



**Universidad Nacional Autónoma de México**  
Facultad de Ciencias

**ESTUDIO A NIVEL CI DE LOS EFECTOS NO ADITIVOS Y  
LA ESTABILIDAD DEL CUMULO  $Cu_3$**

T E S I S  
Que para obtener el Título de  
F I S I C O  
Presenta  
ALEJANDRO RAMIREZ SOLIS



Universidad Nacional  
Autónoma de México



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

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

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

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

## CAPITULO I

1.1	Introducción	2
-----	--------------	---

## CAPITULO II

2.1	Generalidades	6
2.2	Aproximación Born-Oppenheimer	9
2.3	Orbitales Moleculares	14
2.4	Método HF-SCF-LCAO-MO	15
2.5	Métodos Ab-initio, Semiempíricos ; Pseudopotenciales	30
2.6	Interacción de Configuraciones	35

## CAPITULO III

3.1	Descripción del PROGRAMA PSHONDO	40
3.2	Descripción del PROGRAMA IJKL	42
3.3	Descripción del PROGRAMA FOCK	44
3.4	Descripción del PROGRAMA CIPSI	45

## CAPITULO IV

4.1	Importancia de los cúmulos metálicos	47
4.2	El problema catalítico de la adsorción	48
4.3	El problema de la No-Aditividad	54
4.4	Activación selectiva de enlaces en hidrocarburos saturados por cúmulos metálicos	60

## CAPITULO V

5.1	Antecedentes del problema Cu <sub>3</sub>	64
5.2	Método	67
5.3	Resultados	73
5.4	Análisis de No-Aditividad en Cu <sub>3</sub>	81
5.5	Discusión y Conclusión	88

# C A P I T U L O I

## 1.1 INTRODUCCION

Dentro de la física molecular y la química cuántica se han desarrollado métodos y procedimientos que nos permiten el entendimiento de los fenómenos que ocurren debido a las interacciones electrónicas de los átomos en las moléculas y de unas moléculas con otras.

El estudio de estos fenómenos no sólo tiene interés desde el punto de vista de investigación básica sino que además ha sido aplicado a la explicación de posibles mecanismos para reacciones químicas y de las propiedades de compuestos interesantes como son semiconductores, polímeros, catalizadores y centros enzimáticos activos.

Dentro de esta variedad de campos de aplicación, el interés en el área de los procesos catalíticos ha ido en constante aumento. La mayoría de los procesos tecnológicos usados en la industria química moderna están basados en catálisis. Con la producción mundial de 4000 millones de barriles anuales de crudo, su procesamiento industrial es fundamental y de gran importancia económica. Por otro lado, la hidrosulfuración catalítica del petróleo es una de las más

grandes operaciones tecnológicas del mundo. Casi todos los procesos bioquímicos indispensables para los seres vivos, son catalíticos.

La catálisis heterogénea es un fenómeno en el cual una pequeña cantidad de un sólido, llamado catalizador, aumenta la velocidad de una reacción. El efecto acelerador del catalizador puede deberse a la creación, mediante la interacción con los substratos, de un nuevo camino de reacción que generalmente tiene pasos intermedios y una energía de activación mas baja.

El mecanismo de las reacciones catalíticas puede entonces ser discutido en términos de la clase de complejo intermediario formado durante el transcurso de la reacción entre el substrato y el grupo de átomos involucrados en la superficie del sólido; a este grupo de átomos en la superficie del sólido también se le conoce como el "centro activo".

Durante la interacción con tales centros activos, la estructura electrónica de la(s) molécula(s) reaccionante(s) se modifica produciendo un rearrreglo de los enlaces y una transformación de la(s) molécula(s).

Basicamente es necesario responder dos preguntas:

- 1) Cómo la unión de la molécula en el complejo intermediario modifica la estructura electrónica de ésta y,
- 2) Cómo esta modificación influye en la reactividad de los

diferentes enlaces en las moléculas y determina de esta manera, el tipo de productos formados durante la reacción catalítica.

En años recientes se han hecho esfuerzos para responder a estas preguntas en la base de cálculos químico cuánticos.

La elucidación completa de los procesos de quimisorción o reacciones catalíticas mediante los métodos mencionados todavía no es posible. Es necesario introducir simplificaciones, tanto en los métodos químico cuánticos como en los modelos estructurales de los procesos. Sin embargo se han obtenido ya grandes avances.

Como un ejemplo de la importancia de esta línea de investigación basta mencionar la aplicabilidad de resultados obtenidos a partir de mecánica cuántica molecular a procesos catalíticos en la industria petroquímica como son la deshidrogenación de olefinas o la activación de enlaces mediante catalizadores para la polimerización de hidrocarburos.

En el capítulo II se hace una rápida revisión de algunos de los conceptos y métodos, viejos y nuevos, utilizados actualmente para la descripción de sistemas y procesos moleculares como son el método HF-SCF-LCAO, los pseudopotenciales y la interacción de configuraciones.

En el capítulo III se da una descripción de los programas utilizados para la elaboración de los cálculos reportados en el capítulo V.

En el capítulo IV se hace una discusión acerca de la importancia del estudio de los cúmulos metálicos, en particular de metales de transición como es el cobre. Desde el inicio de la catálisis se sabía que trozos de estos metales funcionaban como catalizadores pero no se sabía el porqué. Apenas recientemente y en gran medida gracias al vertiginoso desarrollo de las computadoras digitales, se ha venido adquiriendo una visión mas amplia y panorámica de la naturaleza de los fenómenos catalíticos.

Finalmente, en el capítulo V se hace un estudio de la estabilidad del cúmulo  $Cu_3$  en cuatro diferentes arreglos, el lineal, el obtuso, el regular y el agudo. Mas allá de los cálculos SCF + CI, se hace un análisis de muchos cuerpos determinando los agentes estabilizadores y desestabilizadores que intervienen en la formación de los cúmulos.

## C A P I T U L O    I I

"Experiments are the only means of knowledge at our disposal. The rest is poetry, imagination".

Max Planck.

### 2.1 GENERALIDADES

Los principales métodos que se utilizan en mecánica cuántica molecular son Valence Bond y la Teoría de Orbitales Moleculares . Valence Bond fue originalmente desarrollado por Heitler y London y posteriormente Pauling le dió auge [1].

Por otro lado, la Teoría de Orbitales Moleculares (TOM), se inició tempranamente durante los primeros trabajos de espectroscopía de bandas y se ha usado tanto para describir la estructura molecular como para estudiar propiedades moleculares tales como, momentos dipolares electrónicos, espectros de absorción , resonancia magnética electrónica y nuclear. Entre aquellos que realizaron los primeros trabajos en TOM se encuentran Hund, Mulliken, Lennard-Jones y Slater [2][3][4].

Es importante hacer notar que la TOM sólo da una descripción exacta de la estructura electrónica para moléculas con un solo electrón, sin embargo para moléculas con muchos electrones provee una visión lo suficientemente aproximada como para producir resultados de aplicación práctica.

El cálculo analítico de orbitales moleculares para la mayoría de los sistemas de interés puede ser reducido al problema puramente matemático del cálculo y posteriormente la diagonalización de una matriz de energía efectiva de interacción [5].

Sólo con la ayuda de sistemas de cómputo cada vez mas rápidos y eficientes ha sido posible llevar a cabo los cálculos necesarios para describir sistemas moleculares medianamente complejos con los resultados y precisión deseados.

Hay que decir que el paso de la mecánica cuántica atómica a la molecular no es directo, ya que, a pesar de que las propiedades atómicas juegan un papel muy importante en la descripción de propiedades moleculares, estas últimas no se encuentran simplemente calculando y sumando las propiedades atómicas. Mas aún, el simple hecho de que existan moléculas significa que los átomos interactúan unos con otros de tal manera de producir un sistema estable, organizado, con características propias y distintivas, de modo que una molécula no sólo es cuantitativamente sino también cualitativamente

diferente de sus átomos constituyentes.

La ecuación de Schrödinger para un sistema molecular que consiste de  $N$  núcleos y  $n$  electrones es

$$(1) \quad \hat{H} \Psi(Q_\alpha, q_i) = E \Psi$$

donde en unidades atómicas el operador Hamiltoniano total es

$$(2) \quad \hat{H}^T = \sum_{\alpha=1}^N \frac{P_\alpha^2}{2M_\alpha} + \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{i < j} \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{\alpha=1}^N \sum_{i=1}^n -\frac{Z_\alpha e^2}{r_{\alpha i}} + \sum_{\alpha < \rho} \frac{Z_\alpha Z_\rho e^2}{r_{\alpha \rho}}$$

siendo  $P^2/2M_\alpha$  el operador de energía cinética para el núcleo de masa  $M_\alpha$ ,  $p_i^2/2m$  el operador de energía cinética para el  $i$ -ésimo electrón,  $Q_\alpha$  y  $q_i$  el conjunto de coordenadas nucleares y electrónicas respectivamente.  $\Psi(Q_\alpha, q_i)$  es una función de onda completa que describe a todas las partículas de la molécula y  $E$  es la energía total del sistema. Como cada partícula necesita tres coordenadas espaciales, la ecuación de Schrödinger resulta ser una ecuación diferencial parcial en  $3N+3n$  variables.

La ecuación de Schrödinger completa para cualquier sistema molecular tendrá un número infinito de soluciones, de las cuales sólo algunas serán físicamente aceptables. Como generalmente estamos interesados en estados ligados o

estacionarios, la función de onda total debe ser univaluada, continua, con derivadas continuas y hacerse cero en infinito para que tenga sentido físico.

Dichas soluciones aceptables de la ecuación de Schrödinger sólo ocurrirán para ciertos valores de la energía que llamaremos  $E_i (i=1,2,\dots)$ .

Como la ecuación  $\hat{H}\Psi_i = E_i\Psi_i$  es en realidad una ecuación de eigenvalores, llamaremos a las  $\Psi_i$  las eigenfunciones y a las  $E_i$  los eigenvalores del operador  $\hat{H}_t$ .

## 2.2 APROXIMACION DE BORN-OPPENHEIMER

Como esencialmente es imposible resolver directamente la ecuación de Schrödinger aún para moléculas muy sencillas, se usa la aproximación de Born y Oppenheimer que consiste en la descomposición del problema en movimientos nucleares y electrónicos, basada en la gran disparidad entre las masas nucleares y las electrónicas.

La aproximación Born-Oppenheimer consiste en lo siguiente: si en la ecuación (1) sustituimos

$$\Psi(Q, q_i) = \Psi(Q, q_i) \chi(Q)$$

y hacemos

$$V(Q_\alpha, q_i) = \sum_{i < j} \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{\alpha < \beta} \frac{z_\alpha z_\beta e^2}{r_{\alpha\beta}} - \sum_{\alpha} \sum_i^n \frac{z_\alpha e^2}{r_{\alpha i}}$$

se obtiene

$$\hat{H}^T \Psi(Q_\alpha, q_i) \chi(Q_\alpha) =$$

$$(3) \left[ \sum_{\alpha=1}^N \frac{P_\alpha^2}{2M_\alpha} + \sum_{i=1}^n \frac{P_i^2}{2m} + V(Q_\alpha, q_i) \right] \Psi(Q_\alpha, q_i) \chi(Q_\alpha)$$

donde  $\chi(Q_\alpha)$  se conoce como la función vibracional por su dependencia exclusiva en las posiciones nucleares.

Ahora evaluando:

$$\frac{P_\alpha^2}{2M_\alpha} \Psi(Q_\alpha, q_i) \chi(Q_\alpha) = -\frac{\hbar^2}{2M_\alpha} \vec{\nabla}_\alpha^2 (\Psi(Q_\alpha, q_i) \chi(Q_\alpha))$$

$$= -\frac{\hbar^2}{2M_\alpha} \left[ \chi(Q_\alpha) \vec{\nabla}_\alpha^2 \Psi(Q_\alpha, q_i) + 2 \vec{\nabla}_\alpha \Psi(Q_\alpha, q_i) \cdot \vec{\nabla}_\alpha \chi(Q_\alpha) + \Psi(Q_\alpha, q_i) \vec{\nabla}_\alpha^2 \chi(Q_\alpha) \right]$$

$$\simeq -\frac{\hbar^2}{2M_\alpha} \Psi(Q_\alpha, q_i) \vec{\nabla}_\alpha^2 \chi(Q_\alpha) = \Psi(Q_\alpha, q_i) \frac{P_\alpha^2}{2M_\alpha} \chi(Q_\alpha)$$

$$\Rightarrow \frac{P_\alpha^2}{2M_\alpha} \Psi(Q_\alpha, q_i) \chi(Q_\alpha) \simeq \Psi(Q_\alpha, q_i) \frac{P_\alpha^2}{2M_\alpha} \chi(Q_\alpha)$$

La justificación a esta aproximación resulta del hecho de que  $m/M_\alpha \ll 1$ , lo que desde el punto de vista clásico implica que las velocidades nucleares son mucho menores en comparación con las electrónicas y como consecuencia de esto la función de onda

electrónica  $\Psi(Q_\alpha, q_i)$  es prácticamente insensible a los cambios en las posiciones y momentos nucleares y es capaz de ajustarse cuasi-estáticamente a los cambios en las posiciones nucleares. Esto también se conoce con el nombre de la aproximación adiabática.

Substituyendo esta aproximación en la ecuación (3) tenemos:

$$(4) \quad \Psi(Q_\alpha, q_i) \sum_{\alpha=1}^N \frac{P_\alpha^2}{2M_\alpha} \chi(Q_\alpha) + \left[ \sum_{i=1}^n \frac{P_i^2}{2m} + V(Q_\alpha, q_i) \right] \Psi(Q_\alpha, q_i) \chi(Q_\alpha) = E \Psi(Q_\alpha, q_i) \chi(Q_\alpha)$$

Ahora supongamos que los núcleos están fijos en sus posiciones de equilibrio  $Q'_\alpha$ , lo que eliminará el término de la energía cinética nuclear en el Hamiltoniano dado por la ecuación (2).

La correspondiente ecuación de Schrödinger es ahora:

$$(5) \quad \left[ \sum \frac{P_i^2}{2m} + V(Q'_\alpha, q_i) \right] \Psi(Q'_\alpha, q_i) = E'(Q'_\alpha) \Psi(Q'_\alpha, q_i)$$

Notar que aquí  $\Psi(Q_\alpha, q_i)$  es una función de onda electrónica y  $E'(Q_\alpha)$  es el correspondiente eigenvalor de la energía electrónica cuando los núcleos están fijos en  $Q_\alpha = Q_\alpha'$ .

Si sustituimos la ecuación (5) en el segundo término de la izquierda en la ecuación (4) tenemos:

$$\Psi(Q_\alpha, q_i) \left[ \sum_{\alpha=1}^N \frac{P_\alpha^2}{2M_\alpha} + E'(Q_\alpha) \right] \chi(Q_\alpha) = E \Psi(Q_\alpha, q_i) \chi(Q_\alpha)$$

$$(6) \quad \left[ \sum_{\alpha=1}^N \frac{P_\alpha^2}{2M_\alpha} + E'(Q_\alpha) \right] \chi(Q_\alpha) = E \chi(Q_\alpha)$$

siendo esta última ecuación la que nos dá el importante resultado de que la función de onda nuclear se calcula en un potencial efectivo  $E'(Q_\alpha)$ , que es obtenido de los eigenvalores de la energía de un estado electrónico particular como función de las posiciones nucleares.

La función de onda total está dada como el producto  $\Psi(Q_\alpha, q_i) \chi(Q_\alpha)$  donde ahora  $\Psi(Q_\alpha, q_i) = \Psi(q_i)_{Q_\alpha}$  puede pensarse como la función de onda exclusivamente electrónica que depende paramétricamente de las posiciones nucleares, puesto que podemos considerar que el movimiento electrónico ocurre en un campo de potencial creado por los núcleos fijos; la función de onda electrónica puede ser evaluada con los núcleos en sus posiciones de equilibrio y los pequeños desplazamientos de

estos alrededor de sus posiciones de equilibrio tendrán muy poco efecto en la función de onda electrónica [6].

Dado lo anterior, podemos definir un Hamiltoniano puramente electrónico como sigue:

$$(7) \hat{H}_{el} = \sum_{i=1}^n \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{i < j} \frac{e^2}{r_{ij}} - \sum_{\alpha=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_{\alpha} e^2}{r_{\alpha i}}$$

y usar una ec. de Schrödinger modificada dadas las posiciones de los núcleos como parámetros:

$$(8) \hat{H}_{el} \psi(q_i)_{Q_{\alpha}} = \mathcal{E} \psi(q_i)_{Q_{\alpha}}$$

Es común encontrar la notación siguiente

$$\psi_{el}(1, 2, \dots, n) = \psi(q_i)_{Q_{\alpha}}$$

en donde se escribe explícitamente la dependencia en las coordenadas de los n electrones.

La energía total de una molécula estará dada entonces por:

$$(9) E = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = T_N + E + \sum_{\alpha < \beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{r_{\alpha\beta}}$$

### 2.3 ORBITALES MOLECULARES

Sabemos que en el caso atómico la función de onda multielectrónica se construye a partir de orbitales atómicos que son poblados de acuerdo al principio de exclusión de Pauli. En un sistema molecular es posible seguir un tratamiento análogo en el cual la función de onda molecular multielectrónica se construye a partir de un conjunto de orbitales moleculares (OM) que tienen las siguientes características:

- Un OM es eigenfunción de un Hamiltoniano monoeléctrico, es decir un Hamiltoniano consistente de operadores que involucran las coordenadas de un solo electrón.

- Un OM puede extenderse sobre cualquier número de átomos en una molécula, es decir, no se encuentra localizado y puede tener una probabilidad distinta de cero en varias partes de la molécula.

- No más de dos electrones pueden ocupar un mismo orbital y 2 electrones en un mismo orbital deben tener spin opuesto.

- Los OM deben reflejar la simetría básica de la molécula y cada OM debe transformarse de acuerdo con alguna de las representaciones irreducibles del grupo puntual al que pertenece la molécula, que es el grupo de transformaciones bajo el cual el Hamiltoniano molecular es invariante [7].

- Un OM  $\psi_i$ , multiplicado por una eigenfunción del operador de spin, ( $\alpha$  ó  $\beta$ ) es un spin-orbital molecular.

De lo anterior es evidente una analogía estrecha entre los orbitales atómicos y los OM.

## 2.4 METODO HF-SCF-LCAO-MO

Sabemos que como los electrones son fermiones (tienen spin semientero) y son indistinguibles, la función de onda electrónica total debe ser antisimétrica ante el intercambio de cualesquiera dos de ellos; entonces es posible representar la solución exacta como una combinación lineal de determinantes de Slater como sigue [8]:

$$(10) \quad \Psi_{el}(1,2,\dots,n) = \sum_k C_k \Phi_k(1,2,\dots,n)$$

donde

$$\Phi_k(1,2,\dots,n) = M_k \begin{vmatrix} \psi_a(1) & \psi_b(1) & \dots & \psi_n(1) \\ \psi_a(2) & \psi_b(2) & \dots & \psi_n(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_a(n) & \psi_b(n) & \dots & \psi_n(n) \end{vmatrix} = \hat{A}[\psi_a(1)\psi_b(2)\dots\psi_n(n)]$$

$\psi_i$  son los spín-orbitales y  $M_k$  es una constante de normalización. A la expresión de  $\Phi_k$  también es común llamarle un producto antisimetrizado ya que  $\hat{A}$  es el operador de antisimetrización definido implícitamente por el determinante.

Se dice que cada determinante de Slater representa una "configuración" del sistema, de acuerdo a la ocupación de cada uno de los orbitales moleculares en cada determinante.

Es crucial notar que la suma en la ecuación (10) es sólo sobre las configuraciones de spin-orbitales que presenten diferente orden de ocupación electrónica.

Es claro que, en general, una expresión como la dada por (10) contendrá un número muy grande de términos aún cuando admitamos  $\Phi_k$ 's formadas de un número relativamente pequeño de orbitales base. Por ejemplo, si consideramos un sistema formado con 5 electrones y 10 orbitales base, entonces cada configuración de spin-orbitales está dada por la selección de 5

en 20 spin-orbitales, de modo que la expansión completa contendrá  $20!!(15!5!) = 10704$  términos.

Consideremos ahora el caso de capa cerrada (todos los orbitales doblemente ocupados o totalmente desocupados); en este caso es suficiente considerar a la función de onda total como un solo determinante de Slater en donde cada spin-orbital está ocupado y cada orbital espacial está doblemente ocupado, es decir:

$$\begin{aligned} \psi_1 &= \psi'_1 \alpha & \psi_3 &= \psi'_2 \alpha & \dots & \dots & \psi_{2n-1} &= \psi'_n \alpha \\ \psi_2 &= \psi'_1 \beta & \psi_4 &= \psi'_2 \beta & \dots & \dots & \psi_{2n} &= \psi'_n \beta \end{aligned}$$

donde los  $\psi'_i$  son orbitales y los  $\psi_i$  son spin-orbitales. De aquí en adelante omitiremos el subíndice "el" y nos estaremos refiriendo a la función de onda electrónica a menos que se indique lo contrario. Entonces la ecuación (10) se reduce únicamente a:

$$(11) \quad \Psi(1, 2, \dots, 2n) = \frac{1}{\sqrt{(2n)!}} \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \bar{\psi}_1(1) & \dots & \psi_n(1) & \bar{\psi}_n(1) \\ \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots \\ \psi_1(2n) & \bar{\psi}_1(2n) & \dots & \psi_n(2n) & \bar{\psi}_n(2n) \end{vmatrix}$$

Dada la ecuación (11) y la definición de la energía del sistema como sigue

$$(12) \quad E = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle$$

es posible derivar, usando el principio variacional, un conjunto de ecuaciones que permiten obtener los orbitales moleculares que minimizan la energía total electrónica. En términos generales estas ecuaciones son de la forma:

$$(13) \quad \hat{F}(1) \psi_i(1) = \epsilon_i \psi_i(1) \quad i=1, 2, \dots, N$$

donde el operador Hamiltoniano de Fock está definido por:

$$(14) \quad \hat{F}(1) = \hat{H}_0(1) + \sum_i \left[ 2 \hat{J}_i(1) - \hat{K}_i(1) \right]$$

y el Hamiltoniano monoeléctrico está dado por:

$$(15) \quad \hat{H}_0(1) = \frac{p_1^2}{2m} - \sum_{\alpha=1}^N \frac{Z_\alpha e^2}{r_{\alpha 1}}$$

Los operadores  $\hat{J}_k$  y  $\hat{K}_k$  son los operadores de Coulomb y de Intercambio respectivamente, definidos por:

$$\hat{J}_k(1) \Psi_i(1) = \left[ \int \Psi_k^*(2) \frac{e^2}{r_{12}} \Psi_k(2) d\tau_2 \right] \Psi_i(1)$$

$$(16) \quad \hat{K}_k(1) \Psi_i(1) = \left[ \int \Psi_k^*(2) \frac{e^2}{r_{12}} \Psi_i(2) d\tau_2 \right] \Psi_k(1)$$

que a su vez dependen de los orbitales moleculares y, debido a esto, es necesario realizar un proceso iterativo llamado SCF (Self Consistent Field) en el que se empieza por dar un conjunto inicial de OM, se calcula la energía total, se obtiene un nuevo conjunto de OM y esto se repite hasta obtener la convergencia deseada.

La energía electrónica total está dada por,

$$(17) \quad E = 2 \sum_i \int \Psi_i^*(1) \hat{H}_0(1) \Psi_i(1) d\tau_1$$

$$+ \sum_i \sum_j 2 \iint \Psi_i^*(1) \Psi_j^*(2) \frac{e^2}{r_{12}} \Psi_i(1) \Psi_j(2) d\tau_1 d\tau_2$$

$$- \sum_i \sum_j \iint \Psi_i^*(1) \Psi_j^*(2) \frac{e^2}{r_{12}} \Psi_j(1) \Psi_i(2) d\tau_1 d\tau_2$$

que en notación condensada se puede escribir como

$$(18) \quad E = 2 \sum_i H_{ii} + \sum_i \sum_j [2 J_{ij} - K_{ij}]$$

Ahora es muy útil definir el conjunto de energías orbitales monoeléctricas  $\epsilon_i$  como sigue:

$$(19) \quad \epsilon_i = H_{ii} + \sum_j [2 J_{ij} - K_{ij}]$$

que puede interpretarse como el negativo del cambio de la energía total electrónica si se quita un electrón del orbital molecular  $\psi_i$ , esto es, considerando que los orbitales del ión resultante son los mismos que los del átomo neutro con todos sus electrones. A esto se le conoce como el Teorema de Koopmans.

En términos de las energías orbitales, la energía total electrónica será entonces:

$$(20) \quad E = 2 \sum_i \epsilon_i - \sum_i \sum_j [2 J_{ij} - K_{ij}]$$

Ahora notamos que esta energía total no es simplemente la suma de las energías orbitales monoeléctricas, ya que el segundo término en la ecuación (20) hace la corrección de eliminar la cuenta doble en cada interacción electrón-electrón.

Al conjunto de ecuaciones integrodiferenciales (13) se les llama ecuaciones de Hartree-Fock [9][10], en donde  $\epsilon_i$  representa el eigenvalor de energía del orbital molecular  $\psi_i$ .

Formalmente las ecuaciones de Hartree-Fock son iguales para átomos que para moléculas; si en el caso atómico es ya de por sí sumamente complicado resolverlas, en moléculas, la ausencia de simetría rotacional tridimensional y la presencia de integrales en muchos centros (tantos como núcleos haya en la molécula), aumenta tremendamente la complejidad y esto las hace para todo fin práctico, irresolubles.

Sin embargo en 1951, Roothan propuso que los orbitales moleculares fueran expresados como una combinación lineal de orbitales atómicos y a esta aproximación se le denomina LCAO (Linear Combination of Atomic Orbitals) [11].

Hay que notar que el significado físico de esta aproximación radica en que nos interesa representar las propiedades de la molécula y por eso se escogen orbitales atómicos de los átomos involucrados en dicha molécula.

Introduciendo la proposición de Roothan:

$$(21) \quad \Psi_i = \sum_{\mu} C_{\mu i} \varphi_{\mu}$$

en donde  $\varphi_{\mu}$  son los orbitales atómicos y  $\Psi_i$  son los moleculares. En notación matricial (19) se ve como sigue:

$$\Psi = C \Phi$$

donde  $\Psi$  y  $\Phi$  son matrices columna y  $C$  es cuadrada.

Aquí  $\varphi_{\mu}$  no tienen porque ser realmente orbitales atómicos en el sentido de ser eigenfunciones de un Hamiltoniano atómico, sino que son "atómicos" en la medida en que son funciones monoeléctricas centradas en los diferentes núcleos de la molécula; los orbitales atómicos se escogen principalmente por su habilidad de proveer un buen punto de partida para el cálculo de los OM.

Como los  $\varphi_{\mu}$  no son necesariamente ortogonales se define :

$$(22) \quad S_{\mu\nu} = \langle \varphi_{\mu} | \varphi_{\nu} \rangle = \int \varphi_{\mu}^*(r) \varphi_{\nu}(r) d\tau$$

que es la integral de traslape, comunmente llamada de "overlap" [12].

Sin embargo los OM sí deben ser ortogonales, es decir:

$$(23) \langle \psi_i | \psi_j \rangle = \int \psi_i^*(r) \psi_j(r) d\tau_i = \delta_{ij}$$

de modo que en la aproximación LCAO tenemos:

$$(24) \sum_{\mu} \sum_{\nu} C_{\mu i}^* C_{\nu j} \langle \varphi_{\mu} | \varphi_{\nu} \rangle = \sum_{\mu} \sum_{\nu} C_{\mu i}^* C_{\nu j} S_{\mu\nu} = \delta_{ij}$$

que en notación matricial es:

$$(25) \mathbf{C}^{\dagger} \mathbf{S} \mathbf{C} = \mathbf{1}$$

Ahora definamos la densidad de carga en  $\vec{R}$  como sigue:

$$(26) \rho(\vec{R}) = \langle \Psi | \hat{\rho}(\vec{R}) | \Psi \rangle = 2 \sum_i^{\text{ocup.}} \psi_i^*(\vec{R}) \psi_i(\vec{R})$$

que en términos de los orbitales atómicos es

$$(27) \rho(\vec{R}) = 2 \sum_i^{\text{oc}} \sum_{\mu} \sum_{\nu} C_{\mu i}^* C_{\nu i} \varphi_{\mu}^*(\vec{R}) \varphi_{\nu}(\vec{R})$$

$$6 \quad \rho(\vec{R}) = \sum_{\mu} \sum_{\nu} P_{\mu\nu} \varphi_{\mu}^*(\vec{R}) \varphi_{\nu}(\vec{R})$$

donde

$$(28) \quad P_{\mu\nu} = 2 \sum_i^{oc} C_{\mu i}^* C_{\nu i}$$

es la matriz de densidad.

Como la integral de  $\rho(\vec{R})$  sobre todo  $\vec{R}$  debe darnos la carga total, tenemos: -

$$\int \rho(\vec{R}) d\vec{R} = \sum_{\mu} \sum_{\nu} P_{\mu\nu} \int \varphi_{\mu}^*(\vec{R}) \varphi_{\nu}(\vec{R}) d\vec{R}$$

$$\int \rho(\vec{R}) d\vec{R} = \sum_{\mu} \sum_{\nu} P_{\mu\nu} S_{\mu\nu} = 2n$$

Con las relaciones anteriores podemos escribir las ecuaciones (15) y (16) en términos de los orbitales atómicos:

$$(29) \quad \hat{H}_0(1) \psi_i(1) = \sum_{\nu} \hat{H}_0(1) C_{\nu i} \varphi_{\nu}(1)$$

$$(30) \quad \hat{J}_K(1) \psi_i(1) =$$

$$\sum_{\lambda} \sum_{\sigma} \sum_{\nu} C_{\lambda k}^* C_{\sigma k} C_{\nu i} \left[ \int \varphi_{\lambda}^*(2) \frac{e^2}{r_{12}} \varphi_{\sigma}(2) d\tau_2 \right] \varphi_{\nu}(1)$$

$$\hat{K}_k(1) \psi_i(1) =$$

$$(31) \quad \sum_{\lambda} \sum_{\sigma} \sum_{\nu} C_{\lambda k}^* C_{\sigma k} C_{\nu i} \left[ \int \varphi_{\lambda}^*(2) \frac{e^2}{r_{12}} \varphi_{\nu}(2) d\tau_2 \right] \varphi_{\sigma}(1)$$

Las ecuaciones de Hartree-Fock en la forma LCAO son ahora:

$$\hat{F}(1) \psi_i(1) = \sum_{\nu} \hat{H}_0(1) C_{\nu i} \varphi_{\nu}(1)$$

$$(32) \quad + \sum_{\kappa} \sum_{\lambda} \sum_{\sigma} \sum_{\nu} C_{\lambda \kappa} C_{\sigma \kappa} C_{\nu i} \left\{ 2 \left[ \int \varphi_{\lambda}^*(2) \frac{e^2}{r_{12}} \varphi_{\sigma}(2) d\tau_2 \right] \varphi_{\nu}(1) \right.$$

$$\left. - \left[ \int \varphi_{\lambda}^*(2) \frac{e^2}{r_{12}} \varphi_{\nu}(2) d\tau_2 \right] \varphi_{\sigma}(1) \right\}$$

o

$$\hat{F}(1) \psi_i(1) = \sum_{\nu} \epsilon_i C_{\nu i} \varphi_{\nu}(1)$$

Es conveniente introducir la notación siguiente:

$$\langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle \equiv \langle \varphi_{\mu}(1) \varphi_{\lambda}(2) | \frac{e^2}{r_{12}} | \varphi_{\nu}(1) \varphi_{\sigma}(2) \rangle$$

Si multiplicamos ambos lados de la ecuación (32) por  $\varphi_{\mu}^*(1)$

y integramos sobre las coordenadas del electrón 1 tenemos:

$$\sum_{\nu} C_{\nu i} H_{\mu\nu} + \sum_{\kappa} \sum_{\lambda} \sum_{\sigma} \sum_{\nu} C_{\lambda \kappa}^* C_{\sigma \kappa} C_{\nu i} \left[ 2 \langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle - \langle \mu\sigma | \lambda\nu \rangle \right]$$

$$(33) \quad = \sum_{\nu} \epsilon_i C_{\nu i} S_{\mu\nu}$$

siendo 
$$H_{\mu\nu} = \langle \varphi_{\mu}(1) | \hat{H}_0(1) | \varphi_{\nu}(1) \rangle$$

Si en (33) insertamos la matriz de densidad dada por (28)

obtenemos

$$\begin{aligned} \sum_{\nu} C_{\nu i} H_{\mu\nu} + \sum_{\lambda} \sum_{\sigma} \sum_{\nu} P_{\lambda\sigma} [\langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle - \frac{1}{2} \langle \mu\sigma | \lambda\nu \rangle] \\ = \sum_{\nu} \epsilon_i C_{\nu i} S_{\mu\nu} \end{aligned}$$

Definiendo la matriz de Fock como sigue

$$(34) \quad F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} + \sum_{\lambda} \sum_{\sigma} P_{\lambda\sigma} [\langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle - \frac{1}{2} \langle \mu\sigma | \lambda\nu \rangle]$$

obtenemos las ecuaciones de Hartree-Fock de manera compacta:

$$(35) \quad \sum_{\nu} (F_{\mu\nu} - \epsilon_i S_{\mu\nu}) C_{\nu i} = 0$$

o en notación matricial

$$(36) \quad [F - \epsilon S] C = 0$$

donde  $\epsilon$  es una matriz diagonal cuyos elementos  $\epsilon_i$  son las energías orbitales.

El conjunto de ecuaciones homogéneas (35) tendrá solución no trivial únicamente si

$$(37) \quad |F_{\mu\nu} - E_i S_{\mu\nu}| = 0$$

Notemos que el método de Roothan convirtió el conjunto de ecuaciones (13), en un conjunto de ecuaciones algebraicas y por esta razón las ecuaciones de Roothan son la columna vertebral de la teoría de orbitales moleculares.

Para encontrar la energía total de un sistema molecular de capa cerrada en la aproximación LCAO, basta substituir las expresiones de las integrales mono y bielectrónicas en la ecuación (17):

$$(38) \quad E = \sum_{\mu} \sum_{\nu} P_{\mu\nu} H_{\mu\nu} + \frac{1}{2} \sum_{\mu} \sum_{\nu} \sum_{\lambda} \sum_{\sigma} P_{\mu\nu} P_{\lambda\sigma} [\langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle - \frac{1}{2} \langle \mu\sigma | \lambda\nu \rangle]$$

o

$$(39) \quad E = \frac{1}{2} \sum_{\mu} \sum_{\nu} P_{\mu\nu} [H_{\mu\nu} + F_{\mu\nu}]$$

Las ecuaciones de Hartree-Fock resultantes de la aproximación LCAO obviamente requieren de un proceso iterativo ya que la matriz del operador de Fock  $F_{\mu\nu}$  depende de los coeficientes desconocidos  $C_{\mu i}$ .

A continuación describimos los pasos incluidos en un cálculo típico HF-SCF-LCAO-MO:

- a) Especificar un conjunto inicial de orbitales atómicos ("la base"). Comúnmente se usan orbitales tipo Slater de la forma

$$S_{nlm}(\vec{r}) = N r^{n-1} e^{-sr} Y_{lm}(\theta, \varphi)$$

o orbitales Gaussianos:

$$G_{nlm}(\vec{r}) = N r^{n-1} e^{-\alpha r^2} Y_{lm}(\theta, \varphi)$$

que casi siempre se convierten en orbitales reales con combinaciones lineales apropiadas. La ventaja de los orbitales Gaussianos es que el producto de dos de ellos,  $G_a$  centrada en  $a$  y  $G_b$  centrada en  $b$  es una nueva Gaussiana  $G_e$  centrada en  $e$ , lo que significa cientos de veces menos tiempo requerido en el cálculo de las integrales en cuatro centros  $\langle G_a G_b | G_c G_d \rangle = \langle G_e | G_f \rangle$ , comparado con el tiempo requerido para la integral correspondiente en una base de Slater [13].

Desafortunadamente, como en todo, tenemos que pagar un precio por esa enorme simplificación y este es que se requiere un mayor número de Gaussianas para obtener un nivel dado de precisión [14].

b) Calcular las integrales monoeléctricas  $H_{\mu\nu}$  y  $S_{\mu\nu}$ .

c) Calcular las integrales dielectrónicas

$$\langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle \quad \text{y} \quad \langle \mu\sigma | \lambda\nu \rangle$$

d) Calcular los eigenvectores de  $H_{\mu\nu}$ , lo que genera un conjunto de coeficientes  $C_{\nu i}^{(0)}$  y por lo tanto el conjunto inicial de orbitales moleculares.

e) Asignar los electrones por pares a los OM mas bajos si se quiere el estado base y si no, dar la ocupación correspondiente al estado de la molécula que se quiera estudiar.

f) Calcular la matriz de densidad

$$P_{\mu\nu} = 2 \sum_i^{oc} C_{\mu i}^* C_{\nu i}$$

y la energía total electrónica  $E$ , dada por la ecuación (38).

g) Calcular el operador de Fock  $F_{\mu\nu}$  dado por la ecuación (34).

h) Calcular los eigenvectores de  $F_{\mu\nu}$  para obtener un segundo conjunto

de coeficientes LCAO.

i) Regresar al paso f) y repetir hasta que la energía total  $E$  se mantenga fija dentro de la precisión deseada.

Aún a pesar de la inmensa simplificación introducida por la aproximación LCAO, existe la seria limitación en los cálculos de OM del número tan grande de integrales que deben ser evaluadas; muchas son integrales dielectrónicas en varios centros, que consumen gran cantidad del tiempo total del cálculo. Por ejemplo, para una molécula relativamente sencilla como es el CO<sub>2</sub>, es necesario hacer el cálculo de aproximadamente 10E5 integrales para obtener resultados moderadamente aceptables [6].

Para sistemas con una capa abierta, Roothan [15] ha desarrollado un formalismo similar. Huzinaga [16] desarrolló un método para sistemas con dos capas abiertas. Para sistemas con varias capas abiertas, en 1963 Roothan y Bagus hicieron lo mismo [17].

## 2.5 METODOS AB-INITIO, SEMIEMPIRICOS Y DE PSEUDOPOTENCIALES.

Dentro del marco de la teoría de orbitales moleculares es posible distinguir tres tipos básicos de métodos computacionales.

El primer tipo son los llamados ab-initio (de primeros principios). Estos métodos se caracterizan por no apelar a resultados experimentales intermedios para el cálculo de los OM, las energías orbitales y la energía total. En estos métodos se evalúan

todas las integrales cuyas expresiones fueron dadas en el punto anterior sin aproximación alguna.

Debido a la complejidad, al gran número de integrales que se deben evaluar y al alto costo del tiempo de cálculo requerido en computadoras de gran velocidad y eficiencia, se desarrollaron una gran variedad de programas que pertenecen al segundo tipo de métodos, que son los llamados semiempíricos. En estos métodos algunas de las integrales se substituyen por el valor de propiedades atómicas conocidas y, además, se utilizan algunos parámetros que se varían de alguna manera hasta reproducir adecuadamente algunas propiedades experimentales de la molécula en estudio [18].

Dentro de la categoría de los semiempíricos se encuentran los métodos Huckel, Extended Huckel, así como los que utilizan la aproximación ZDO (Zero Differential Overlap), como el CNDO (Complete Neglect of Differential Overlap) o el INDO (Intermediate Neglect of Differential Overlap) [19].

Recientemente ha surgido una nueva clase de métodos que no pertenecen ni a los ab-initio, ni a los semiempíricos, ya que por un lado no utilizan parámetros, y por el otro, contienen fuertes aproximaciones justificadas matemáticamente, que evitan el cálculo de algunas de las integrales de interacción electrónica; estos métodos son llamados de pseudopotenciales.

Existen principalmente 2 variedades de métodos de pseudopotenciales: aquellos que introducen y ajustan parámetros de una manera empírica para reproducir datos experimentales [20] y aquellos que deducen estos parámetros de una manera exacta a partir de principios fundamentales [21].

El método de pseudopotenciales que se utilizó en esta tesis para la elaboración de los cálculos pertenece a estos últimos, los pseudopotenciales no empíricos y, por lo tanto, le dedicaremos las páginas siguientes.

El método de pseudopotenciales consiste fundamentalmente en representar el efecto de los electrones internos, (comunmente llamados del "core", palabra que significa corazón o parte interna) sobre los electrones de valencia, por un término adicional en la parte que representa la energía potencial en el Hamiltoniano electrónico y tomar en cuenta explícitamente unicamente los electrones de valencia.

Con lo anterior, Barthelat y Durand han escrito el operador Hamiltoniano electrónico como:

$$(40) \quad \hat{H} = \sum_{i=1}^{N_v} \left[ \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{\alpha=1}^N W_{\alpha}(i) \right] + \sum_{i < j}^{N_v} \frac{e^2}{r_{ij}}$$

en donde las sumas se realizan unicamente sobre los  $N_v$  electrones de valencia.

El pseudopotencial del átomo  $\alpha$  es en general de la forma

$$(41) \quad W_{\alpha} = -\frac{Z}{r} + \sum \hat{P}_l w_l(r)$$

donde  $Z$  es en este caso la carga del ión formado por el núcleo de  $\alpha$  y los electrones internos.

La función radial  $w_l(r)$  está dada por

$$(42) \quad w_l(r) = \sum_i C_i r^{-n_i} e^{-\alpha_i r^2}$$

y  $\hat{P}_l$  es el operador de proyección sobre el  $l$ -ésimo subespacio de los armónicos esféricos [22], dado por:

$$(43) \quad \hat{P}_l = \sum |Y_{lm}\rangle \langle Y_{lm}|$$

Para cada átomo y para una simetría angular  $l$  dada, el pseudo-orbital atómico  $\phi_v$  correspondiente al verdadero orbital atómico Hartree-Fock  $\psi_v$  queda definido por las siguientes dos condiciones:

a) las partes radiales de  $\phi_i$  y  $\psi_i$  coinciden a una distancia  $r$  del núcleo si  $r < R_c$ , donde  $R_c$  es el radio del "core".

b) la parte radial de  $\phi_i$  decrece monótonamente a cero si  $r > R_c$ .

Los parámetros  $\alpha_i$ ,  $C_i$  y  $n_i$  que aparecen en la expansión del pseudopotencial en la ecuación (42), se obtienen por un ajuste a la solución exacta de la energía y de los orbitales de valencia del átomo en cuestión.

Es posible plantear y resolver las ecuaciones de Hartree-Fock-Roothan [15] que resultan de considerar la aproximación de pseudopotenciales, encontrándose así los orbitales moleculares de valencia, sus eigenvalores y la energía total del sistema [22][23][24].

Se ha demostrado que, con respecto a los cálculos con todos los electrones, los efectos de un cambio de base sobre los cambios en energía total, son menores usando pseudopotenciales [23].

Una de las ventajas más importantes del uso de la aproximación de pseudopotenciales, si no es que la más importante, es que además de reducir considerablemente el número de funciones base, permite la posibilidad de tomar en cuenta efectos de correlación electrónica entre los electrones de valencia [23].

## 2.6 INTERACCION DE CONFIGURACIONES

La teoría HF-LCAO-SCF provee resultados cuantitativamente aceptables de algunas propiedades de moléculas pequeñas. Esta descripción deja mucho que desear cuando dos o mas estados moleculares tienen energías totales similares e interactúan fuertemente, es decir, existe una alta probabilidad de transición entre estos estados moleculares.

En el modelo de la partícula independiente, que es la base de la aproximación HF, escribimos la función de onda electrónica total como un solo determinante de Slater; esto es equivalente a la suposición de que el movimiento de un electrón en particular es independiente de las posiciones instantáneas de los otros  $n-1$  electrones y decimos que los movimientos no están correlacionados.

Puesto que una función de onda dada por un determinante de Slater obedece el principio de Paulí, dos electrones con el mismo spín no pueden ocupar el mismo orbital molecular. El movimiento de tales dos electrones está ya correlacionado en el modelo HF y esta correlación se expresa en la aparición de las integrales de intercambio en la expresión de la energía dada por (37). Generalmente a este efecto se le llama correlación de Fermi.

El hecho de que la probabilidad de encontrar dos electrones en el mismo punto espacial es cero si tienen spines paralelos, tiene importantes implicaciones. La probabilidad de encontrar tres electrones simultáneamente muy cerca entre sí, será muy pequeña puesto que al menos dos de ellos tendrán spines paralelos. Por lo tanto los movimientos electrónicos se correlacionarán por pares, lo cual es de gran ayuda en el tratamiento de los efectos de correlación [25].

En general, la falla mas importante de la aproximación HF es su deficiencia en describir apropiadamente propiedades relacionadas con formación y disociación moleculares en donde ocurren cambios drásticos en la estructura electrónica durante el acercamiento o alejamiento de las especies involucradas.

Ahora nos interesa eliminar errores cuantitativos en la aproximación HF-Roothan y para eso es necesario definir la energía de correlación como sigue: "La energía de correlación para cierto estado con respecto a un Hamiltoniano dado, es la diferencia entre el eigenvalor exacto de ese Hamiltoniano y su valor esperado en la aproximación HF" [26].

La energía de correlación es generalmente un porcentaje pequeño de la energía total de un átomo o molécula. Por ejemplo, en un átomo de neón la energía de correlación es unicamente 0.38 hartrees ó 0.3% de la energía total. Sin embargo ese 0.3% es más de 10 eV, que es más de la energía requerida para romper la mayoría de los



sido reemplazados por los  $\psi_a, \psi_b$ , etc. Es común llamar a las configuraciones que han sido generadas de esta manera, monoexcitaciones, diexcitaciones, triexcitaciones, etc. Las substituciones realizadas se clasifican en internas, semi-internas o externas, dependiendo si el conjunto  $\psi_a, \psi_b, \psi_c, \dots$  está completamente, parcialmente o totalmente fuera del conjunto de orbitales internos (no virtuales).

Se ha observado que una expansión CI que consista de un estado de referencia apropiadamente escogido mas todas las mono y diexcitaciones con respecto a este estado, da una descripción notablemente mejor que la obtenida a nivel SCF. En la mayoría de los casos es posible obtener alrededor del 90% de la energía de correlación con las expansiones CI antes mencionadas [25].

Sin embargo, aún estas expansiones truncadas pueden volverse demasiado grandes ya que fácilmente se obtienen expansiones del orden de 50 000 términos. Por lo anterior se han desarrollado métodos y criterios para reducir mas aún la expansiones CI. Una manera de reducir la expansión consiste en percatarse de que sólo contribuirán aquellas configuraciones que pertenezcan a alguna de las representaciones irreducibles del grupo puntual del sistema en cuestión.

Es muy común introducir las configuraciones que resultaron importantes en el cálculo anterior en la iteración siguiente hasta que no se generen nuevas configuraciones, manteniendo constante el

valor del mínimo coeficiente en la expansión CI.

"Ordinary language is a map which, due to its intrinsic inaccuracy,, has a certain flexibility so that it can follow the curved shape of the territory to some degree. As we make it more rigorous this flexibility gradually disappears and with the language of mathematics we have reached a point where the links with reality are so tenuous that the relation of the symbols to our sensory experience is no longer evident. This is why we have to supplement our mathematical models with verbal interpretations, again using concepts which can be understood intuitively, but which are slightly ambiguous and inaccurate"

Fritjof Capra.

## C A P I T U L O      I I I

En este capítulo daremos una breve descripción de los programas que fueron usados para la elaboración de los cálculos reportados en el último capítulo.

### 3.1 PROGRAMA PSHONDO

El propósito de este programa es realizar cálculos SCF de capa cerrada para sistemas hasta de 30 átomos, 70 capas, 240 funciones gaussianas primitivas y un total de 120 funciones base ya contraídas.

Este programa es una versión modificada del original HONDO, en la que es posible manejar pseudopotenciales para átomos hasta Xe, a nivel no relativista. El número máximo de términos en el operador del pseudopotencial es de 400.

La simetría de la molécula es tomada en cuenta para la evaluación de las integrales monoelectrónicas. También, si se desea, es posible realizar un análisis de poblaciones de Mulliken [22].

La evaluación de las diferentes integrales requeridas se realiza por las cuadraturas de Gauss-Hermite y Rys [28].

Los datos de entrada requeridos son los siguientes:

- a) La carga de la molécula.
- b) Nombre y número atómico de los diferentes centros.
- c) Carga nuclear; si se usan pseudopotenciales es la carga del ión formado por el núcleo menos los electrones internos.
- d) El grupo puntual del sistema.
- e) Las posiciones de los diferentes centros.
- f) Los tipos de capas (s,p,d) y el número de ellas para cada centro.
- g) La forma de contracción de las funciones primitivas.
- h) Exponentes y coeficientes de las primitivas.
- i) Los parámetros necesarios para definir los pseudopotenciales de cada centro.
- j) Número máximo de iteraciones SCF permitidas y el valor del parámetro de convergencia deseado.
- k) La matriz formada por los coeficientes iniciales de los orbitales SCF ocupados.

El programa produce como salida cuatro archivos. En el primer archivo se encuentran los datos generales. En el segundo están las matrices formadas por las integrales mono y bielectrónicas. En el tercer archivo se escriben los eigenvectores (coeficientes finales de los orbitales SCF) y sus respectivos eigenvalores (energías orbitales).

Finalmente, en el cuarto archivo se escribe la energía nuclear, los valores de las energías electrónicas en cada ciclo, los eigenvectores y la energía final, si es que esta converge; también, si se pidió, se escriben los resultados del análisis de poblaciones de Mulliken.

Cuando se tiene algún orbital semiocupado, se realiza un cálculo SCF utilizando la aproximación de Nesbet y se obtiene la energía corregida para un doblete con un orbital semiocupado [29].

### 3.2 PROGRAMA IJKL

Este programa transforma las integrales mono y bielectrónicas calculadas en PSHONDO, en integrales expresadas en la base de orbitales moleculares.

El programa toma en cuenta de dos maneras diferentes las propiedades de simetría asociadas al grupo puntual de la molécula considerada:

- a) Utiliza directamente el archivo de integrales de PSHONDO que no contiene mas que un solo representante para todas las integrales que se deducen unas de otras por las transformaciones del grupo puntual.
- b) No calcula las integrales moleculares que son nulas por razones de simetría [30].

Una parte sumamente útil es la que clasifica los orbitales moleculares de acuerdo a las representaciones irreducibles del grupo de la molécula.

Todos los datos de entrada requeridos estan en tres de los cuatro archivos creados por PSHONDO. En el primero estan las integrales mono y bielectrónicas. En el segundo los orbitales moleculares del cálculo SCF. En el tercero estan los datos de PSHONDO que serán reutilizados por IJKL.

Como salida se generan tres archivos. Uno contiene toda la información relativa a la simetría de los orbitales moleculares. El segundo contiene las semimatrices de las integrales monoeléctricas  $H(i,j)$ ,  $J(i,j)$ ,  $K(i,j)$  y la semimatriz del operador de Fock definido

para el estado de referencia en capas cerradas

$$F_{ij} = \langle i|h|j \rangle + 2 \langle ik|jk \rangle - \langle ik|kj \rangle$$

El tercer archivo de salida contiene las integrales moleculares bielectrónicas

$$I_{ijkl} = \langle ik|1/R_{12}|jl \rangle$$

### 3.3 PROGRAMA FOCK

Este programa efectúa el cálculo y la diagonalización de la matriz asociada al operador de Fock en una base de orbitales moleculares.

Los valores de este operador y la energía total coinciden con los obtenidos en el proceso SCF de PSHONDO sólo cuando se trata de un sistema de capa cerrada. Cuando se tiene capa abierta este programa agrega un electrón de más para cerrarla y posteriormente, en CIPSI, es necesario hacer la monoexcitación correspondiente para recuperar el sistema de capa abierta que se tenía.

FOCK crea un archivo en donde escribe la semimatriz diagonalizada por bloques del operador de Fock, teniendo en cuenta el orden de los orbitales moleculares de acuerdo a las representaciones irreducibles del grupo puntual del sistema en cuestión. Cuando se tiene capa cerrada, los elementos en la diagonal son precisamente los eigenvalores de los orbitales moleculares obtenidos en PSHONDO.

### 3.4 PROGRAMA CIPSI

CIPSI es un programa de interacción de configuraciones que parte de un estado de referencia en capas cerradas  $D_0$ .

Los determinantes  $D_k$  excitados respecto a la referencia  $D_0$  se generan al substituir uno o mas spin-orbitales ocupados por un número equivalente de spin-orbitales virtuales, compatibles con la simetría y el spin del estado en cuestión.

El programa consta de 3 partes. La primera realiza la diagonalización de  $H$ , que se lleva a cabo primero en el interior de un subespacio restringido de determinantes de simetría adecuada (espacio de  $S$ ). De este modo se obtiene para el estado considerado una función de onda multiconfiguracional y una energía variacional  $E_m$ .

La selección de las energías de orden cero  $E_m$  de los estados  $y$   $E_i$  de los determinantes que pertenecen a  $S$ , definen la partición del Hamiltoniano. Se cuenta con tres particiones:

i) Möller-Plesset Baricéntrica (MPB) [Möller-Plesset].

ii) Epstein-Nesbet Baricéntrica (ENB).

iii) Epstein-Nesbet de Valores Propios (ENVP).

A continuación, cada partición define un operador de perturbación  $V$  y la energía de cada estado  $M$  es calculada por teoría de perturbaciones Rayleigh-Schrödinger hasta segundo orden; las perturbaciones a la función de onda se hacen hasta primer orden [31].

Finalmente, los determinantes  $D_i$  que no fueron incluidos en  $S$  y que son tales que para el estado  $M$  tienen un coeficiente mayor que cierto valor, son juzgados importantes e impresos en la salida junto con las energías finales de las tres particiones. Los determinantes importantes pueden, de esta manera, ser incluidos en  $S$  y el cálculo ser iterado hasta obtener la convergencia deseada.

## C A P I T U L O   I V

### 4.1 LA IMPORTANCIA DE LOS CUMULOS METALICOS

Uno de los campos actuales de investigación mas importantes en física molecular y química cuántica es el estudio de los estados que se presentan en superficies metálicas y la relación que tienen con los problemas de quimisorción y catálisis.

El estudio de pequeños cúmulos metálicos es muy importante desde 3 diferentes puntos de vista, uno de los cuales puede tener aplicación práctica inmediata.

El primer aspecto en el que los cúmulos metálicos se hallan íntimamente relacionados es el problema catalítico de adsorción de especies en superficies metálicas.

El segundo problema en el que se ven involucrados los cúmulos metálicos es el de los efectos no-aditivos que aparecen en las interacciones entre los átomos del cúmulo que pueden tener efecto en la estabilidad de dichos cúmulos.

El tercer y último aspecto, pero tal vez el de mayor relevancia práctica a corto plazo, es el de la activación selectiva de enlaces en hidrocarburos saturados por pequeños cúmulos metálicos.

A continuación daremos una breve discusión sobre cada uno de estos problemas.

#### 4.2 EL PROBLEMA CATALITICO DE LA ADSORCION

Recientemente se han hecho estudios teóricos de pequeños aglomerados de átomos metálicos [32] que se relacionan cada vez más con fenómenos catalíticos [33].

En particular, dentro de la catálisis heterogénea el estudio de cúmulos metálicos es decisivo ya que desde hace algún tiempo se vienen usando catalizadores metálicos altamente dispersos, que son preparados y caracterizados por métodos sumamente precisos y específicos [34]. Por lo anterior y considerando que los catalizadores metálicos generalmente se encuentran en forma de microcristales de unos pocos Angstroms de diámetro, sería deseable llegar a entender la naturaleza de la interacción que ocurre entre el adsorbato y un pequeño conjunto de átomos metálicos.

La importancia de entender el cómo y el porqué de estas interacciones radica en que la hipótesis básica en catálisis postula que las especies adsorbidas son, o precursores o intermediarios en la reacción catalítica [35].

Ozin [36] ha demostrado que la naturaleza del enlace entre estos pequeños cúmulos y el adsorbato es muy similar al que se presenta entre el adsorbato y superficies metálicas extensas. También desde el punto de vista experimental es clara la similitud entre los cúmulos y las superficies metálicas involucradas en problemas catalíticos.

Los cúmulos metálicos pequeños han sido frecuentemente usados como modelos de partes de superficies de redes cristalinas [37]. Aún más, como se ha demostrado [38] que generalmente la actividad catalítica del metal está determinada por la topología presente en las irregularidades de la superficie tales como picos, valles, escaleras, terrazas y esquinas, muchos investigadores han especulado en el sentido de que las propiedades catalíticas sean producto de un fenómeno local, es decir, en donde únicamente están involucrados unos cuantos átomos que espacialmente se encuentren cerca del sitio catalítico [39].

Este modelo de "interacción local" ha sido objeto de fuertes críticas e intensos análisis [35][40].

Generalmente los estudios teóricos de adsorción empiezan colocando un adsorbato sobre un cúmulo pequeño para posteriormente ir añadiendo mas y mas átomos hasta que el cúmulo sea lo suficientemente grande como para que su efecto sobre el adsorbato sea indistinguible del producido por una superficie metálica "infinita". Dónde y cómo colocar los átomos nuevos es todavía un

proceso de ensayo y error.

Recientemente se han desarrollado técnicas en base al análisis de muchos cuerpos que proporcionan criterios de cómo escoger los cúmulos para estudios de adsorción; estos nuevos métodos permiten, además, obtener una visión bastante buena del panorama "local" vs. "colectivo" [41].

Los métodos que han sido usados con éxito en estudios teóricos de cúmulos metálicos y en particular, de cobre, pueden clasificarse en dos categorías:

- a) cálculos ab-initio con todos los electrones y
- b) cálculos con pseudopotenciales no empíricos.

Entre todos esos estudios, sólo los dirigidos al pequeño cúmulo  $\text{Cu}_2$  han rebasado el nivel SCF y han incluido las correcciones dadas por la interacción de configuraciones extensivamente [42].

Sin embargo hay que tomar en cuenta que estos estudios CI del  $\text{Cu}_2$  implican un alto costo computacional, ya que es necesario incluir configuraciones que permitan excitaciones de la capa d del cobre para obtener resultados correctos de energías de disociación y distancias de equilibrio. Esto sólo fue posible usando el método de pseudopotenciales [42a).

Por lo anterior y considerando que estudios CI que incluyan excitaciones de los electrones  $d$  harían que el costo del cálculo con todos los electrones fuera prohibitivamente alto para cualquier cúmulo mas allá de  $\text{Cu}_2$ , parece natural esperar que cualquier estudio teórico para cúmulos mayores involucre casi obligadamente el uso de pseudopotenciales [43].

Por otro lado, uno de los problemas mas interesantes y controvertidos en estado sólido y física molecular es el de cuántos átomos metálicos se requieren y bajo qué condiciones para reproducir las características macroscópicas del metal como son la energía de cohesión, estructura de bandas, función trabajo y propiedades magnéticas.

Gracias al estudio de cúmulos metálicos pequeños a nivel SCF + CI se ha podido encontrar respuestas a las analogías y diferencias planteadas con respecto a las propiedades del metal ya mencionadas [44][45].

Desde el punto de vista práctico, los cúmulos diatómicos y triatómicos de metales de transición representan los sistemas mas simples en los cuales se puede estudiar los efectos de los electrones  $d$  en los enlaces que pueden formarse entre los átomos del cúmulo y algún adsorbato.

A pesar de que el cobre es un caso límite de metales de transición ya que en sus estado base la capa d está llena, numerosos estudios han sido llevados a cabo en cúmulos pequeños de cobre.

Una de las dificultades específicas que aparecen en la descripción del papel de los electrones d en los enlaces, es la cercanía energética de diferentes configuraciones electrónicas y, en particular, cuando el número de electrones d varía [45]. El caso del cobre es un ejemplo claro ya que estas dificultades aparecen inmediatamente porque el estado 2D ( $3d^9, 4s^2$ ) está solamente 1 eV arriba del estado base 2S ( $3d^{10}, 4s^1$ ) en tanto que los cálculos HF-SCF predicen prácticamente degeneración; en estos casos, para obtener la energía correcta de transiciones es necesario casi siempre un proceso de interacción de configuraciones exhaustivo.

Desde hace algunos años se hicieron estudios cuidadosos incluyendo interacción de configuraciones para cúmulos de Litio [46][51] y gracias a ellos se obtuvieron respuestas a problemas que aparecían al tratar de explicar la activación del enlace de la molécula de Hidrógeno en presencia de uno o varios átomos de este metal.

Recientemente se han venido realizando cálculos SCF con el método de pseudopotenciales incluyendo CI en sistemas similares como Cu-H<sub>2</sub> y Pd-H<sub>2</sub> [47]. Estos estudios permiten una comparación casi directa de los efectos que producen los electrones d en los procesos de adsorción oxidativa y su inverso, la eliminación reductiva.

En particular se ha observado que, a diferencia de lo que ocurre en el caso Li-H<sub>2</sub>, en el sistema Cu-H<sub>2</sub> existe lo que se ha llamado el efecto de retrodonación de carga, lo que permite más fácilmente la labilización del orbital molecular sigma enlazante en la molécula de Hidrógeno [48].

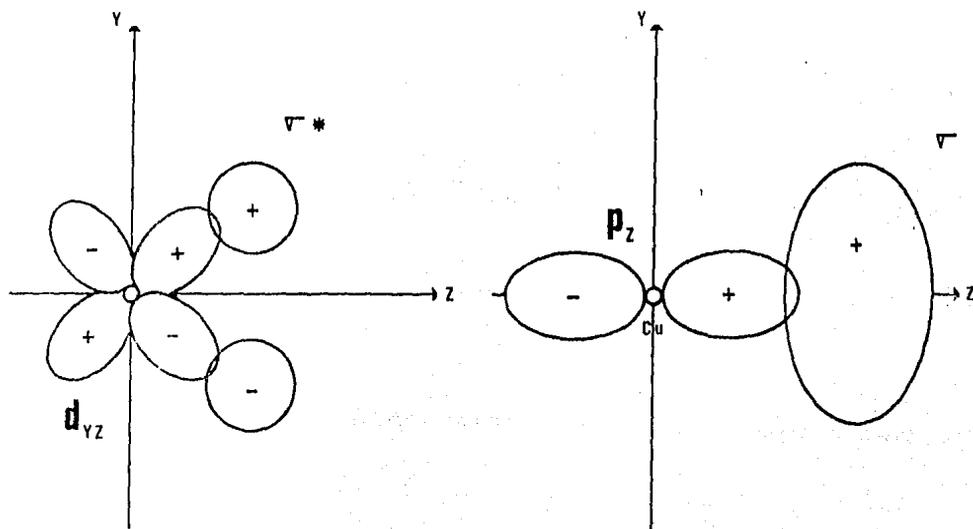


Figura 1. Retrodonación de carga

Este fenómeno está íntimamente ligado a procesos de redistribución electrónica en los orbitales moleculares formados principalmente debido a la presencia de los electrones d del cobre. Se ha podido explicar con bastante éxito [49] el porqué de la ausencia de este fenómeno en sistemas en los que no existen

electrones d.

Hay que notar que se trata de dos problemas diferentes cuando nos referimos a la interacción entre los átomos de un cúmulo en cuanto al papel que juegan los electrones d en sus enlaces y, el efecto de estos electrones del metal de transición sobre la interacción que pueda existir con algún adsorbato. Nosotros estamos interesados en las propiedades catalíticas que esta clase de electrones dan a los metales de transición.

#### 4.3 EL PROBLEMA DE LA NO ADITIVIDAD

El problema de muchos cuerpos es uno que se ha conocido desde hace mucho tiempo. Ya desde el siglo antepasado la gente que se dedicaba a la mecánica celeste se percataba del problema que aparece cuando se toma en cuenta el efecto de la presencia de un tercer cuerpo en la interacción entre otros dos.

Como ya se mencionó en el punto 2 de este capítulo, todavía no es posible dar criterios rigurosos que nos guíen en la búsqueda de soluciones a los problemas catalíticos de adsorción que involucren cúmulos metálicos. Sin embargo recientemente se ha desarrollado una técnica que puede demostrar ser muy valiosa en la selección de los cúmulos para estudios de adsorción [41].

Básicamente la técnica consiste en la descomposición de la energía de interacción entre el cúmulo y el adsorbato.

Generalmente la energía de estabilización o energía de interacción de un sistema compuesto se define [49] como la energía total del sistema compuesto menos la energía de cada uno de sus componentes, es decir:

$$(44) \quad E_{\text{int}}(n) = E(n) - n E(1)$$

en donde  $E(n)_{\text{int}}$  es la energía de interacción,  $E(n)$  es la energía total del sistema compuesto de  $n$  elementos iguales y  $E(1)$  es la energía total de cada componente. De manera más general podríamos escribir

$$(45) \quad E_{\text{int}}(n) = E(n) - \sum_{k=1}^n E(k)$$

en donde  $E(k)$  es la energía del  $k$ -ésimo componente.

Ahora, a partir de la teoría de muchos cuerpos [50], descomponemos esta energía de interacción en las contribuciones por pares, tripletes, cuartetos, etc., es decir:

$$(46) \quad E_{\text{int}}(n) = \sum_{k=2}^n E(k,n) = E(2,n) + E(3,n) + \dots$$

$$(47) \quad E_{\text{int}}(n) = E_{\text{ad}}(2,n) + \sum_{k=3}^n E_{\text{no-ad}}(k,n)$$

donde a  $E_{ad}(2,n)$  le llamaremos la energía aditiva de dos cuerpos y a

$$\sum_{m=3}^n E_{no-ad}(m,n)$$

la contribución no-aditiva a la energía de interacción.

Notamos inmediatamente que la contribución no-aditiva a la energía de interacción proviene de considerar los términos que involucran 3,4 ó más cuerpos.

Cada término que aparece en la contribución no-aditiva a la energía de interacción es una suma sobre todos los multipletes de tamaño  $m$  contenidos en el sistema de  $n$  cuerpos, o sea:

$$(48) \quad E_{no-ad}(m,n) = \sum_{i=1}^l E(m_i, n)$$

donde

$$l = n! / m!(n-m)!$$

y la energía de interacción para cada multiplete se calcula según la ecuación (45).

De acuerdo a lo anterior podemos escribir la energía de interacción de manera general como sigue:

$$(49) \quad E_{int}(n) = E_{ad}(2,n) + \sum_{m=3}^n \sum_{i=1}^l E(m_i, n), \quad l = n! / m!(n-m)!$$

Clasicamente sabemos que mientras más negativa sea la energía de interacción, mayor es la energía que es necesario suministrar a un sistema para descomponerlo en sus elementos y, por lo tanto, se dice que el sistema es mas estable.

Por otro lado, se han hecho una serie de estudios de la estabilidad y propiedades de quimisorción en cúmulos de Litio [51] y se ha observado lo que se ha llamado el efecto de "alternancia de signos". Este efecto consiste en que los signos de las contribuciones a la energía de  $m$  cuerpos van alternándose. Por ejemplo, en el caso de cúmulos de Litio hasta de 6 átomos, la contribución a la energía de interacción de los pares, cuartetos y sextetas fue negativa, es decir estabilizadora, mientras que las contribuciones de tríadas y quintetas fueron positivas ó desestabilizadoras.

Hay que hacer notar que no es posible generalizar lo anterior y mucho menos poder predecir a-priori el signo que va a tener cada contribución a la energía de interacción para un sistema en particular y con una geometría dada.

Un enfoque nuevo y completamente diferente en problemas catalíticos consiste en considerar al catalizador como un tercer cuerpo promotor, por ejemplo, del rompimiento de enlaces en la adsorción disociativa [41].

Recientemente se ha propuesto que es posible analizar el grado de localización en la interacción entre un adsorbato y una superficie catalizadora, haciendo uso de un parámetro  $\epsilon$  definido como el cociente de la energía no-aditiva entre la contribución por pares ó localizada:

$$(50) \quad \epsilon = \left| \frac{E_{no-ad}}{E_{ad}} \right|$$

Desde el punto de vista intuitivo es claro porqué se asocia la energía aditiva (por pares) a una interacción localizada, mientras que a la energía no-aditiva definida como la energía resultante de todas las tríadas, cuartetos, etc., se le dá un carácter no localizado.

En el caso particular del sistema LiH<sub>2</sub> en donde se considera al átomo de Litio como el catalizador responsable de la ruptura del enlace H-H, se observó que conforme la molécula de Hidrógeno va acercándose al Litio, la energía repulsiva ( $E_{no-ad} < 0$ ) de tres cuerpos sobrepasa la energía aditiva originalmente atractiva [41]; esto significa que el átomo de Litio trataría de formar un par Li-H con alguno de los Hidrógenos, pero la presencia simultánea de los tres cuerpos introduce una repulsión extra, no entre par alguno, sino como una energía intrínsecamente no-aditiva y por lo tanto no localizada. Si en cambio se aleja un poco alguno de los Hidrógenos,

la energía aditiva disminuye pero este efecto se compensa con la rápida disminución de la energía no aditiva, de modo que la energía total de interacción se hace mas negativa, lo que favorece el rompimiento del enlace H-H.

El anterior es un ejemplo en el que esta justificado decir que el rompimiento catalítico del enlace H-H está guiado por el término no-aditivo de la energía de interacción.

En el último capítulo se hace un estudio a nivel de interacción de configuraciones de los efectos no-aditivos y la estabilidad del cúmulo Cu<sub>3</sub>.

#### 4.4 ACTIVACION SELECTIVA DE ENLACES EN HIDROCARBUROS SATURADOS: POR COMPLEJOS METALICOS

El entendimiento de los fenómenos que dan lugar a la activación selectiva de los enlaces C-C y C-H es muy importante en varios procesos catalíticos industriales, en particular los relacionados con la industria del petróleo. Por ejemplo, en los procesos de deshidrogenación, reformación y desintegración catalítica utilizados en la obtención de gasolinas y otros derivados petroquímicos.

Primero hay que hacer notar que como los hidrocarburos saturados, también llamados alcanos, son los compuestos orgánicos mas abundantes y estables, es de gran interés la comprensión de los procesos que lleven a la activación de los enlaces, cuyas energías son relativamente altas.

Desde hace mucho tiempo se han venido haciendo reacciones de funcionalización y polimerización de alcanos. El problema con este tipo de reacciones es que requieren de grandes cantidades de energía, ya sea térmica, lumínica o química, y son muy poco selectivas.

En los últimos 10 ó 15 años se ha llevado a cabo una gran cantidad de investigación tendiente a la activación selectiva de enlaces C-H mediante la inserción intermolecular directa (adición oxidativa) de un centro metálico dentro del enlace C-H, dando como

resultado un complejo metal-hidro-alquilo. Esta clase de reacciones pueden esquematizarse como sigue:

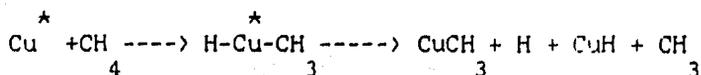


Se han encontrado múltiples reacciones de este tipo que tienen como denominador común el hecho de la utilización de mecanismos fotoquímicos para la conversión de hidrocarburos saturados en moléculas orgánicas funcionales.

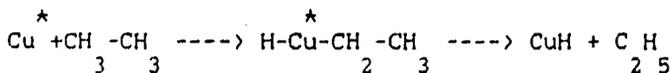
Por otra parte, el estudio de las reacciones en fase gaseosa de átomos metálicos de los grupos II y IIA de la tabla periódica (tales como Hg, Cd, Zn, y Mg), en sus primeros estados excitados singulete  $1S$  y triplete  $3P$  con algunos alcanos como metano, etano, pentano y varios más, tienen como objetivo principal el determinar los mecanismos por los cuales los átomos en sus estados electrónicos excitados pierden sus energías en simples colisiones bimoleculares.

La no reactividad de átomos y dímeros metálicos en sus estados base se ha observado en reacciones de mercurio, vanadio y pequeños cúmulos de plata en matrices de alcanos ( $C_nH_{2n+2}$ ;  $n=1,10$ ) solidificados a temperaturas que varían entre los 10 y los 300 K.

Se han obtenido resultados de estudios fotoquímicos de reacciones de átomos de Mg, Fe, Co, Cu, Zn, Ag y Au con metano; en el caso particular de Cu se muestra inequívocamente que la fotoreacción primaria es la inserción del átomo de Cu fotoexcitado dentro del enlace C-H del metano y, este complejo por segunda fotólisis, se disocia para formar los productos [52]a), es decir:



Uno de los estudios mas interesantes por su posible aplicabilidad práctica es la fotoactivación del etano por medio de átomos de cobre fotoexcitados. En esta reacción se ha demostrado una inserción selectiva de los átomo de cobre dentro del enlace C-H del etano, dejando intacto el enlace C-C, formando el complejo metaestable etilhidruro de cobre; éste, como en el caso del metil hidruro de cobre, por una segunda fotólisis da origen al etil y CuH:



Recientemente, en un intento por conocer la capacidad que pudiesen tener los cúmulos de átomos metálicos fotoexcitados en la activación de alcanos, se ha investigado la fotoreacción de dímeros de cobre con metano usando los fotones correspondientes a la

transición electrónica ---> del dímero, habiéndose encontrado una eficiente abstracción de átomos de Hidrógeno desde el metano para producir radicales libres  $\text{CH}_3$  [52]b).

Desde el punto de vista tecnológico, estos estudios son importantes ya que se vislumbra la posibilidad de usar fotones mas económicos que los usados hasta ahora, puesto que se pasa de la región UV a la visible. Estudios teórico-experimentales recientes de cúmulos de cobre hasta de 6 átomos en aislamiento matricial, muestran una tendencia a disminuir la energía de separación entre el HOMO y el LUMO de estos cumulos al aumentar su tamaño [52]c), lo que hace que se requiera menor energía para su fotoactivación.

## C A P I T U L O V

### 5.1 Antecedentes

La naturaleza del enlace metal-metal y la estructura electrónica de cúmulos metálicos y superficies es un tema de gran interés en particular en las áreas de catálisis heterogénea, fisicoquímica de superficies y estado sólido.

Las posibilidades económicas y de cómputo para un entendimiento detallado de la geometría y estructura electrónica de pequeños cúmulos metálicos y la relación tan cercana con problemas catalíticos han aumentado inmensamente la investigación en este campo.

Desde un punto de vista práctico es de gran importancia la caracterización de especies que cuentan con 6 átomos o menos, ya que se están preparando cada vez mas catalizadores ultradispersos, es decir, cúmulos de 10 átomos o menos [49].

Como un ejemplo de lo anterior basta mencionar las propiedades altamente selectivas del cúmulo  $\text{Cu}_2$  sobre los enlaces C-H del etano, lo que posteriormente permite una alternativa para los procesos de polimerización que son de tanta importancia industrial.

Para el proceso de nucleación, indispensable en la construcción de catalizadores ultradispersos, es crucial un análisis de la estabilidad de cada uno de los cúmulos que surgen al ir añadiendo mas átomos a los cúmulos anteriores.

Desde hace aproximadamente 10 años a la fecha se han venido haciendo experimentos para determinar propiedades de cúmulos pequeños atrapados en matrices superenfriadas de gases nobles.

Sin embargo el conocimiento de estas propiedades es relativamente restringido a nivel experimental ya que las técnicas espectroscópicas dan poca información acerca de la estructura detallada de estos cúmulos.

En 1975 [53] se realizó el primer experimento de aislamiento matricial en donde fue posible identificar con toda certeza la existencia del cúmulo  $Cu_3$  mediante espectros de absorción en la región UV-visible.

Muy recientemente se han venido haciendo estudios experimentales de  $Cu_3$  usando resonancia de spin electrónico [54], resonancia Raman [55], espectroscopía de absorción UV-visible [53][56] e incluso espectroscopía fluorescente en fase gaseosa por primera vez, usando haces moleculares [57].

Se han hecho numerosos estudios teóricos de cúmulos de cobre por una variedad de métodos. Sin embargo, en el caso de  $Cu_3$  hay poca concordancia en cuanto a los resultados de estos estudios. Por

ejemplo, Baetzold [58]a)b), Anderson [59] y Bachmann et al. [60] predicen que la geometría estable es lineal, mientras que los grupos de Miyoshi [44] y de Richtmeier [61] predicen que es un arreglo triangular el que presenta la mayor estabilidad.

## 5.2 Método

Se hizo el análisis SCF + CI de cuatro estructuras de  $\text{Cu}_3$  que llamaremos lineal, obtuso, regular, agudo y de todos los pares de  $\text{Cu}_2$  a diferentes distancias incluidos en ellas. A continuación se muestra cada una de las estructuras de  $\text{Cu}_3$  con sus parámetros geométricos.

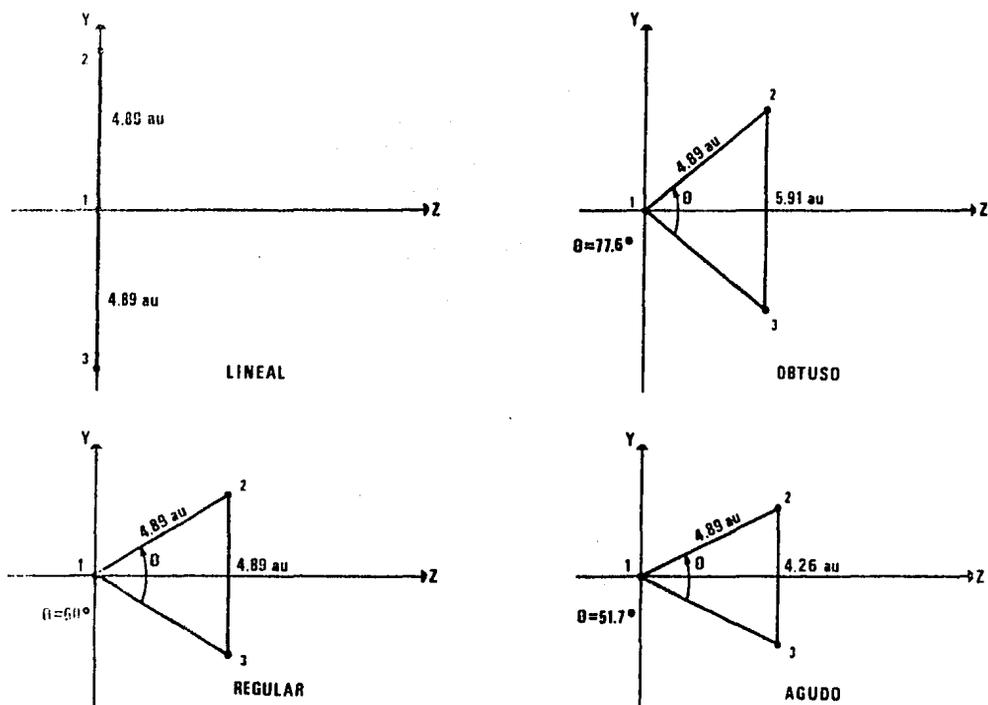


Figura 2

El análisis SCF + CI completo para cada sistema estudiado incluye la corrida de los programas PSHONDO, IJKL, FOCK y CIPSI en ese orden.

Obsérvese que para el sistema Cu<sub>3</sub> únicamente se hizo variación en el ángulo interno  $\theta$ , manteniendo constante la distancia de los lados equivalentes de un triángulo isóceles en 4.89 a.u., que es la distancia optimizada por Miyoshi et al. [44] para el triángulo equilátero. Se mantuvo esta distancia por ser la intermedia entre las optimizadas para el arreglo obtuso y el agudo.

Anexamos a continuación para efectos de comparación, la tabla que muestra las geometrías optimizadas por Miyoshi et al.

Cu <sub>3</sub>	R (a.u.)	$\theta$ (o)	Grupo
Lineal	4.72	180	D <sub>oo</sub> h
Obtuso	4.72	77.6	C <sub>2v</sub>
Regular	4.89	60	D <sub>3h</sub>
Agudo	5.29	51.7	C <sub>2v</sub>

Tabla 1

La base usada es del tipo doble-zeta, cuyos exponentes y coeficientes están dados en la tabla siguiente.

Cu	Exponentes	Coefficientes
4s	0.65049	-0.189016
	0.110206	0.623837
	0.03765	1.0
4p	0.28	1.0
	0.060502	1.0
3d	28.866869	0.069830
	7.727309	0.296585
	2.355511	0.479421
	0.656893	0.433764
	0.12	0.129850

Tabla 2

Se trata de una base gaussiana con contracción (3,2,5/2,2,2) que fue optimizada simultáneamente para los estados 2S, 2P y 2D, reproduciéndose bastante bien las diferencias entre estos 3 estados [48]. Como nuestro propósito es usar una base de tamaño razonable y al mismo tiempo lo suficientemente flexible se añadieron las dos funciones p de los orbitales de polarización.

Hay que mencionar que en los cálculos SCF para capas abiertas (en todas las estructuras de Cu<sub>3</sub>) el programa PSHONDO usa la aproximación de Nesbet comunmente aceptada [29].

Se hicieron, como pruebas de la eficiencia de la base, los cálculos de las distancias de equilibrio y energías de disociación de los sistemas Cu-H y Cu-Cu; en la página siguiente aparecen comparativamente los resultados SCF, CI y experimentales.

Cu-H	Experimentales	CIPSI	SCF
Req (au)	2.76	2.72	2.91
E.D. (eV)	2.85	2.86	1.74
Cu-Cu			
Req (au)	4.1956	4.2096	4.5680
E.D. (eV)	2.05	1.9442	0.5633

Tabla 3. Ver referencia [48].

Como se puede ver, los resultados a nivel CI son notablemente mejores que los obtenidos a nivel SCF

El error de superposición de base que eventualmente podría haber sido introducido por la presencia de las funciones de polarización fue probado en  $\text{Cu}_2$  y para la distancia de equilibrio se obtuvo una discrepancia del orden de 0.001 a.u., lo que junto con lo anterior, nos hace tener confianza en la base usada.

Las cuatro estructuras fueron tratadas en PSHONDO con el grupo  $C_{2v}$  por homogeneidad, aún cuando la lineal podía haber sido  $D_{\infty h}$  y la regular podía haberse tratado como  $D_{3h}$ .

Los resultados reportados en el siguiente punto están basados en la teoría de pseudopotenciales no-empíricos de Durand y Barthelat [21] usando los parámetros optimizados del pseudopotencial reportados por Pellisier en su trabajo de  $\text{Cu}_2$  [45]; se ha demostrado que en los parámetros del pseudopotencial del cobre usado aquí ya están incluidos los efectos relativistas [62].

Se trata de un pseudopotencial que simula un "carozo" de Argón, es decir elimina 18 electrones internos y nos permite considerar explícitamente sólo 11 electrones por cada átomo de cobre.

En la siguiente tabla se dan los valores de los parámetros del pseudopotencial usado para el cobre.

L	EXPONENTE	COEF.	N	COEF.	N	COEF.	N
0	2.69656	13.61830	-1	-24.6237	0	71.2462	2
1	0.59640	0.12938	-2	7.86936	-1	2.91457	0
2	1.46546	-0.83537	-2	-3.2206	-1	6.79311	1
						-5.57008	2

Tabla 4

En cuanto al procedimiento de interacción de configuraciones realizado con el programa CIPSI, se construyeron los espacios de referencia S para las cuatro estructuras mediante iteraciones sucesivas de CIPSI, obteniéndose para todas ellas aproximadamente 13 excitaciones (mono, di y tri) con un coeficiente mayor a 0.05; estas excitaciones generan, tomando en cuenta perturbaciones hasta de segundo orden, más de 1.5 millones de configuraciones en los cuatro casos.

Como ya se mencionó en el capítulo anterior, el espacio S (de referencia) se escoge incluyendo todos los determinantes cuyos coeficientes de interacción con el estado original (en este caso sólo el 2S), sean mayores que un cierto umbral. En nuestros cálculos este umbral fue de 0.05 para las 4 estructuras y todos los pares involucrados en ellas.

Todos los cálculos fueron realizados en las computadoras VAX del Instituto de Física de la UNAM y de la Subdirección de Investigación Básica de Procesos del IMP.

### 5.3 RESULTADOS

De las tres particiones que proporciona CIPSI reportaremos sistemáticamente las energías perturbativas Møller-Plesset, ya que éstas están libres del artefacto que aflige a los eigenvalores obtenidos con el método Epstein-Nesbet perturbativo [63].

En la página siguiente aparece la tabla de energías totales obtenidas a nivel SCF y a nivel SCF + CI para las cuatro estructuras de Cu<sub>3</sub> y para todos los pares incluidos.

Sistema	E <sub>tot</sub> SCF (hartrees)	E <sub>tot</sub> SCF+CI(hartrees)
Cu Lineal 3	-149.881573	-150.802088
Cu Obtuso 3	-149.885577	-150.808008
Cu Regular 3	-149.87924	-150.780800
Cu Agudo 3	-149.878649	-150.786631
Cu (9.78 au) 2	-99.845535	-100.490620
Cu (5.91 au) 2	-99.911617	-100.518627
Cu (4.89 au) 2	-99.927097	-100.536749
Cu (4.26 au) 2	-99.926182	-100.545414
Cu (2S)	-49.9556	-50.203124

Tabla 5

Es importante mencionar que en todos los casos las incertidumbres asociadas a los valores de energías siempre fueron de  $10E-6$  a.u. Este valor resulta ser la incertidumbre ya que es el parámetro de convergencia asociado al proceso SCF y es mantenido también durante la interacción de

configuraciones.

En la siguiente tabla se muestra la contribución de los orbitales atómicos al HOMO de cada estructura. Sólo se tabulan aquellos coeficientes mayores o iguales a 0.10. Recordemos que el átomo 1 es el único que no es equivalente a ningún otro en los triángulos isóceles.

Orbital Atómico	Cu Lineal 3	Cu Obtuso 3	Cu Regular 3	Cu Agudo 3
Simetría	2 B 2	2 B 2	2 A 1	2 A 1
(1)				
4S			-0.30, -0.72	0.31, 0.67
5Px				
5Py		0.20		
5Pz				
(2)				
4S	-0.33, -0.44	0.29, 0.40	0.15, 0.37	-0.15, -0.32
5Px				
5Py		0.11		
5Pz			0.13	0.13
(3)				
4S	0.33, 0.44	-0.29, -0.40	0.15, 0.37	-0.15, -0.32
5Px				
5Py		0.11		
5Pz			0.13	0.13

Tabla 6

En la figuras 3 y 4 se grafican las energías totales a nivel SCF y SCF + CI de las cuatro estructuras de Cu<sub>3</sub> como función del ángulo  $\theta$ .

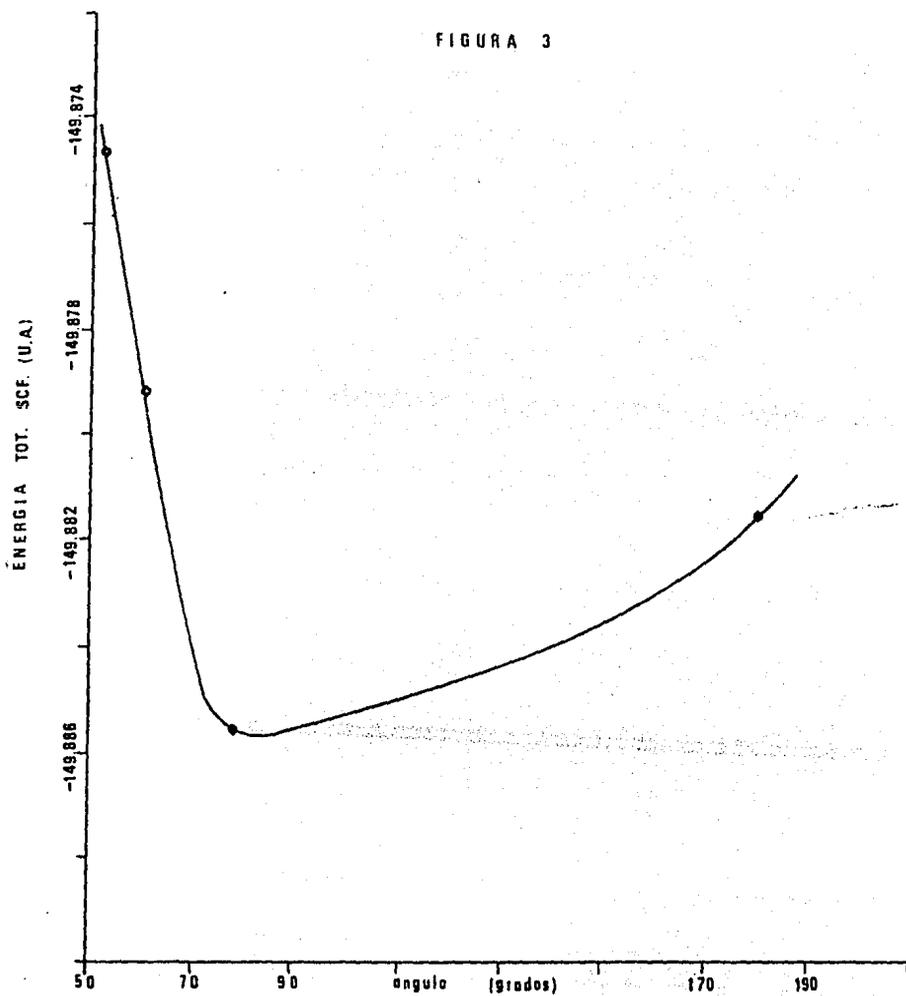
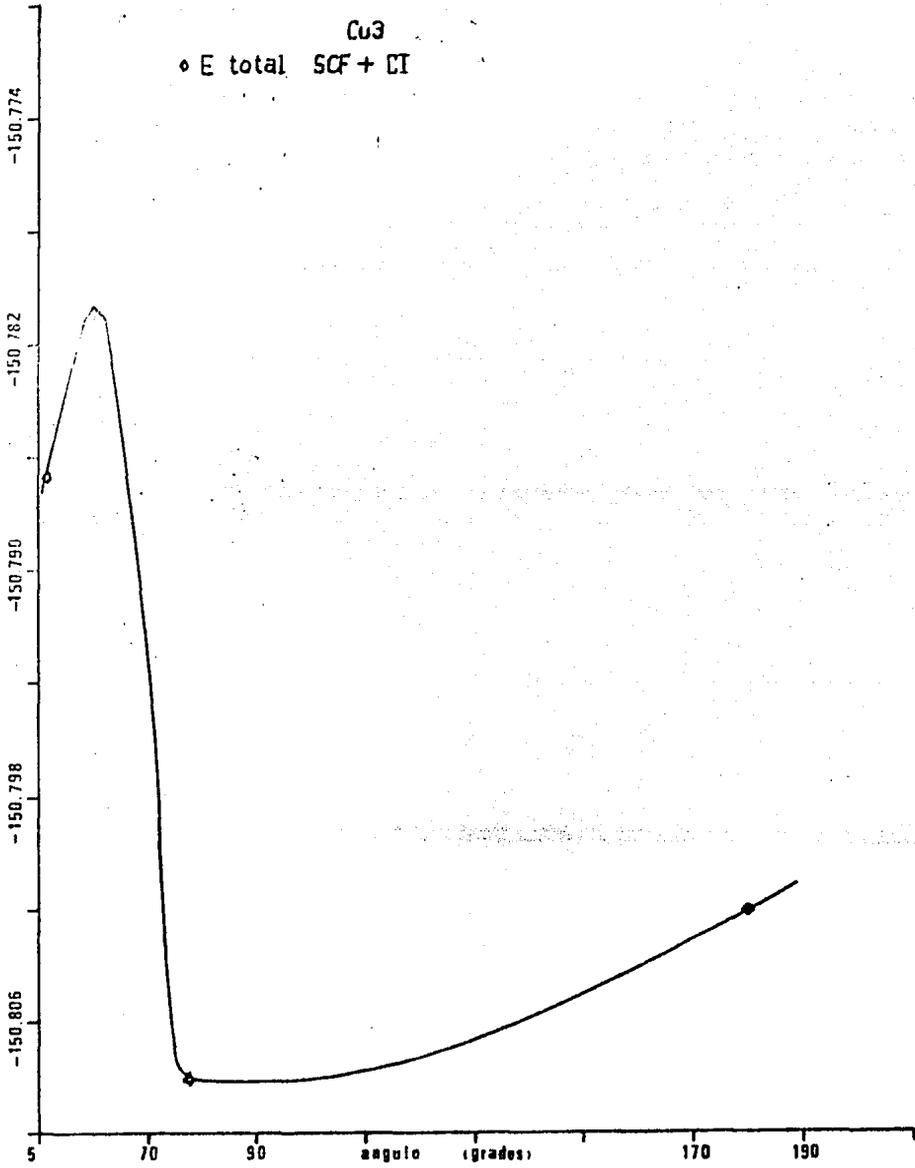


FIGURA 4

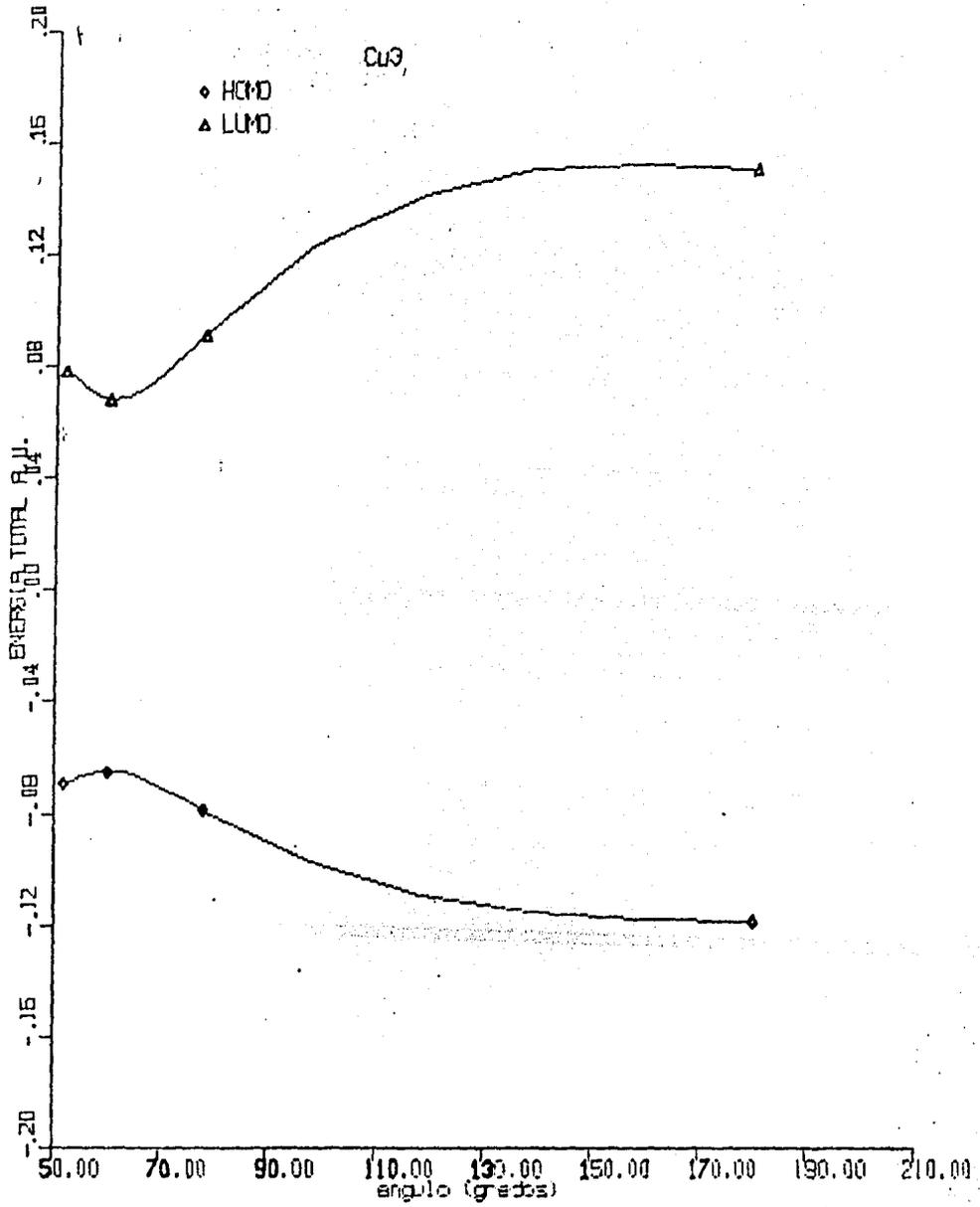


A continuación reportamos la tabla con las energías de los orbitales ocupados mas altos (HOMO) y las de los orbitales desocupados mas bajos (LUMO) para las cuatro geometrías. La columna LUMO-HOMO muestra las diferencias en energía y la longitud de onda asociada a esa transición electrónica para cada caso.

Geometría	HOMO (au)	LUMO (au)	(au) LUMO-HOMO	(nm)
Cu <sub>3</sub> Lineal	-0.1188	0.0319	0.1507	302.3
Cu <sub>3</sub> Obtuso	-0.0785	0.0124	0.0909	501.2
Cu <sub>3</sub> Regular	-0.0649	0.0033	0.0682	668.1
Cu <sub>3</sub> Agudo	-0.0695	0.0086	0.0781	583.4

Tabla 7.

La gráfica que muestra la variación de las energías de estos orbitales con el ángulo  $\theta$  se muestra a continuación.



A continuación damos los resultados por centro del análisis de población de Mulliken para las cuatro estructuras.

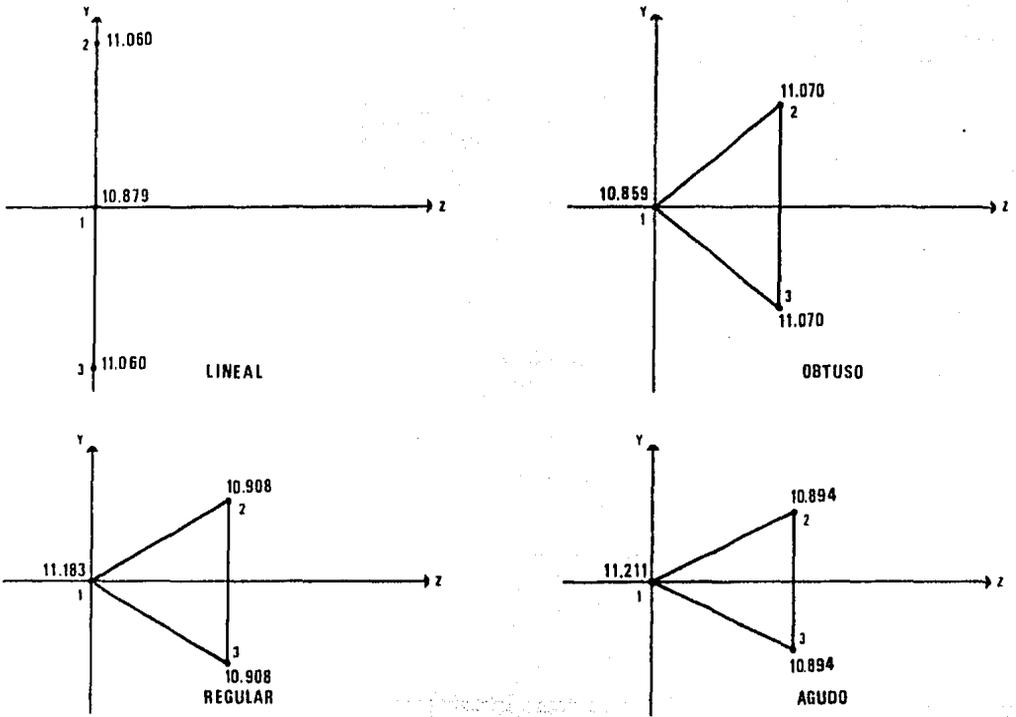


Figura 5

#### 5.4 ANALISIS DE NO-ADITIVIDAD

En esta seccion presentamos el analisis de no-aditividad para las cuatro estructuras, usando siempre las energias obtenidas a nivel SCF + CI. Todas las energias están dadas en a.u.

a) Caso Cu<sub>3</sub> lineal.

Haciendo uso de los resultados reportados en el punto anterior y con la ecuación (45) encontramos que la energia de interacción es:

$$\begin{aligned} E_{\text{int } 3}(\text{Cu L}) &= E_{\text{tot } 3}(\text{Cu L}) - 3 E(\text{Cu}) \\ &= -0.192716 \end{aligned}$$

Ahora hacemos lo mismo para cada uno de los pares contenidos en esta estructura. Llamemos

$$\begin{aligned} E_{11L} &= E[\text{Cu}(4.89)] - 2 E(\text{Cu}) \\ &= -0.130501 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} E_{12L} &= E[\text{Cu}(9.78)] - 2 E(\text{Cu}) \\ &= -0.084372 \end{aligned}$$

y la energía aditiva está dada por

$$E_{ad} (Cu L)_3 = 2 E_{11L} + E_{12L}$$

$$= -0.345382$$

Despejando de la ecuación (47) a la energía no-aditiva tenemos:

$$E_{no-ad} (Cu L)_3 = E_{int} (Cu L)_3 - E_{ad} (Cu L)_3$$

$$= 0.152662$$

El parámetro  $\epsilon$  está dado como

$$\epsilon = \text{ABS}(E_{no-ad} / E_{ad}) \times 100\%$$

$$\epsilon (Cu L)_3 = 44.2 \%$$

b) Caso Cu<sub>3</sub> obtuso.

$$E_{int} (Cu O)_3 = E_{tot} (Cu O)_3 - 3 E(Cu)$$

$$= -0.198636$$

Ahora para los pares contenidos tenemos:

$$E_{110} = E[\text{Cu}(4.89)] - 2 E(\text{Cu})$$

$$= -0.130501$$

$$E_{120} = E[\text{Cu}(5.91)] - 2 E(\text{Cu})$$

$$= -0.112379$$

$$E_{\text{ad}}(\text{Cu}_3\text{O}) = 2 E_{110} + E_{120}$$

$$= -0.373381$$

y la energía no-aditiva es

$$E_{\text{no-ad}}(\text{Cu}_3\text{O}) = E_{\text{int}}(\text{Cu}_3\text{O}) - E_{\text{ad}}(\text{Cu}_3\text{O})$$

$$= 0.174745$$

El parámetro  $\epsilon$  es entonces:

$$\epsilon(\text{Cu}_3\text{O}) = 46.8 \%$$

c) Caso  $\text{Cu}_3$  regular

$$E_{\text{int}}(\text{Cu}_3\text{R}) = E_{\text{tot}}(\text{Cu}_3\text{R}) - 3 E(\text{Cu})$$

$$= -0.171428$$

y para los pares contenidos:

$$E_{11R} = E[Cu(4.89)] - 2 E(Cu)$$

$$= -0.130501$$

$$E_{ad} (Cu R) = 3 E_{11R}$$

$$= -0.391503$$

La energía no-aditiva es

$$E_{no-ad} (Cu R) = E_{int} (Cu R) - E_{ad} (Cu R)$$

$$= 0.220075$$

y :

$$\epsilon (Cu R) = 56.2 \%$$

d) Caso Cu<sub>3</sub> agudo

$$E_{int} (Cu A) = E_{tot} (Cu A) - 3 E(Cu)$$

$$= -0.177259$$

ahora para los pares;

$$E_{11A} = E[\text{Cu}(4.89)] - 2 E(\text{Cu})$$

$$= -0.130501$$

$$E_{12A} = E[\text{Cu}(4.26)] - 2 E(\text{Cu})$$

$$= -0.139166$$

$$E_{\text{ad}}(\text{Cu}_3\text{A}) = 2 E_{11A} + E_{12A}$$

$$= -0.408833$$

La energía no-aditiva es

$$E_{\text{no-ad}}(\text{Cu}_3\text{A}) = E_{\text{int}}(\text{Cu}_3\text{A}) - E_{\text{ad}}(\text{Cu}_3\text{A})$$

$$= 0.231574$$

y

$$E_3(\text{Cu}_3\text{L}) = 44.2 \%$$

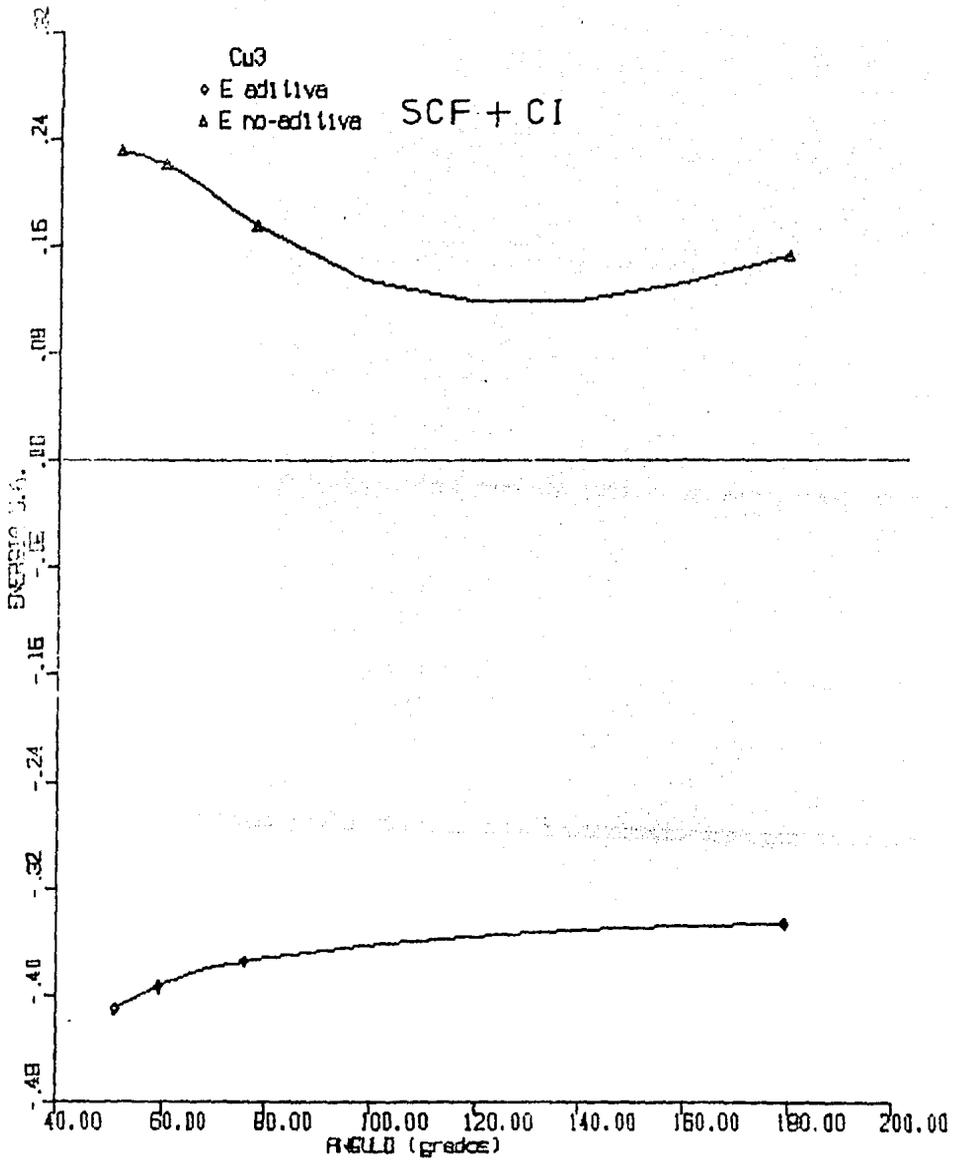
A continuación damos la tabla que muestra las contribuciones aditivas y no-aditivas a la energía de interacción para las cuatro estructuras de  $\text{Cu}_3$ .

Estructura	E int	E ad	E no-ad	€
Lineal	-0.192716	-0.345382	0.152662	44.2%
Obtuso	-0.198636	-0.373381	0.174745	46.8%
Regular	-0.171428	-0.391503	0.220075	56.2%
Agudo	-0.177259	-0.408833	0.231574	56.6%

Tabla 8

Estos resultados aparecen graficados en la siguiente figura.

FIGURA. 6



## 5.5 DISCUSION Y CONCLUSION

A pesar de que no se optimizaron las geometrías ya que no se permitió el relajamiento de la distancia Cu-Cu para el lado equivalente del triángulo isóceles, se encuentra un mínimo para el arreglo obtuso 0.1632 eV por debajo de la energía total de la estructura lineal. Esto sugiere que el arreglo mas estable es el obtuso.

En el análisis de muchos cuerpos se observó que el término de la energía de 3 cuerpos es un agente desestabilizador en todas las estructuras y será determinante en la estabilización de un cúmulo de 4, 5 ó más átomos ya que el número de tercetas incluídas crece muy rápidamente; esto, sin embargo, no quiere decir que en los cúmulos mayores esta visión no pueda cambiar debido a las contribuciones de los términos de 4, 5 ó más cuerpos.

Notamos que la estructura aguda tiene la mayor energía estabilizadora y sin embargo también presenta la mayor energía no-aditiva de modo que no es la geometría mas estable. En el otro extremo tenemos que la estructura lineal presenta la menor energía no-aditiva pero también la menor contribución estabilizadora, de modo que el arreglo mas estable es uno intermedio en el que exista un compromiso entre la contribución

aditiva y los efectos colectivos desestabilizadores produciendo así, la minimización de la energía de interacción; esto se observa en el caso Cu<sub>3</sub> obtuso.

Por otro lado, si observamos las longitudes de onda asociadas a las transiciones HOMO-LUMO, es interesante notar que la predicha para el arreglo obtuso en fase gaseosa (501.3 nm) podría corresponder a la banda observada experimentalmente en una matriz de Xenón por Ozin et al. [64] alrededor de 436 nm. Aunque el corrimiento hacia la región UV es normal cuando los cúmulos están inmersos en alguna matriz de gases nobles, éste (65 nm) se estima muy grande. Planteamos la posibilidad de que nuestra banda (501 nm) esté escondida en los espectros ya que precisamente en esa región se observa un aumento en la intensidad [64] y que unicamente se requiere de mayor resolución. Un cálculo mas exacto para la transición HOMO-LUMO nos daría una mejor energía. Además, para ninguna de las otras tres estructuras la longitud de onda asociada a esa transición se acerca razonablemente a las observadas experimentalmente por Ozin y DiLella et al. [1]. Este último reporta una banda en 500 nm, para Cu<sub>3</sub> en una matriz de Argón.

La única transición en fase gaseosa observada, ha sido reportada por Morse et al. [57] y está en 539.7 nm.

Cabe hacer notar que la estructura detectada en aislamiento matricial no necesariamente corresponde a la que existe en fase gaseosa. Nuestros cálculos están hechos realmente para la fase gaseosa ya que no estamos tomando en cuenta la presencia de una matriz que, finalmente, puede restringir el movimiento de los átomos de cobre hacia su configuración de equilibrio. En realidad no sabemos hasta qué grado sea importante el efecto de la matriz sobre el  $\text{Cu}_3$ , pero definitivamente es un problema que hay que considerar.

Morse et. al han obtenido experimentalmente para la fase gaseosa lo que parece indicar la existencia de un fenómeno dinámico originado por el efecto Jahn-Teller [65][57]. Estas observaciones también confirmadas por DiLella [55] sugieren la existencia de una molécula dinámica que muestra una pseudorotación originada por el mencionado efecto Jahn-Teller. La presencia de los modos vibracionales de simetría  $e'$  de este sistema triatómico generan el rompimiento del estado electrónico  $2E'$  doblemente degenerado de la simetría  $D_{3h}$ , hacia los estados electrónicos  $2A_1$  y  $2B_2$  dentro de la simetría  $C_{2v}$ . Nuestros resultados apuntan en el sentido de la existencia de un estado electrónico base  $2B_2$  en la simetría  $C_{2v}$ .

Nuestros resultados del análisis de población de Mulliken parecen estar de acuerdo con los obtenidos experimentalmente por Howard [54] usando ESR, en el sentido de indicar la presencia del electrón desapareado principalmente en los

orbitales 4S de los átomos terminales (2) y (3) del triángulo isóceles.

Un planteamiento a futuro es el efectuar cálculos a nivel CI de los diferentes cúmulos de Cu<sub>3</sub> en presencia de uno o más átomos de gases nobles, con el propósito de simular el efecto de una matriz.

Como sugerencia para la conclusión de este estudio proponemos la optimización de la distancia Cu-Cu para las cuatro estructuras de Cu<sub>3</sub>, con el fin de asegurar que realmente se tiene un mínimo absoluto en  $\theta = 77.6^\circ$  sobre la superficie de energía potencial.

## REFERENCIAS

- [1] D. George, "Principles of Quantum Chemistry". Pergamon Press, New York. 1972.
- [2] Slater, J.C. Phys. Rev. 36, 57 (1930).
- [3] Mulliken, R. J. Chem. Phys. 23, 1833 (1955).
- [4] J.E. Lennard-Jones, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S. 38, 496 (1952).
- [5] J. Pople and D. Beveridge. "Approximate Molecular Orbital Theory". McGraw-Hill, New York. 1970.
- [6] M. Weissbluth, "Atoms and Molecules". Academic Press, New York. 1978.
- [7] A. Cotton, "Chemical Applications of Group Theory". Interscience Pub., New York. 1965.
- [8] R. Mc Weeny, and B. Sutcliffe, "Methods of Molecular Quantum Mechanics". Academic Press, New York. 1978.
- [9] D. Hartree, Proc. Cambridge Phil. Soc. 24, 89 (1927); 24, 111 (1927)
- [10] J. Fock, Z. Physik 61, 126 (1930).
- [11] C. Roothan, Rev. Mod. Phys. 33, 69 (1961).
- [12] C. Ballhausen, "Molecular Orbital Theory". W.A. Benjamin Inc. 1964. pp. 24 ss.
- [13] S. McGlynn, L. Vanquickenborne, M. Kinoshita, D. Carroll, "Introduction to Applied Quantum Chemistry". Holt, Rinehart and Winston Inc., New York. 1972.
- [14] E. Clementi, IBM J. Res. Develop. 9, 2 (1965).
- [15] C. Roothan, Rev. Mod. Phys. 32, 179 (1960).
- [16] S. Huzinaga, Phys. Rev. 122, 131 (1961).
- [17] C. Roothan, P. Bagus, "Methods in Computational Physics". Academic Press Inc. N.Y. 1963. Vol. 2.
- [18] F. Herman, A. McLean, and R. Nesbet, "Computational Methods for Large Molecules and Localized States in Solids". Plenum Press N.Y. 1973. pp 12-55.
- [19] M. Orchin, H.H. Jaffe, "Symetry, Orbitals and Spectra". Wiley-Interscience, New York. 1971.
- [20] M. Horn, J.N. Murrell, J. Chem. Soc. Faraday Trans. II 70, 769 (1974).
- [21] Ph. Durand, J.C. Barthelat, Theor. Chim. Acta (Berl.) 38, 283 (1975).
- [22] J.C. Barthelat, Ph. Durand, A. Serafini, Mol. Phys. 33, 159 (1977).
- [23] Ch. Teichteil, J.P. Malrieu, J.C. Barthelat, Mol. Phys. 33, 181 (1977).
- [24] A. Serafini, J.C. Barthelat, Ph. Durand, Mol. Phys. 36, 1341 (1978).
- [25] Björn Roos, A. Veillard and G. Vinot "The Configuration Interaction Method". Theoret. Chim. Acta 20, 1 (1971).

- [26] P.O. Löwdin, *Advances in Chemical Physics*, 2, 207 (1959).
- [27] H.F. Schaeffer III, "The electronic structure of Atoms and Molecules; A survey of Rigorous Quantum Mechanical Results." Addison-Wesley Pub. Co. Reading, Mass. 1972. pp:27-55.
- [28] a) "Numerical Integration Using Eys Polynomials", H.F. King, and M. Dupuis, *J. Comp. Phys.* 21, 144 (1976).  
 b) "Evaluation of Molecular Integrals Over Gaussian Basis Functions", M. Dupuis, J. Rys, and H.F. King, *J. Chem. Phys.* 65, 111 (1976).
- [29] R.K. Nesbet, *Rev. Mod. Phys.* 35, 552 (1963).
- [30] Manual del Programa IJKL.
- [31] a) B. Huron, J.P. Malrieu and P. Rancurel, *J. Chem. Phys.* 58, 5745 (1973).  
 b) Manual del Programa CIPSI.
- [32] a) J. Demuynck, M. Rohmer, A. Strich and A. Veillard, *J. Chem. Phys.* 75, 3434 (1981).  
 b) H. Basch, M.D. Newton and J.W. Moskowitz, *J. Chem. Phys.* 73, 4492 (1980).  
 c) H. Beckmann, J. Koutecky, V. Bonacic-Koutecky, *J. Chem. Phys.* 73, 5182 (1980).
- [33] a) P.E.M. Siegbahn, M. Blomberg, Ch.W. Bauschlicher, *J. Chem. Phys.* 81, 2103 (1984).  
 b) D. Fost, E.J. Baerends, *J. Chem. Phys.* 78, 5663 (1983).
- [34] a) J.R. Anderson, "Structure of Metallic Catalysts", Academic Press, London. 1975.  
 b) J.H. Sinfelt, *Rev. Mod. Phys.* 51, 569 (1979).  
 c) S.C. Davis, K.J. Klabunde, *Chem. Rev.* 82, 153 (1982).
- [35] A. Clark, "The Chemisorptive Bond", Academic Press, New York. 1974.
- [36] a) G.A. Ozin, S.A. Mitchell and J. Garcia-Prieto, *J. Phys. Chem.* 86, 473 (1982).  
 b) G.A. Ozin, S.A. Mitchell and J. Garcia-Prieto, *Angew Chem. Int. Ed.* 21, 211 (1982).  
 c) G.A. Ozin, S.A. Mitchell and J. Garcia-Prieto, *Angew Chem. Int. Ed.* 21, 380 (1982).
- [37] P.S. Bagus, H.F. Schaefer III, Ch.W. Bauschlicher, *J. Chem. Phys.* 78, 1390 (1983).
- [38] a) J.F. Benson, H.S. Hwang, M. Boudart, *J. Catal.* 30, 146 (1973).  
 b) G.A. Somorjai, "Chemical Bonding at Surfaces", invited conference delivered at the European Physical Society Meeting, Amsterdam, sep (1976).  
 c) J.H. Sinfelt, Y.L. Lam, J.A. Cusumano, A.E. Bennet, *J. Catal.* 42, 227 (1976).
- [39] a) H.F. Schaefer III, *Acc. Chem. Res.* 10, 287 (1977).  
 G.A. Ozin, *Acc. Chem. Res.* 10, 21 (1977).  
 T. Rhodin and G. Ertl, "Nature of the Surface Chemical Bond", North-Holland Press, Amsterdam. 1979.  
 b) P. Ugo, *Catal. Rev.* 11, 225 (1975).  
 c) C.W. Bauschlicher, "A Model Study in Chemisorption: Atomic Hydrogen on Beryllium Clusters", Ph.D. Thesis, Univ. of Calif. at Berkeley. 1976.

- [40] a) M. Moskovits, *Acc. Chem. Res.* 12, 229 (1979).  
 b) K.H. Lau, W. Kohn, *Surf. Sci.* 75, 69 (1978).  
 c) M. Schmertz and A. Lucas, *Surf. Sci.* 74, 524 (1978).  
 d) T. Tsong, *Phys. Rev. Lett.* 31, 1207 (1973).  
 e) A.J. Martin, *Surf. Sci.* 74, 479 (1978).
- [41] M.E. Ruíz, J. García-Prieto and O. Novaro, "Importance of Non Additive Collective Effects on Chemisorption and Catalysis". *Journal of Molecular Catalysis*. In Press.
- [42] G. del Conde, P.S. Baqus and O. Novaro, *Phys. Rev.* A26 (1982).
- [43] O. Novaro and J. García-Prieto, *Kinam* 4, 421 (1982).
- [44] E. Miyoshi, H. Tatewaki and T. Nakamura, *J. Chem. Phys.* 78, 815 (1983).
- [45] M. Pelissier, *J. Chem. Phys.* 75, 775 (1981).
- [46] a) J. García-Prieto, G. del Conde, M. Galván and O. Novaro, *Phys. Rev.* B 30, 1030 (1984).  
 b) M.E. Ruíz, J. García-Prieto and O. Novaro, *J. Molec. Catal.* In Press. 1985.  
 c) J. García-Prieto, W.L. Feng and O. Novaro, *Chem. Phys. Lett.* Submitted.
- [47] a) M.E. Ruíz, J. García-Prieto and O. Novaro, *J. Chem. Phys.* 80, 1529 (1984).  
 b) J. García-Prieto, M.E. Ruíz, E. Poulain, G.A. Ozin and O. Novaro, *J. Chem. Phys.* 81, 5920 (1984).  
 c) J. García-Prieto, M.E. Ruíz and O. Novaro, *J. Am. Chem. Soc.* In Press. 1985.
- [48] M.E. Ruíz, J. García-Prieto and O. Novaro, *J. Chem. Phys.* 80, 1529 (1984).
- [49] J.W. Kress, J. Carberry and G. Kuczynski, *Mol. Phys.* 36, 717 (1978).
- [50] A.J. Varandas and J.N. Murrell, *J. Chem. Soc. Faraday Discussions* 62, 923 (1977).
- [51] J. García-Prieto, W.L. Feng and O. Novaro, *Surf. Sci.* 147, 555 (1984).
- [52] a) G.A. Ozin, D.F. McIntosh, S.A. Mitchell and J. García-Prieto, *J. Am. Chem. Soc.* 103, 1574 (1981).  
 b) G.A. Ozin, S.A. Mitchell and J. García-Prieto, *Angew Chem. Suppl.* 798 (1982).  
 c) M.E. Ruíz, J. García-Prieto and O. Novaro, "Nuevas Perspectivas para la Activación Selectiva de los Enlaces C-C y C-H en Hidrocarburos Saturados". Trabajo en preparación.
- [53] H. Huber, E.P. Kündig, M. Moskovits and G.A. Ozin, *J. Am. Chem. Soc.* 97, 2097 (1975).
- [54] J.A. Howard, K. Preston, R. Sutcliffe, *J. Phys. Chem.* 87, 536 (1983).
- [55] D.P. DiLella, K. Taylor and M. Moskovits, *J. Phys. Chem.* 87, 524 (1983).
- [56] M. Moskovits, J.E. Hulse, *J. Chem. Phys.* 67, 4271 (1977).
- [57] M.D. Morse, J.B. Hopkins, P. Langridge-Smith and R.E. Smalley, *J. Chem. Phys.* 79, 5316 (1983).

- [58] a) R.C. Baetzold and R.E. Mack, J. Chem. Phys. 62, 1513 (1975).  
b) R.C. Baetzold, J. Phys. Chem. 82, 738 (1978).
- [59] A.B. Anderson, J. Chem. Phys. 68, 1744 (1978).
- [60] C. Bachmann, J. Demuyneck and A. Veillard, Gazz. Chem. Ital. 108, 389 (1978); Faraday Symp. Chem. Soc. 14, 170 (1980).
- [61] a) S.C. Richtmeier, D.A. Dixon and J.L. Cole, J. Phys. Chem. 86, 3937 (1982).  
b) S.C. Richtmeier, J.L. Cole and D.A. Dixon, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 77, 5611 (1980).
- [62] M. Pelissier, J. Chem. Phys. 79, 2099 (1983).
- [63] J.P. Malrieu, J. Chem. Phys. 70, 4405 (1979).
- [64] G.A. Ozin, S.A. Mitchell, D.F. McIntosh, S.M. Mattar and J. García-Prieto, J. Phys. Chem., 87, 4651 (1983).
- [65] H.A. Jahn and E. Teller, Proc. R. Soc. London, Ser. A 161, 220 (1937).