274 (1972)
- (242) J.J.P. Stewart, QCPE, 4, 109 N° 486 (1984)

FE D'ERRATES.

Pàg. 87

diu:

$$E = \sum_Z (\sum_{\mu\nu} \omega_Z h_{\mu\nu} + \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} (P_Z)_{\mu\nu} [(A_Z)_{\lambda\sigma} (\mu\nu|\lambda\sigma) - (B_Z)_{\lambda\sigma} (\mu\lambda|\nu\sigma)])$$

ha de dir:

$$E = \sum_Z (\sum_{\mu\nu} \omega_Z (P_Z)_{\mu\nu} h_{\mu\nu} + \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} (P_Z)_{\mu\nu} [(A_Z)_{\lambda\sigma} (\mu\nu|\lambda\sigma) - (B_Z)_{\lambda\sigma} (\mu\lambda|\nu\sigma)])$$

Pàg. 130

diu:

McIwer i col. 25.

ha de dir:

McIver i col. 25.

Pàg. 208

diu:

$$\Delta H_f = 117,9 \text{ kcal/mol}$$

ha de dir:

$$\Delta H_f = 117,5 \text{ kcal/mol}$$

Pàg. 264

diu:

$\Delta H_a$  (int. gauche- ciclebutà)

ha de dir:

$\Delta H_a$  (ciclobutà- int. gauche)

Pàg. 302

diu:

En canvi, l'estat de transició corresponent al camí conrotatori-conrotatori,

ha de dir:

En canvi, l'estat de transició corresponent al camí disrotatori-conrotatori,

Pàg. 338

diu:

$$\phi_{II} = \dots (9a')^2 (4a'')^2 (11a')^2$$

ha de dir:

$$\phi_{II} = \dots (9a')^2 (4a'')^2 (10a')^2$$

Pàg. 354

pel coeficient  $E_4$  diu:

$$(a_{\mu\mu} a - b_{\mu\mu} b)$$

ha de dir:

$$(a_{\mu\mu} a_{\lambda\lambda} - b_{\mu\mu} b_{\lambda\lambda})$$

diu:

(91) E.R.Davidson, J.Chem.Phys., 17, 87 (1975)

ha de dir:

(91) E.R.Davidson, J.Comp.Phys., 17, 87 (1975)

A la present tesi sempre s'ha emprat el prefixe cicle....,  
el correcte es utilitzar el prefixe ciclo.....