

00362

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

1ej. 2

FACULTAD DE CIENCIAS

"ACTIVACION POR PALADIO DE LAS MOLECULAS DE HIDROGENO  
Y ETILENO. UN ESTUDIO A NIVEL DE CAMPO AUTOCONSISTENTE  
Y DE INTERACCION DE CONFIGURACIONES"

TESIS QUE PARA OBTENER EL GRADO DE  
MAESTRA EN CIENCIAS (FISICA)  
PRESENTA CRISTINA JARQUE URIBE

MEXICO, D.F.

1986

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



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.

# INDICE

## CAPITULO I

### 1.1 Introducción

## CAPITULO II

### 2.1 Los Metales de Transición en la Catálisis.

### 2.2 La Activación de la Molécula $H_2$ .

### 2.3 Dihidruros Metálicos

#### 2.3.1 Estudios Experimentales.

#### 2.3.2 Estudios Teóricos.

## CAPITULO III El Sistema Pd- $H_2$

### 3.1 Introducción.

### 3.2 Detalles Computacionales.

### 3.3 Superficie de Energía Potencial.

#### 3.3.1 Acercamiento lateral en la simetría $C_{2v}$ .

#### 3.3.2 Acercamiento terminal en la simetría $C_{\infty v}$ .

### 3.4 Estructuras de Equilibrio.

### 3.5 Análisis de la simetría $C_s$ .

### 3.6 Comparación con Resultados Experimentales.

### 3.7 Conclusiones.

## CAPITULO IV El Sistema Pd-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>

- 4.1 Introducción.
- 4.2 Método y Bases Usados.
- 4.3 Resultados y Discusión.
- 4.4 Conclusiones.

### APENDICE 1

La Teoría de Orbitales Moleculares del Campo Autoconsistente

- 1.1 Generalidades de Mecánica Cuántica.
- 1.2 Energía para una Configuración de Capa Cerrada.
- 1.3 Ecuaciones de Hartree-Fock del Campo Autoconsistente (HF-SCF) para Orbitales Moleculares.
- 1.4 Aproximación LCAO para Orbitales Moleculares de Sistemas de Capa Cerrada.

### APENDICE 2

- 2.1 Los Métodos de Pseudopotenciales

### APENDICE 3

- 3.1 Energía de Correlación.
- 3.2 Interacción de Configuraciones.

### APENDICE 4 Métodos Computacionales

- 4.1 Programa PSHONDO.
- 4.2 Programa IJKL.
- 4.3 Programa FOCK.
- 4.4 Programa CIPSI.

# CAPITULO I

## INTRODUCCION

En esta tesis se hace un estudio de los sistemas  $\text{Pd-H}_2$  y  $\text{Pd-C}_2\text{H}_4$ . Desde hace tiempo se ha reconocido que los catalizadores mas activos para muchas reacciones son los metales de transición, la localización espacial y energética de los electrones d en estos metales esta relacionada con su actividad catalítica, ya que esto contribuye en gran parte a la variedad de caminos de reacción seguidos por los compuestos formados por metales de transición.

Recientemente la activación del hidrógeno molecular por átomos metálicos ha recibido una gran atención ya que este es un paso fundamental en muchos procesos catalíticos tanto homogéneos como heterogéneos. El paladio muestra una gran afinidad por el hidrógeno. El hidrógeno molecular se puede difundir a través del paladio a una velocidad mayor que en otros metales de la serie del platino. Para poder explicar la interacción entre el paladio y la molécula de hidrógeno se realizó un estudio teórico sobre el complejo  $\text{Pd-H}_2$ . La importancia de estos cálculos es que predijeron la existencia de un dihidruro de paladio estable lo cual fue corroborado por el estudio experimental de Ozin y Garcia Prieto sobre el sistema  $\text{Pd-H}_2$ .

El estudio de los complejos metal-olefina de átomos de

metales de transición ha recibido una gran atención tanto de investigadores teóricos como experimentales en virtud del papel que desempeñan dichos complejos en la ciencia de superficies, química organometálica y catálisis. De los metales de transición de la serie del platino, el paladio es generalmente el catalizador más efectivo para la hidrogenación selectiva de olefinas. El estudio de la interacción entre el paladio y el etileno ( $C_2H_4$ ) se hizo a través de cálculos a nivel de campo autoconsistente (SCF) y de interacción de configuraciones (CI) para el sistema Pd- $C_2H_4$ . La importancia del cálculo de interacción de configuraciones, es que se toman en cuenta los efectos de correlación electrónica de los electrones de valencia. Se encontró una estructura de equilibrio estable para el sistema Pd- $C_2H_4$  cuyo enlace se puede explicar mediante el modelo de Dewar-Chat-Duncanson para los enlaces metal de transición-olefina.

En ambos sistemas Pd- $H_2$  y Pd- $C_2H_4$  se analizó primero la superficie de energía potencial incluyendo los efectos de correlación electrónica a través del método de interacción de configuraciones. Las posiciones de los mínimos en estas superficies indican las geometrías de las estructuras más estables, que llamaremos estructuras de equilibrio. Para entender los enlaces Pd- $H_2$  y Pd- $C_2H_4$  se analizaron la transferencia de carga y los orbitales moleculares para las estructuras de equilibrio a partir de la información que nos da la Teoría de Orbitales Moleculares.

En los apéndices 1, 2, 3 y 4 se hace una revisión sobre la Teoría de Orbitales Moleculares, el método de pseudopotenciales, el método de Interacción de Configuraciones y se da una descripción de los programas de cómputo con los que se hicieron los cálculos.

## CAPITULO II

### 2.1 Los Metales de Transición en la Catálisis.

La catálisis es un fenómeno en el cual una o más sustancias llamadas catalizadores modifican las condiciones en las que se efectúa una reacción química. El catalizador produce nuevas rutas de reacción debido a la formación de compuestos o complejos cuyas condiciones energéticas permiten que los reactivos interaccionen de manera distinta a lo que lo harían en su ausencia, y aunque interviene en la formación de compuestos intermedarios, al final de la reacción vuelve a su estado original.

En la catálisis heterogenea el catalizador se encuentra en una fase física distinta a la de reactivos y productos, en cambio en la catálisis homogenea tanto el catalizador como reactivos y productos se encuentran en una misma fase.

Una de las principales características de los catalizadores homogeneos, la cual ha causado que se adopten ampliamente en la industria, es su selectividad, es decir, la habilidad para producir productos puros en gran rendimiento. Esta característica es muy importante en la preparación de fármacos e intermedarios de polímeros que deben ser extremadamente puros. La aplicación de la catálisis homogenea ha estado acompañada por un mejor entendimiento de los procesos involucrados. La información de los estudios realizados en esta area es de mucho valor para la optimización de las condiciones de reacción y para el desarrollo de nuevos catalizadores.

Muchos de los mecanismos de reacción desarrollados para los catalizadores solubles también se aplican en la catálisis heterogénea.

Por otro lado, los catalizadores sólidos trabajan adsorbiendo al menos un reactivo, de aquí que, el conocimiento de la adsorción es necesario para un entendimiento fundamental de la catálisis. La adsorción la podemos clasificar según la fuerza de los enlaces que unen al adsorbato y al adsorbente en quimisorción y fisisorción. En la quimisorción tenemos fuerzas de enlaces químicos que involucran traslapes de orbitales moleculares y en la fisisorción tenemos atracciones de Van der Waals y fuerzas desarrolladas por iones y dipolos al aproximarse a la superficie. La distinción entre la fisisorción y la quimisorción es la magnitud del calor de adsorción.

Desde hace tiempo se ha reconocido que los catalizadores más activos para muchas reacciones son los metales de transición, los cuales presentan una configuración electrónica con orbitales  $d$  parcialmente ocupados exhibiendo una localización en el espacio y en la energía que promueve el traslape electrónico con la molécula reactiva.

En contraste con la densidad de población ancha y esparcida de los estados de las bandas  $s$  en sólidos, la densidad de estados de los electrones  $d$  en la banda de valencia de los metales de transición es por lo general angosta y densa, lo que puede dar lugar a una fuerte combinación entre los orbitales de la superficie metálica y los orbitales del átomo o molécula adsorbida. El que esta combinación de lugar a la formación de un fuerte enlace o reacción catalítica depende de las posiciones de los niveles de energía de los orbitales moleculares de los intermediarios adsorbidos con respecto al nivel de



Ferri.

La correspondencia entre las energías de los orbitales  $d$  en los metales de transición y las energías de los orbitales moleculares de los ligandos hace posible una interacción en la cual puede ocurrir una transferencia electrónica entre el ligando y el metal ó también entre los varios niveles  $d$  del átomo metálico. Como consecuencia la barrera de activación presente en muchas reacciones, es disminuida debido a la presencia del átomo de metal de transición.

Como un ejemplo de esto tenemos el caso de la molécula  $N_2$ , la cual es inerte a la mayoría de los reactivos, pero en cambio forma complejos sorprendentemente estables con compuestos de metales de transición. Un caso fundamental es la metaloproteína nitrogenasa la cual cataliza la reducción de  $N_2$  a  $NH_3$  a temperatura ambiente y presión atmosférica. En la nitrogenasa están presentes los metales de transición fierro y molibdeno, con los cuales se combina la molécula  $N_2$  [1].

Podemos concluir que la localización espacial y energética de los electrones  $d$  en metales de transición esta relacionada con la actividad catalítica de estos metales, ya que esto contribuye en gran parte a la extraordinaria variedad de caminos de reacción seguidos por los compuestos formados por metales de transición.

## 2.2 La Activación de la Molécula $H_2$ .

La activación de la molécula de hidrógeno por átomos metálicos es un paso fundamental en muchos procesos catalíticos importantes.

Se ha visto que metales que son buenos catalizadores heterogeneos como rutenio, cobalto, níquel, paladio y platino tienen el mismo número de electrones en su capa de valencia que el ion catalíticamente activo, paladio(II), cobre(II), cobre(I), plata(I) y mercurio(II) respectivamente. Por lo tanto catalizadores homogéneos y heterogéneos de la activación del hidrógeno molecular parecen provenir de características electrónicas similares, la más importante de las cuales es la configuración electrónica  $d$  y la afinidad electrónica de las especies catalíticas.

El papel del catalizador en la activación de la molécula de hidrógeno consiste en romper o debilitar el enlace H-H, lo cual puede ser mediante una adición oxidativa del hidrógeno al complejo metálico.

En los procesos homogéneos la formación de complejos hidruros como precursores de la acción catalítica es un tema de mucho interés desde el punto de vista teórico y experimental [2,3]. En la catálisis heterogénea la formación y estructura de dihidruros metálicos es importante por varios aspectos diferentes. Primeramente la quimisorción de moléculas de hidrógeno sobre metales de transición es un paso importante para el almacenamiento de hidrógeno [4]. También el importante campo de los procesos de hidrogenación, que consisten en la adición del hidrógeno molecular a un sistema insaturado como por ejemplo, una olefina, dependen de la activación de la molécula de hidrógeno por superficies de metales de transición [5].

## 2.3 Dihidruros Metálicos.

El interés en el estudio de dihidruros de metales de transición es múltiple. En los procesos catalíticos homogéneos y heterogéneos la interacción de un átomo de metal de transición con una molécula de hidrógeno es un paso fundamental que se debe entender. Además de sus aplicaciones a la catálisis, el campo de los dihidruros metálicos es de primordial importancia por sí solo [6].

Actualmente existe un gran interés científico por los dihidruros de metales de transición sin ligandos, también llamados metal dihidrógeno  $MH_2$ . La interacción de la molécula de hidrógeno con un átomo metálico para dar un dihidruro metálico o un producto de adición oxidativa es un paso fundamental en la química de superficies y organometálica, jugando papeles clave en procesos industriales catalíticos homogéneos y heterogéneos. El reverso microscópico, la reacción de eliminación reductiva es de igual importancia para el entendimiento de fenómenos catalíticos que involucran dihidrógeno. La determinación de los mecanismos de la reacción  $M + H_2 \rightleftharpoons MH_2$  presenta un reto teórico y experimental que pretende contestar preguntas como: estados de transición, barreras de activación, estructura electrónica molecular y propiedades de enlace [7].

### 2.3.1 Estudios Experimentales.

Una característica común a la catálisis homogénea y heterogénea es el requisito de un centro metálico de coordinación insaturado o

un sitio de superficie activo. Sin embargo, debido a que los elementos activos responsables del modo de operación del ciclo catalítico tienen una existencia fugaz, su aislamiento y estudio mediante procedimientos químicos estándar es por lo general difícil o imposible.

Un nuevo acercamiento a este tipo de problema consiste en emplear átomos metálicos para crear intermediarios de reacción con propiedades físicas y químicas similares a las que ocurren en la superficie de un catalizador heterogéneo o como parte de un ciclo catalítico homogéneo [8]. Para obtener esto se emplean técnicas de aislamiento matricial con espectroscopía infrarroja, laser Raman, ultravioleta-visible y ESR para aislar y estudiar las especies y reacciones de interés.

Los experimentos de aislamiento matricial consisten en transportar el vapor de metal en un camino de colisión libre a una superficie o solución fría donde se arregla para reaccionar con otro material para formar los productos deseados.

La información experimental de dihidruros de metales de transición sin ligandos ha sido extremadamente escasa. Ozin G. A. y colaboradores fueron los primeros en reportar la obtención de dihidruros de metales de transición libres de ligandos en matrices a bajas temperaturas [9].

Dentro de los primeros estudios reportados se encuentran los de los dihidruros  $MnH_2$  y  $FeH_2$ . Para  $MnH_2$ , se excitaron fotoquímicamente los átomos de Mn del estado  $^5S(3d^5 4s^2)$  al  $^6P(3d^5 4s^1 4p^1)$  codepositados en matrices de 10%  $H_2/Xe$  a 12°K, y se identificó un producto  $MnH_2$  así como la existencia de una barrera de

activación para el proceso de inserción de  $Mn + H_2 \xrightarrow[12^{\circ}K]{h\nu} MnH_2$  [9]. En el caso de  $FeH_2$ , átomos de Fe codepositados en matrices de  $H_2/Kr$ ,  $H_2/Xe$  a  $12^{\circ}K$  se fotoexcitaron del estado  $^5D(3d^54s^2)$  al  $^5P(3d^54s^14p^1)$  y se concluyó la formación de  $Fe(^5P)-H_2$  con una geometría no lineal, el cual al ser fotoexcitado provocaba la eliminación reductiva de  $H_2$  del Fe. Este es el primer caso reportado de una reacción libre de ligandos  $M + H_2 \rightleftharpoons MH_2$  reversible de adición oxidativa a eliminación reductiva [10].

### 2.3.2 Estudios Teóricos.

Para estudiar la quimisorción de la molécula de hidrógeno en una superficie metálica se puede investigar como una primera aproximación la estructura electrónica y propiedades moleculares del complejo  $MH_2$  (donde M es un átomo metálico) suponiendo que representa un "modelo localizado" para la quimisorción del hidrógeno molecular en una superficie metálica [11]. Es importante estudiar la superficie de energía potencial para la reacción  $M + H_2 \rightleftharpoons MH_2$  para encontrar los caminos de reacción para la formación de los dihidruros  $MH_2$ .

Se ha visto que los orbitales d tienen una gran importancia en el proceso de disociación y debido a esto, uno de los mayores problemas, que actualmente se está resolviendo, es el de describir los importantes efectos de correlación en las capas d de los metales de transición [12]. Esto se lleva a cabo por el método de interacción de

equilibrio triangular tiene un ángulo HNiH de  $50^\circ$  y una distancia H-H de 2.62 con lo cual vemos que el átomo de níquel prácticamente disocia a la molécula  $H_2$ . Los orbitales moleculares involucrados en el enlace son: el  $a_1$  formado por la combinación enlazante del  $\sigma$  de  $H_2$  y s de Ni y el  $b_2$  que es una combinación enlazante del  $d_{xz}$  de Ni (la molécula se encuentra en el plano xz) y el  $\sigma^*$  de  $H_2$  con una población en Ni de  $d^9$ .

De los cálculos a nivel CI para el sistema Pt- $H_2$  [6] tenemos que el estado base Pt( $5d^9 6s^1$ )  $^3D$  no captura la molécula  $H_2$  sin relajar, en cambio el estado excitado Pt( $5d^{10} 6s^0$ )  $^1S$  atrae la molécula  $H_2$  sin presentar ninguna barrera en la curva de energía potencial  $^1A_1$ , este mínimo tiene una profundidad de 51.6 Kcal/mol, una distancia Pt- $H_2$  de 3.2 u.a. y un ángulo HPtH de  $108^\circ$ . Para esta estructura de equilibrio tenemos orbitales moleculares enlazantes  $a_1$  y  $b_2$ . El orbital molecular  $b_2$  está formado por la combinación enlazante de los orbitales atómicos  $s+d_{z^2}$  del Pt y el orbital molecular  $\sigma$  de  $H_2$  mientras que el orbital molecular  $b_2$  está formado por la combinación enlazante de los orbitales  $d_{yz}$  y  $\sigma^*$  de  $H_2$  respectivamente (la molécula se encuentra en el plano yz siendo z el eje principal). Hay otro orbital molecular que contribuye en cierto grado al enlace, este es de simetría  $b_2$  y está formado principalmente por el  $\sigma^*$  residual de  $H_2$  y los traslapes positivo con  $p_y$  y negativo con  $d_{yz}$  del Pt. Como resultado de estas contribuciones orbitales al enlace, la estructura de capa cerrada  $^1A_1$  de Pt $H_2$  tiene un ángulo de  $108^\circ$  y por consiguiente un enlace H-H esencialmente roto. La carga neta de los constituyentes es  $d^8 s^1 p^1$  para el platino y  $s^1$  para los átomos de hidrógeno.

configuraciones, el cual está descrito en el apéndice 3; los cálculos teóricos que incluyen los efectos de correlación electrónica se dice que son a nivel CI.

Los cálculos de interacción de configuraciones son muy importantes para predicciones de energías absolutas, relativas, de disociación y de enlace, sin embargo, los cálculos CI no invalidan la información obtenida del análisis de población de Mulliken y tampoco introducen nuevos enlaces o información estructural. Debido a esto el análisis de orbitales moleculares y de población de Mulliken, los cuales nos dan una visión de los enlaces involucrados, se toman de los cálculos SCF y del análisis de población de Mulliken (ver apéndice 1) [6].

Los metales de transición Ni, Pd y Pt corresponden al mismo grupo en la tabla periódica. A continuación se muestran resultados teóricos para los dihidruros  $\text{NiH}_2$  y  $\text{PtH}_2$  y en el siguiente capítulo se presenta un estudio teórico sobre  $\text{PdH}_2$ , el cual se compara con otros resultados teóricos de  $\text{PdH}_2$ , con dihidruros de metales de transición del mismo grupo y con resultados experimentales recientemente publicados sobre  $\text{PdH}_2$ .

En los estudios a nivel CI para  $\text{NiH}_2$  [12], vemos que la superficie de energía potencial  $^1A_1$  de  $\text{NiH}_2$  tiene dos mínimos, uno lineal y el otro triangular. La geometría triangular se encuentra más abajo en energía y está 8 Kcal/mol por debajo del límite de disociación  $\text{Ni}(d^8s^1) + \text{H}_2$  mientras que la geometría lineal se encuentra 15 Kcal/mol arriba del límite de disociación. La reacción de adición  $\text{Ni}(^1D) + \text{H}_2 \rightarrow \text{NiH}_2$  tiene que sobrepasar una pequeña barrera de solo 2.6 Kcal/mol y es exotérmica por 8 Kcal/mol. La estructura de

## REFERENCIAS:

- 1.- G. W. Parshall, Homogeneous Catalysis, A. Wiley, 1980.
- 2.- M. T. Khan, A. E. Martell, Homogeneous Catalysis by Metal Complexes, Academic Press, New York, 1974.
- 3.- J. P. Daudey, G. Jeung, M. E. Ruiz y O. Novaro, Mol. Phys. 46(1982), 67.
- 4.- H. Nakatsuji y M. Hada, Croatica Chemica Acta 57(1984), 6.
- 5.- M. E. Ruiz, O. Novaro, J. M. Ferreira y R. Gomez, J. Catal. 51(1978), 108.
- 6.- O. Novaro, J. Garcia Prieto, E. Poulain y M. E. Ruiz, J. Mol. Struct., THEOCHEM 135(1986), 79.
- 7.- G. A. Ozin y J. G. McCaffrey, J. Phys. Chem. 88(1984), 645.
- 8.- G. A. Ozin, Acc. Chem. Res. 10(1977), 21.
- 9.- G. A. Ozin y J. G. McCaffrey, J. Am. Chem. Soc. 106(1984).
- 10.- G. A. Ozin, J. G. McCaffrey, J. Phys. Chem. 88(1984).
- 11.- J. Garcia Prieto, M. E. Ruiz y O. Novaro, J. Am. Chem. Soc. 107(1985), 5635.
- 12.- P.E. M. Siegbahn, M. R. A. Blomberg y C. W. Bauschlicher, J. Chem. Phys. 81(1984), 1373. M. Blomberg, U. Brandemark, L. Petterson y P. Siegbahn, Int. J. Quantum Chem. Vol XXIII (1983).



# CAPITULO III

## El Sistema Pd-H<sub>2</sub>

### 3.1 Introducción.

El paladio muestra una gran afinidad por el hidrógeno. La solubilidad de hidrógeno en el paladio excede marcadamente la de los otros metales en el grupo 8. El hidrógeno molecular se puede difundir a través del paladio a una velocidad mayor que en otros metales de la serie del platino. Este proceso es muy selectivo y por esto es usado para la purificación de hidrógeno gaseoso de una mezcla. Además, complejos homogéneos de paladio muestran una gran variedad de reacciones catalíticas incluyendo algunas muy importantes en la industria [1].

En este capítulo se muestra un estudio teórico sobre el complejo Pd-H<sub>2</sub>. Primero se dan los detalles del cálculo, es decir, programas y base usados, a continuación se muestra el análisis de la superficie de energía potencial, y de las geometrías de equilibrio. Después se hace una comparación con resultados experimentales y por último se dan las conclusiones.

### 3.2 Detalles Computacionales.

El método usado para los cálculos del sistema Pd-H<sub>2</sub> es el de pseudopotenciales no empírico SCF en la versión de Barthelat et al, el cual está discutido en el apéndice 2. Para tomar en cuenta los efectos de correlación electrónica de los electrones de valencia, los cuales son fundamentales para una descripción correcta de la interacción metal de transición-H<sub>2</sub> [2], usamos el programa de interacción de configuraciones CIPSI el cual está descrito en el apéndice 3. CIPSI diagonaliza variacionalmente el hamiltoniano en una base limitada de determinantes y toma en cuenta otros por un método perturbativo a segundo orden. En nuestro estudio el espacio de configuración es de ~10 para el cálculo variacional y ~100,000 para el cálculo perturbativo. La energía CI reportada es la correspondiente a la partición Moller-Plesset baricéntrica (MPB).

En la tabla I se muestran los parámetros del pseudopotencial para el átomo de paladio, este se usó anteriormente en otros estudios sobre complejos de Pd-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> [3]. La base usada para la capa de valencia 4d<sup>10</sup>5s<sup>0</sup>5p<sup>0</sup> de Pd es de tipo doble zeta. Para el átomo de hidrógeno usamos una base doble zeta con funciones de polarización p empleada en el estudio de Cu<sup>\*</sup>-H<sub>2</sub> [4]. En las tablas II y III se muestran los exponentes y coeficientes para las bases de paladio e hidrógeno respectivamente

TABLA I

Parámetros del Pseudopotencial para Pd

l	n	$\alpha$	CPS
0	-2	0.53508	10.78835
0	2	0.53508	-0.21021
1	-2	0.52243	12.49252
1	2	0.52243	-0.05044
2	-2	1.72381	1.08913
2	2	1.72381	-8.47996

TABLA II

Exponentes y Coeficientes para la Base de Gaussianas para Pd

Orbital	Exponentes	Coeficientes
4d	12.289460	0.032332
	3.548767	0.245577
	1.299952	0.590180
	0.381446	1.0
5s	1.739040	0.029725
	0.616560	0.308216
	0.213545	1.0
5p	0.680879	1.0
	0.300000	1.0

TABLA III

Exponentes y Coeficientes de la Base de Gaussianas para H

Orbital	Exponente	Coeficiente
1s	13.24790	0.019255
	2.00010	0.134420
	0.455867	0.469565
	0.124595	1.0
1p	1.5	1.0
	0.3	1.0

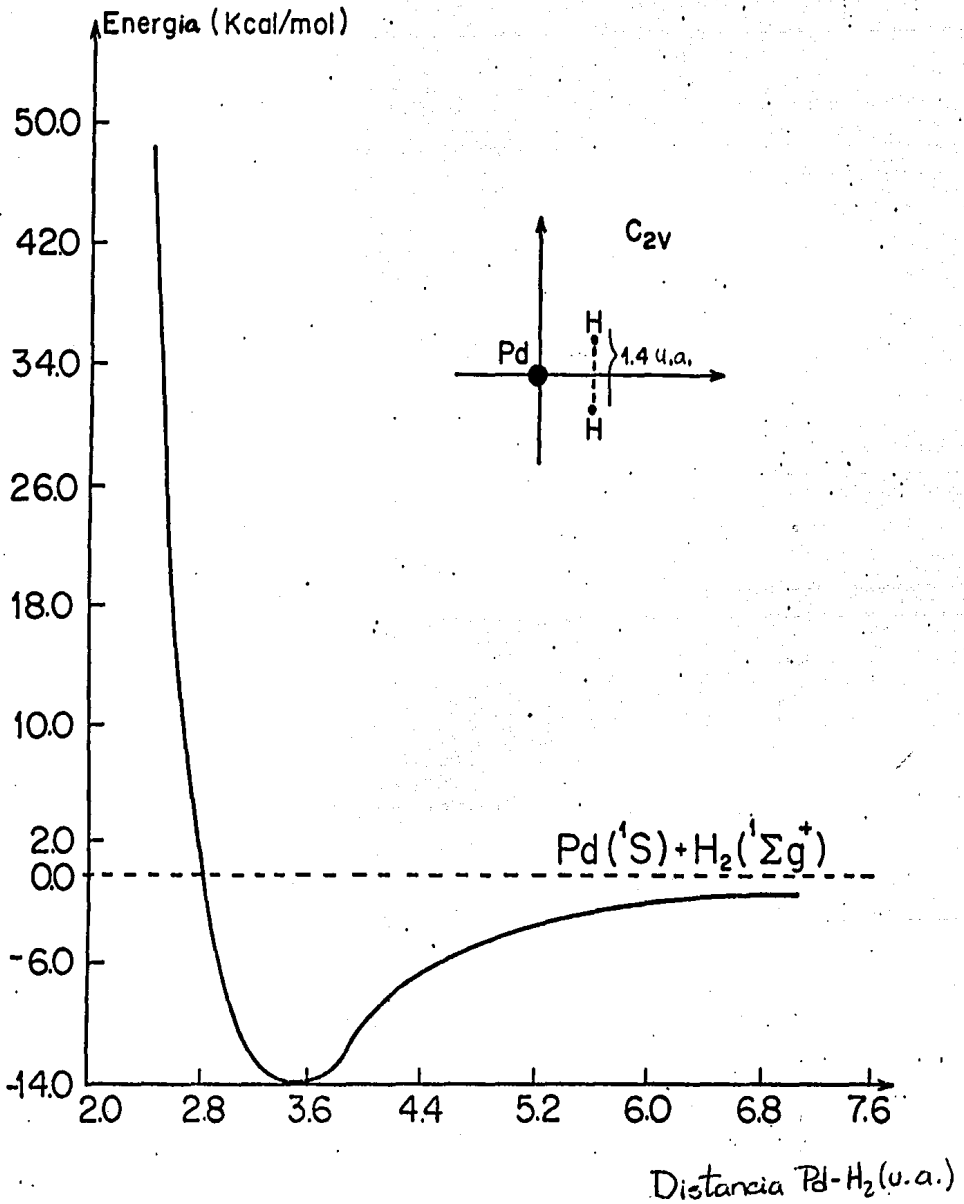
### 3.3 Superficie de Energía Potencial.

Al estudiar la superficie de energía potencial del estado  $^1A_1$  de mas baja energía para el sistema Pd-H<sub>2</sub> vemos que está correlacionada con el límite de disociación de los reactivos Pd(4d<sup>10</sup>5s<sup>0</sup>) + H<sub>2</sub>( $^1\Sigma_g^+$ ) y que hay dos mínimos de energía, uno correspondiente al acercamiento C<sub>2v</sub> y el otro al acercamiento C<sub>∞v</sub>.

#### 3.3.1 Acercamiento Lateral en la Simetría C<sub>2v</sub>.

Para estudiar el acercamiento C<sub>2v</sub> (lateral) de la reacción Pd(4d<sup>10</sup>5s<sup>0</sup>) + H<sub>2</sub>( $^1\Sigma_g^+$ )  $\rightleftharpoons$  PdH<sub>2</sub> obtuvimos primero la curva de la energía CI variando la distancia Pd-H<sub>2</sub> y manteniendo la distancia H-H fija en 1.4 u.a., ver la figura 1. En esta figura tenemos un pozo de potencial cuyo mínimo corresponde a la distancia Pd-H<sub>2</sub> de 3.375 u.a. Después relajamos la molécula de hidrógeno, es decir, variamos la distancia H-H manteniendo fija la distancia Pd-H<sub>2</sub> en 3.375 u.a. y obtuvimos la mínima energía para la distancia H-H de 1.5 u.a. lo cual nos da un ángulo HPdH de 25.1° y una distancia Pd-H de 3.457 u.a. y vimos que el mínimo de energía corresponde a este valor. La estructura triangular es estable y se obtiene a partir de los reactivos Pd + H<sub>2</sub> sin energía de activación, es decir, no existe una barrera de energía para la reacción. La energía de estabilización para esta estructura es de 16.2 Kcal/mol.

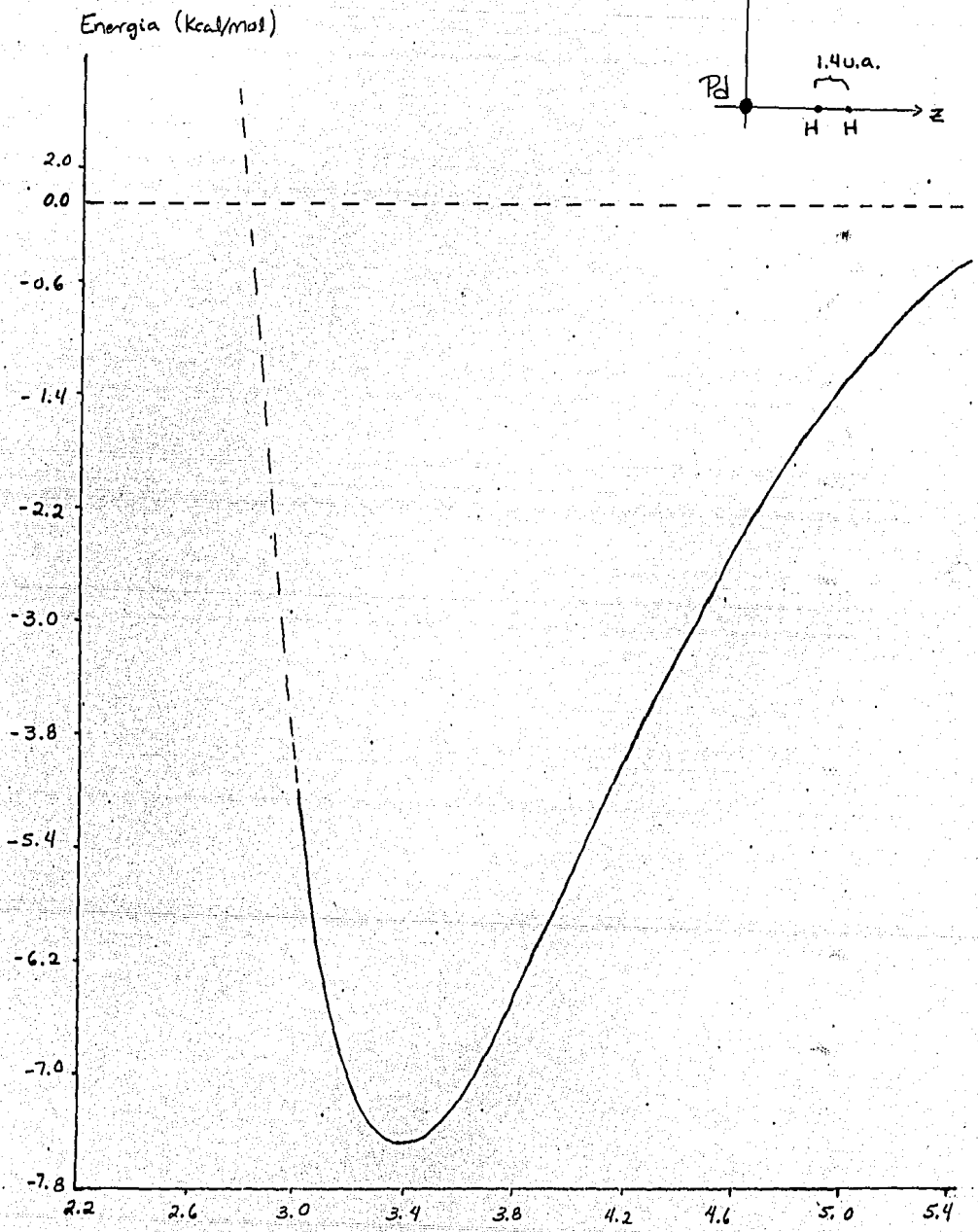
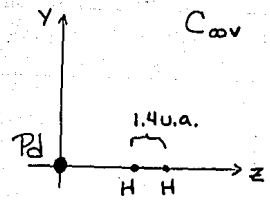
FIGURA 1



### 3.3.2 Acercamiento Terminal en la Simetría $C_{\infty v}$ .

Al estudiar el acercamiento  $C_{\infty v}$  (terminal) de la reacción  $\text{Pd}(4d^{10}5s^0) + \text{H}_2(1\sum_g^+)$   $\rightleftharpoons$   $\text{PdH}_2$  encontramos que existe un mínimo de energía. Para analizar este acercamiento, primero obtuvimos la curva de la energía CI variando la distancia Pd-H y manteniendo la distancia H-H fija en 1.4 u.a., ver la figura 2. En esta figura tenemos un mínimo de energía, el cual corresponde a la distancia Pd-H de 3.39 u.a. Posteriormente variamos la distancia H-H manteniendo fija la distancia Pd-H en 3.39 u.a. y obtuvimos la mínima energía para la distancia H-H de 1.48 u.a. La energía de estabilización de esta estructura es de 7.6 Kcal/mol y se obtiene a partir de los reactivos Pd + H<sub>2</sub> sin energía de activación.





Distancia Pd-H (u.a.)

### 3.4 Estructuras de Equilibrio.

En las tablas IV, V, VI, VII y VIII se muestran la geometría y estructura electrónica del complejo Pd-H<sub>2</sub> en los dos mínimos de energía.

En la tabla IX se muestran las geometrías encontradas por Low y Goddard [5] y por Siegbahn et al [6] para la estructura triangular. Al compararlas con nuestro resultado vemos que este es muy similar a la geometría encontrada por Low y Goddard usando un método MCSCF con un potencial efectivo relativista para el átomo de Pd y en cambio el valor obtenido por Siegbahn et al usando un método MCSCF mas CI es algo diferente.

Sin embargo, una de las diferencias mas notables con respecto a calculos reportados previamente para la configuración de equilibrio triangular es la energía de estabilización. Low y Goddard y Siegbahn et al han encontrado una energía de estabilización similar (4.4 Kcal/mol y 5.5 Kcal/mol respectivamente), estos valores son menores que la energía encontrada en nuestros calculos que es de 16.2 Kcal/mol.

Para eliminar los efectos de superposición de base para la energía de interacción, los cuales se ha encontrado que son importantes para este sistema [6] y en estudios sobre Pd-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> [3], calculamos el valor CI correspondiente para las dos estructuras de equilibrio. El error de superposición para las componentes aisladas Pd y H<sub>2</sub> muestra efectos contrarios. La energía de interacción corregida se calculó con la fórmula  $E_{int} = E_{ab} - E_a - E_b$  donde E<sub>c</sub>, con c=a,b es la energía del

subsistema  $c$  obtenida usando la misma base que en el cálculo de  $E_{ab}$  [7]. Los valores obtenidos de la energía de interacción corregida para las geometrías de equilibrio son: -21.6 Kcal/mol para la triangular y -4.8 Kcal/mol para la lineal. La energía de interacción para la geometría triangular es del orden de cuatro veces los valores reportados en las referencias [5,6], por consiguiente vemos que nuestro resultado predice la existencia de un dihidruro PdH<sub>2</sub> mucho más estable que el de los otros cálculos [5,6]; concluimos que el origen del pozo más profundo se debe al cálculo perturbativo el cual nos permite incluir un espacio de configuración mucho mayor.

Haciendo un análisis de los orbitales moleculares (tablas VI y VII) vemos que los orbitales responsables de la estabilización de las configuraciones triangular y lineal son los siguientes: para la triangular, este orbital es el  $1b_2$  y está formado por la combinación enlazante del  $d_{yz}$  con el orbital molecular  $\sigma^*$  de la molécula de hidrógeno y para la lineal es el orbital  $1\sigma$  formado por la combinación enlazante del  $d_{z^2}$  de paladio y del  $\sigma$  de la molécula de hidrógeno. Otro orbital molecular importante para la configuración triangular es el  $1a_1$ , constituido principalmente por el orbital enlazante  $\sigma$  de la molécula de hidrógeno, el cual refleja la persistencia del enlace H-H en el complejo Pd-H<sub>2</sub> y es el responsable de que el ángulo HPdH sea menor de 45°, que es el ángulo óptimo para la combinación enlazante  $d_{yz} + \sigma^*$ . En ambas configuraciones está presente un orbital antienlazante que corresponde al HOMO el cual está formado en la geometría triangular por la combinación antienlazante del orbital  $\sigma$  de la molécula de hidrógeno con los orbitales  $d_{z^2}$  y  $d_{x^2-y^2}$  y en la geometría lineal por la combinación antienlazante del  $d_{z^2}$  y del  $S_{H_2}$ ,

a pesar de que estos orbitales tienden a desestabilizar el enlace de la molécula Pd-H<sub>2</sub>, su efecto se contrarresta por la presencia de los orbitales enlazantes 1a<sub>1</sub> y 1b<sub>2</sub> en la configuración triangular y del 1σ en la lineal.

De la tabla V podemos ver que en ambas estructuras existe una transferencia de carga del Pd a los hidrógenos y esta es mayor para el caso triangular. Esta situación se presenta a lo largo de toda la coordenada de reacción en cambio en los dihidruros CuH<sub>2</sub>, AgH<sub>2</sub> y PtH<sub>2</sub> esta presente un mecanismo de transferencia de carga que consiste en: una donación del orbital σ de H<sub>2</sub> al d<sub>z<sup>2</sup></sub> del átomo metálico y una retrodonación del orbital d<sub>yz</sub> al σ\* de H<sub>2</sub> [8]. En la estructura triangular existe el mecanismo de retrodonación de carga del orbital d<sub>yz</sub> al σ\* de H<sub>2</sub> y a esto se debe que la transferencia de carga sea mayor en este caso que en el lineal.

En la estructura triangular los orbitales moleculares reflejan un mayor enlace en el dihidruro Pd-H<sub>2</sub> que para el caso lineal, esto se observa también en la transferencia de carga del Pd a los hidrógenos la cual es mayor en la estructura triangular que en la lineal. Esto explica el hecho de que la estructura triangular sea más estable que la lineal como se puede ver de sus energías de interacción.

En el capítulo 2 se reportaron resultados teóricos para los sistemas de capa cerrada <sup>1</sup>A<sub>1</sub> de NiH<sub>2</sub> y PtH<sub>2</sub>, en estos dihidruros los ángulos HMH son 50° y 108° respectivamente. Comparando con el dihidruro PdH<sub>2</sub> de estructura triangular vemos que para NiH<sub>2</sub> y PtH<sub>2</sub> el enlace H-H está casi roto y en cambio para PdH<sub>2</sub> el ángulo HPdH es de 25.1° estando el enlace H-H menos afectado que para otros dihidruros.

De lo anterior vemos que el paladio disocia a la molécula H<sub>2</sub>

formando una molécula  $\text{PdH}_2$  estable, sin embargo otros metales de transición como Ni y Pt disocian en mayor grado a la molécula de hidrógeno, esto podría explicar el que el hidrógeno molecular se difunda a través del paladio a una velocidad mayor que en otros metales de la serie del platino.

TABLA IV

Geometría y Energía CI (relativa al límite de disociación  $\text{Pd}(4d^{10}5s^0) + \text{H}_2(1\Sigma_g^+)$ ) para las configuraciones de equilibrio triangular y lineal del estado mas bajo  $^1A_1$ .


	Geometría (u.a.)	Energía (Kcal/mol)
	Valor del Parámetro	
	d (Pd-H <sub>2</sub> ) 3.38	
H — H	d (Pd-H) 3.46	-16.2
	d (H-H) 1.50	
	HPdH 25.1°	
Pd — H-H	d (Pd-H) 3.39	-7.6
	d (H-H) 1.48	
Pd + H <sub>2</sub>	d(Pd-H <sub>2</sub> ) 15.0	0.0
	d(H-H) 1.4	

TABLA V

Análisis de distribución de carga para las configuraciones de equilibrio triangular y lineal para el estado mas bajo  $^1A_1$ .

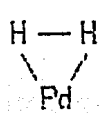
Carga	Distribución		Pd — H <sub>1</sub> -H <sub>2</sub>
por átomo	Pd	9.76	9.92
	H <sub>1</sub>	1.12	1.01
	H <sub>2</sub>	1.12	1.06
por orbital atómico	Pd: s	-0.04	-0.003
	p	-0.02	-0.004
	d	9.82	9.931
	H <sub>1</sub> : s	1.10	1.005
	p	0.02	0.007
	H <sub>2</sub> : s	1.10	1.048
	p	0.02	0.015

TABLA VI

Contribuciones principales de los orbitales atómicos a los orbitales moleculares (SCF) de la configuración de equilibrio triangular del estado mas bajo  $1A_1^a$ .

Orbital	Energía (u.a.)	Combinación de orbitales atómicos <sup>b</sup>
$1a_1$	-0.6034	$(0.1)s - (0.2+0.2)d_{z^2} - (0.4+0.2)s_{H_1} - (0.4+0.2)s_{H_2}$
$1b_1$	-0.3113	$-(0.5+0.6)d_{xz}$
$1b_2$	-0.3077	$-(0.5+0.6)d_{yz} - (0.1+0.3)s_{H_1} + (0.1+0.3)s_{H_2}$
$2a_1$	-0.3072	$(0.5+0.6)d_{x^2-y^2} + (0.1+0.1)d_{z^2}$
$1a_2$	-0.3066	$(0.5+0.6)d_{xy}$
$3a_1$	-0.2863	$-(0.1+0.1)d_{x^2-y^2} + (0.5+0.6)d_{z^2} - (0.1+0.2)s_{H_1} - (0.1+0.2)s_{H_2}$

a Por simplicidad solo se consideran las contribuciones de orbitales atómicos con coeficiente mayor de 0.1 en la expansión LCAO.

b Los coeficientes de la expansión LCAO están en paréntesis. El número doble se debe a la base doble zeta usada en el cálculo.



TABLA VII

Contribuciones principales de los Orbitales Atómicos a los orbitales moleculares (SCF) de la configuración de equilibrio lineal (Pd-H<sub>1</sub>-H<sub>2</sub>) del estado mas bajo <sup>1</sup>A<sub>1</sub><sup>a</sup>.

Orbital	Energía (u.a.)	Combinación de orbitales atómicos <sup>b</sup>
1	-0.5846	(0.1+0.1) d <sub>z</sub> <sup>2</sup> + (0.4+0.2) SH <sub>1</sub> + (0.4+0.2) SH <sub>2</sub>
1π	-0.2933	-(0.4+0.4) d <sub>xz</sub> - (0.4+0.4) d <sub>yz</sub>
1π	-0.2933	(0.4+0.4) d <sub>xz</sub> - (0.4+0.4) d <sub>yz</sub>
1δ	-0.2898	(0.5+0.5) d <sub>x</sub> <sup>2</sup> -y <sup>2</sup> - (0.3+0.3) d <sub>xy</sub>
1δ	-0.2808	-(0.3+0.3) d <sub>x</sub> <sup>2</sup> -y <sup>2</sup> - (0.5+0.5) d <sub>xy</sub>
2	-0.2808	- (-.5+0.6) d <sub>z</sub> <sup>2</sup> + (0.2 + 0.2) SH <sub>2</sub>

Para los superíndices a y b ver tabla VI.

TABLA VIII

Propiedades moleculares calculadas para las configuraciones de equilibrio triangular y lineal del estado mas bajo  $^1A_1$ .

Propiedad (u.a.)	$\begin{array}{c} \text{H} - \text{H} \\ \diagdown \quad / \\ \text{Pd} \end{array}$	Pd — H-H
Momento Dipolar	0.356	-0.3854
Tensor de momento cuadrupolar		
$Q_{xx}$	10.991	10.661
$Q_{yy}$	0.000	0.000
$Q_{zz}$	-9.804	-10.661
$Q_{xy}$	0.000	0.000
$Q_{xz}$	1.153	0.000
$Q_{yz}$	7.296	-11.378

TABLA IX

Geometrías de equilibrio para la estructura triangular.

Parámetro	Valor (u.a.)		
	a	b	c
d(H-H)	1.50	1.53	1.46
d(Pd-H)	3.46	3.46	3.65
$\angle$ HPdH	25.1°	26°	23°
d(Pd-H <sub>2</sub> )	3.38	3.37	3.58

a Nuestros Cálculos

b Referencia [5]

c Referencia [6]

### 3.5 Acercamiento $C_s$ .

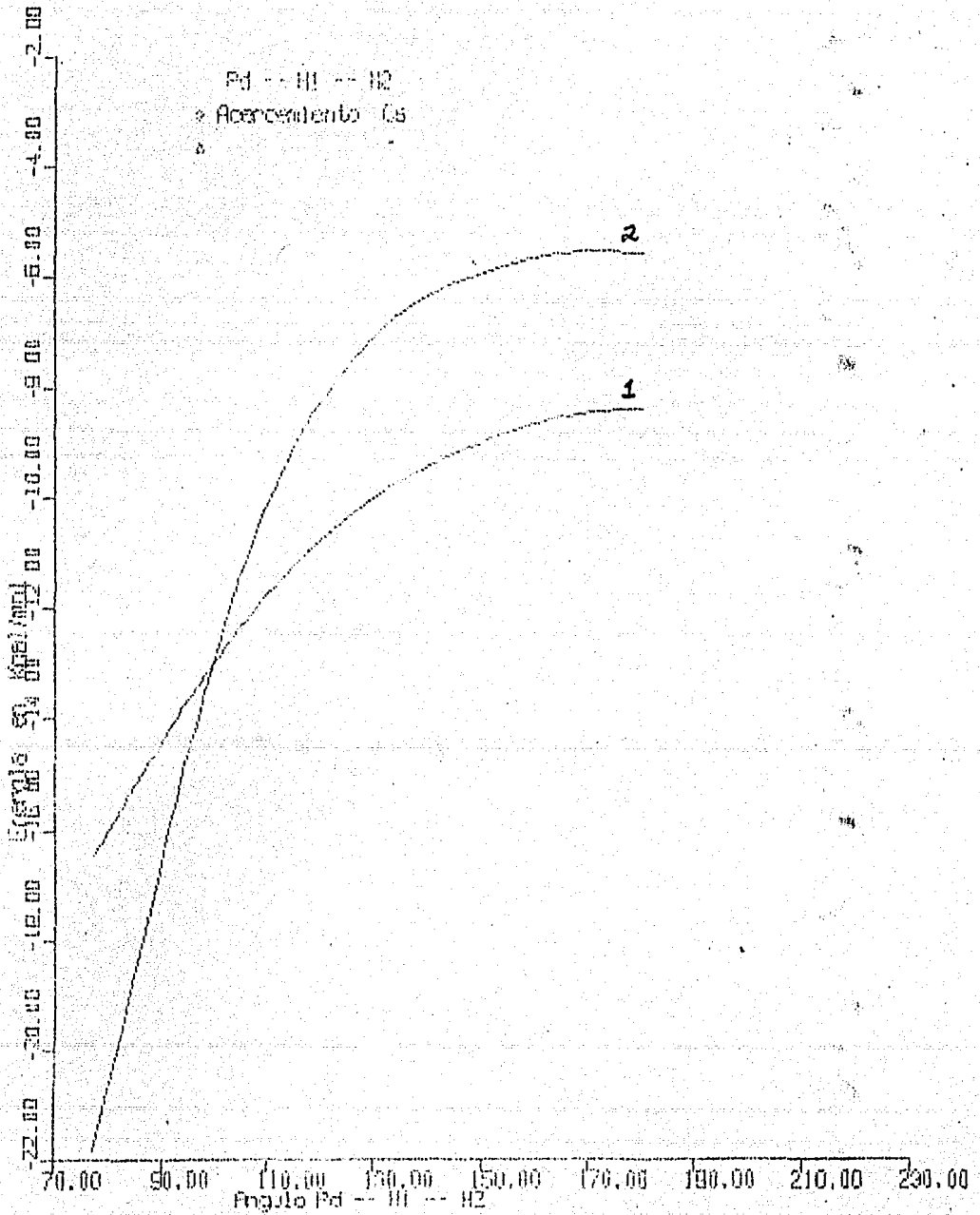
Con el objeto de estudiar la trayectoria de mínima energía entre las dos estructuras de equilibrio se analizó el acercamiento  $C_s$  de la molécula  $PdH_2$  comenzando con la estructura lineal  $Pd-H-H$  y cerrando el ángulo  $PdHH$  al mismo tiempo que se variaron las distancias  $Pd-H$  y  $H-H$  hasta llegar a la estructura triangular  $Pd\begin{matrix} H \\ \diagdown \\ H \end{matrix}$ . En la figura 3 (curva 1) se muestra la gráfica de la energía para esta trayectoria.

Debido a que en las dos estructuras de equilibrio se observaron efectos de superposición de base, se realizó el cálculo de la energía de interacción corregida de estos efectos para la curva 1 de la figura 3 y en esta misma figura se muestra la curva obtenida (curva 2).

De la curva 2 vemos que la estructura triangular ( $\theta=77.45^\circ$ ) es más estable que la lineal ( $\theta=180^\circ$ ) y se encuentra 16 Kcal/mol más abajo que la lineal.

Al analizar la curva 2 vemos que en la parte cercana a la estructura triangular tiene una pequeña meseta la cual podría dar origen a que la molécula  $Pd-H_2$  se mantuviera en esta zona, es decir, con un ángulo  $PdHH$  entre  $180^\circ$  y  $170^\circ$  pero con un pequeño cambio en la energía rápidamente se transformaría a la estructura triangular que es la mas estable de las dos.

FIGURA 3



### 3.6 Comparación con Resultados Experimentales.

Actualmente existen en la literatura resultados experimentales sobre dihidruros de metales de transición con ligandos [9]. En el trabajo recientemente publicado de Ozin y Garcia Prieto [10] se reporta la observación de dihidruros de paladio sin ligandos. En este trabajo experimental en el que átomos de Pd reaccionan en matrices de  $H_2/Kr$  y  $H_2/Xe$  a 12°K se concluye de resultados de espectroscopía infrarroja y óptica junto con estudios de concentraciones de Pd y experimentos de sustitución isotópica  $H_2$ , HD y  $D_2$  que los productos de la reacción  $Pd(4d^{10}5s^0) + H_2 \rightleftharpoons PdH_2$  son  $Pd(\eta^1-H_2)$  coexistiendo con  $Pd(\eta^2-H_2)$  en Kr, mientras que en Xe exclusivamente se observa  $Pd(\eta^2-H_2)$ . El producto  $Pd(\eta^2-H_2)$  corresponde al dihidruro  $PdH_2$  con simetría  $C_{2v}$  en el que ambos hidrógenos son equivalentes (estructura lateral) y  $Pd(\eta^1-H_2)$  corresponde a una estructura en la que los dos hidrógenos son inequivalentes y es característica de un acercamiento  $C_s$ ,  $Pd-H-H$  (estructura terminal). También se reporta en este trabajo experimental que no existe una barrera de energía para la reacción  $Pd(4d^{10}) + H_2 \rightarrow PdH_2$ .

En los experimentos con la matriz de Xe solo se observa la estructura triangular que como vimos en nuestros cálculos es la más estable de las dos estructuras de equilibrio. En la matriz de Kr en cambio, se observan las dos estructuras de equilibrio, esto podría deberse a que la matriz de Kr favorece el acercamiento  $C_s$  (terminal) y de alguna forma impide que la molécula pase a la estructura de equilibrio triangular que es la más estable. En nuestros resultados

### 3.7 Conclusiones.

A partir de los reactivos  $\text{Pd}(4d^{10}5s^0) + \text{H}_2$  se obtienen dos estructuras de equilibrio  $\text{PdH}_2$ , una de geometría triangular y la otra lineal y no existe una barrera de energía para la reacción.

La estructura triangular corresponde a la estructura de mínima energía. Para esta geometría la retrodonación de carga a través del orbital  $d_{yz}$  del paladio al  $\sigma^*$  de  $\text{H}_2$  es tan importante que es la única interacción observada siendo esta la responsable del enlace  $\text{Pd-H}_2$  y el único vehículo de transferencia de carga, la cual es siempre del paladio hacia la molécula de hidrógeno.

No existe una barrera de energía entre las dos estructuras de equilibrio y la estructura triangular se encuentra 16 Kcal/mol mas abajo que la lineal.

Experimentalmente se han corroborado estos resultados, observándose las estructuras triangular y lineal del dihidruro  $\text{PdH}_2$ .

El mecanismo de activación del enlace H-H por el átomo de Pd es diferente al de otros sistemas  $\text{M-H}_2$  (donde M es un átomo metálico) ya que para el Pd solo tenemos el enlace que definimos como de retrodonación, con lo cual el debilitamiento del enlace H-H de la molécula de hidrogeno se ve reducido y por consiguiente este enlace es mas fuerte en este caso que para otros dihidruros de metales de transición.

teóricos vimos que no existe una barrera de energía para la formación de PdH<sub>2</sub> triangular y lineal a partir de los reactivos Pd(4d<sup>10</sup>) + H<sub>2</sub>.

Al analizar los resultados experimentales para el dihidruro PdH<sub>2</sub> vemos que confirman nuestros resultados teóricos.



## REFERENCIAS:

- 1.- H. Nakatsuji y M. Hada, *Croatica Chemica Acta*, 57 (1984), 6.
- 2.- P. E. M. Siegbahn, M. R. A. Blomberg y C. W. Bauschlicher, *J. Chem. Phys.* 81 (1984), 3.
- 3.- J. Garcia Prieto y O. Novaro, *Mol. Phys.* 41 (1980), 205.
- 4.- M. E. Ruiz, J. Garcia Prieto y O. Novaro, *J. Chem. Phys.* 80 (1984), 1529.
- 5.- J. Low y W. A. Goddard III, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984), 8321.
- 6.- U. B. Brandemark, M. R. A. Blomberg, L. G. M. Petterson y P. E. M. Siegbahn, *J. Phys. Chem.*, 88 (1984), 4617.
- 7.- W. Kolos, *Theor. Chim. Acta*, 51 (1979), 219.
- 8.- O. Novaro, J. Garcia Prieto, E. Poulain y M. E. Ruiz, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* 135 (1986), 79.
- 9.- G. J. Kubas, R. R. Ryan, B. I. Swanson, P. J. Vergamini y H. J. Wasserman, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984), 451.
- 10.- G. A. Ozin y J. Garcia Prieto, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986), 3099.

# CAPITULO IV

## El Sistema Paladio - Etileno Pd - C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>

### 4.1 Introducción.

El estudio de compuestos metal de transición-olefina es de importancia fundamental para la química organometálica, catálisis y la ciencia de superficies. La hidrogenación de hidrocarburos se lleva a cabo eficientemente con catalizadores preparados a base de níquel, paladio y platino [1], que son los metales del grupo VIII. El entendimiento de los procesos fundamentales (a nivel electrónico) en estos procesos catalíticos puede llevarse a cabo a través del estudio de la adsorción de etileno y acetileno sobre dichos metales. De los metales de transición de la serie del platino, el paladio es generalmente el catalizador mas efectivo para la hidrogenación selectiva heterogenea de olefinas. La identificación y el estudio de intermediarios de hidrocarburos en superficies de paladio son por consiguiente de gran interés y han sido objeto de investigaciones recientes [2].

En este capítulo se presenta un estudio teórico sobre el sistema Pd-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>. Primero se dan los detalles del cálculo, es decir, las funciones base y los programas de computo usados, después se muestran los resultados para los cálculos SCF y CI y por último se discuten estos resultados comparando con resultados experimentales sobre este sistema.

## 4.2 Método y Bases Usados.

En el estudio del sistema Pd-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> se utilizaron los mismos programas de cómputo que para el sistema Pd-H<sub>2</sub>. Primero se realizó un cálculo SCF usando el método de pseudopotenciales no empírico en la versión de Barthelet et al, el cual está descrito en el apéndice 2. Con el objeto de tomar en cuenta los efectos de correlación electrónica de los electrones de valencia se realizó un cálculo de interacción de configuraciones usando el programa CIPSI. Este programa realiza primero un cálculo variacional en el cual diagonaliza el hamiltoniano en una base limitada de determinantes y toma en cuenta muchos mas en un cálculo perturbativo a segundo orden. En este estudio el espacio de configuración es de ~ 10 para el cálculo variacional y de ~ 300000 para el cálculo perturbativo.

Para el átomo de Pd se usaron el mismo pseudopotencial y la misma base que para el estudio del sistema Pd-H<sub>2</sub> (ver capítulo III). En la tabla I se muestran los parámetros del pseudopotencial usado para el átomo de carbono. La base para la capa de valencia 4d<sup>10</sup>5s<sup>0</sup>5p<sup>0</sup> del paladio es de tipo doble zeta. Para el carbono se usó una base doble zeta para la capa de valencia 2s<sup>2</sup>2p<sup>2</sup> la cual fue optimizada por Pacchioni et al [3], para el hidrógeno se uso la base doble zeta usada en los calculos de Pd-H<sub>2</sub> pero sin la función de polarización p. En la tabla II se muestran los exponentes y coeficientes para las bases de carbono e hidrógeno, esta base se probó primero para la molécula de etileno C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> y se compararon los resultados con el valor experimental para la transición del estado base <sup>1</sup>A<sub>g</sub> al primer estado excitado <sup>3</sup>B<sub>1u</sub> [4].

# TABLA I

Parámetros del Pseudopotencial para C.

l	n	$\alpha$	CPS
0	-2	0.57656	1.07785
0	2	0.57656	-0.17140
1	-1	3.18301	-0.40843

TABLA II

Coefficientes y Exponentes para las Bases de Gaussianas de H y C

Orbital	Exponente	Coefficiente
H: 1s	13.24790	0.019255
	2.00313	0.134420
	0.455867	0.469565
	0.124695	1.0
C: 2s	57.870300	-0.007715
	7.343390	-0.049313
	0.444502	0.562262
	0.145585	0.503387
2p	8.070210	0.041497
	1.884130	0.221047
	0.524927	0.507935
	0.147998	0.454631

### 4.3 Resultados y Discusión.

En la figura 1 se muestra la geometría usada para los cálculos del sistema paladio-etileno. El átomo de Pd se encuentra en el origen y la molécula de etileno se encuentra en el plano xy con su eje de simetría paralelo al eje y. Este arreglo inicial así como las distancias interatómicas para el etileno se tomaron de un estudio previo para este sistema [5]. La distancia inicial C-C del etileno se tomó como 2.57 u.a. y las distancias C-H y ángulos HCH se tomaron como 2.05 u.a. y  $117^\circ$ .

En la figura 2 se muestran las curvas de la energía SCF (curva 1) y CI (curva 2) para el acercamiento  $C_{2v}$  del sistema Pd-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>. Al analizar esta figura vemos que en ambas curvas se tiene un pozo de potencial cuyo mínimo para el cálculo SCF corresponde a una distancia Pd-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> de 4.25 u.a. y tiene una profundidad de 8.5 Kcal/mol y para el cálculo CI la distancia Pd-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> es de 4.08 u.a. y la profundidad es de 17.5 Kcal/mol.

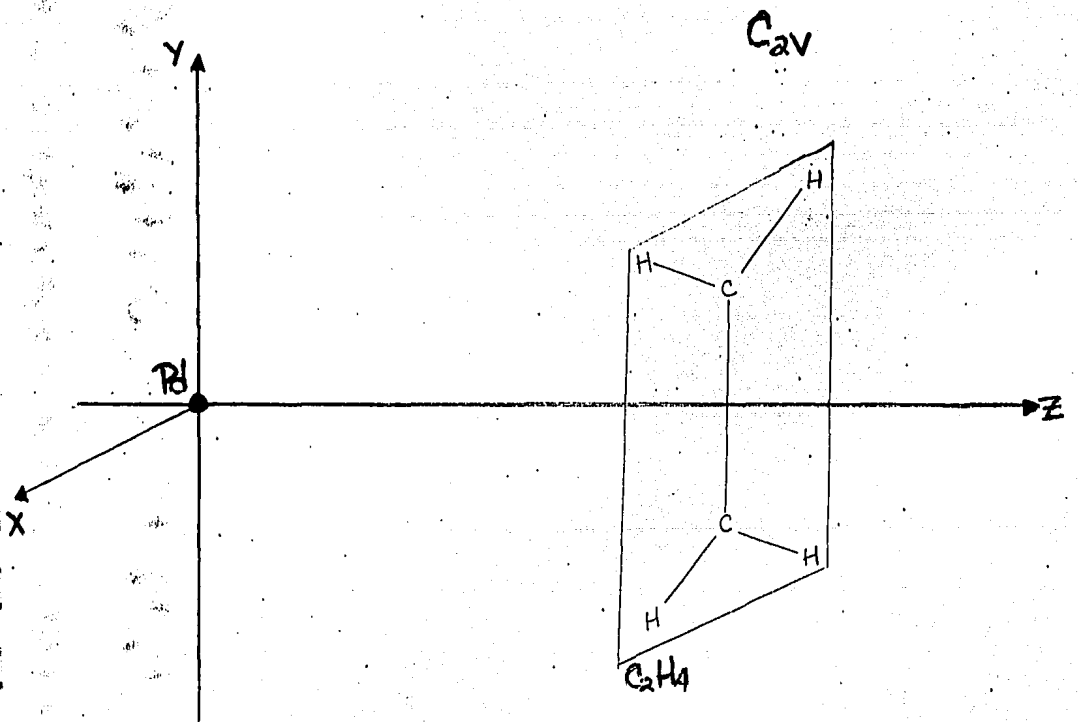
Debido a que se ha visto que los efectos de superposición de base son importantes para sistemas metal-olefina [5,6], se realizó la corrección de estos efectos para las curvas de la figura 2. Al analizar las contribuciones del fantasma de paladio sobre la molécula de etileno y del fantasma de etileno sobre el paladio se vió que tienen efectos contrarios, es decir, el fantasma de etileno tiene el efecto de bajar la energía del átomo de paladio, o sea que la energía de Pd-Fan(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) es menor para todas las distancias Pd-Fan(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) que la

energía del paladio sin fantasma y en cambio la curva de la energía  $C_2H_4$ -Fan(Pd) vs. distancia  $C_2H_4$ -Fan(Pd) es repulsiva, siendo la energía del etileno sin fantasma mas baja que la de  $C_2H_4$ -Fan(Pd). Por consiguiente, el efecto del fantasma de paladio no se tomo en cuenta al corregir los efectos de superposición de base en la energía del sistema Pd- $C_2H_4$ , a diferencia de la contribución del fantasma del etileno.

Al corregir la energía de interacción para la curva SCF de la figura 2 se ve que el pozo de potencial desaparece, a diferencia de lo que sucede para la curva CI. En la figura 3 se muestran: la curva de la energía CI corregida de los efectos de superposición de base (curva 1) y sin corregir estos efectos (curva 2). Al analizar estas dos curvas vemos que después de corregir la superposición de base tenemos un pozo de potencial cuya profundidad es de 6.3 Kcal/mol y cuyo mínimo corresponde a la distancia Pd- $C_2H_4$  de 4.08 u.a.

Por lo anterior vemos que no existe una barrera de energía para la reacción  $Pd(4d^{10}5s^0) + C_2H_4(1A_g) \rightarrow Pd-C_2H_4(1A_1)$  y que el sistema Pd- $C_2H_4$  tiene un mínimo de energía estable para la distancia Pd- $C_2H_4$  de 4.08 u.a. siendo la energía de estabilización de 6.3 Kcal/mol.

FIGURA 1





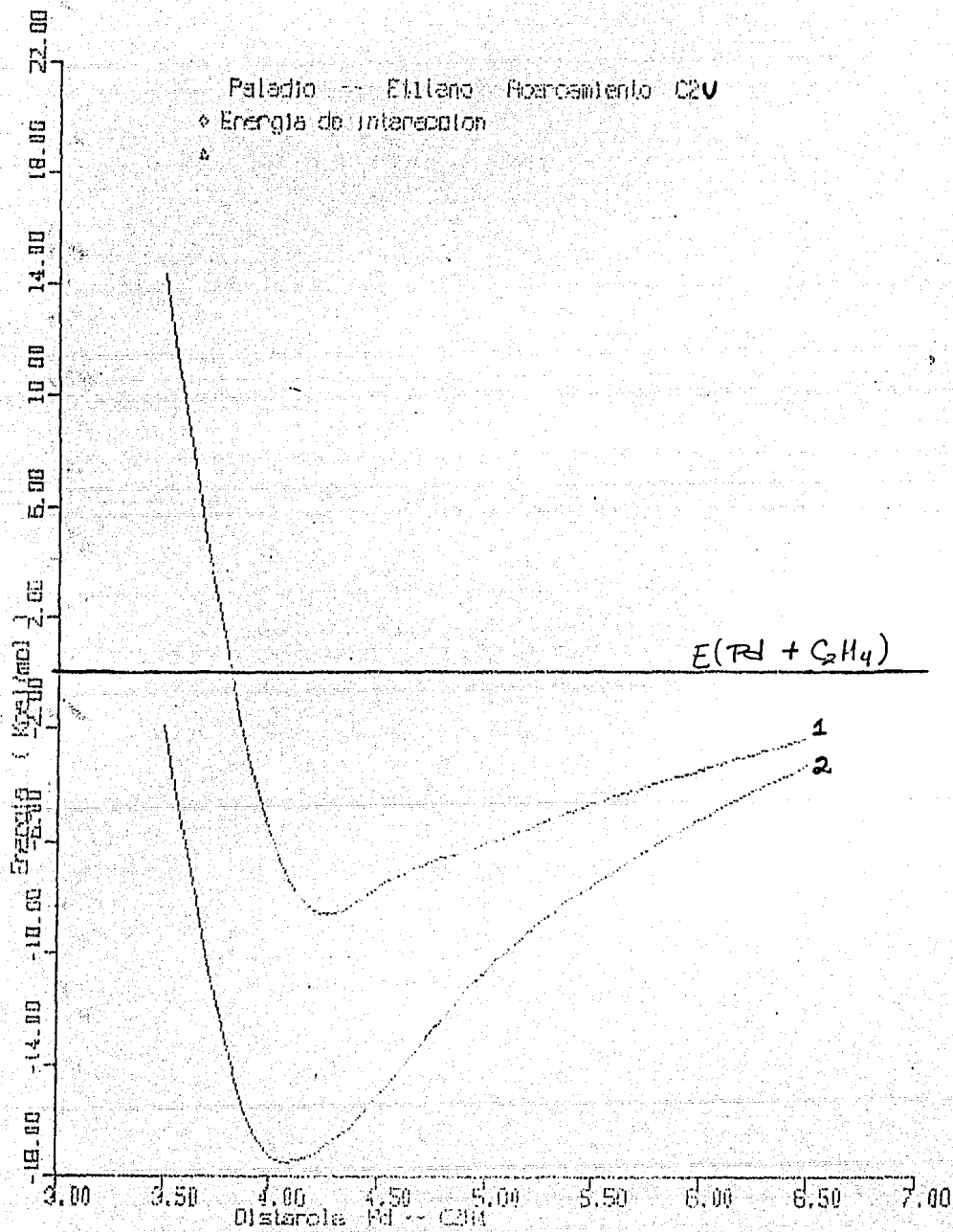
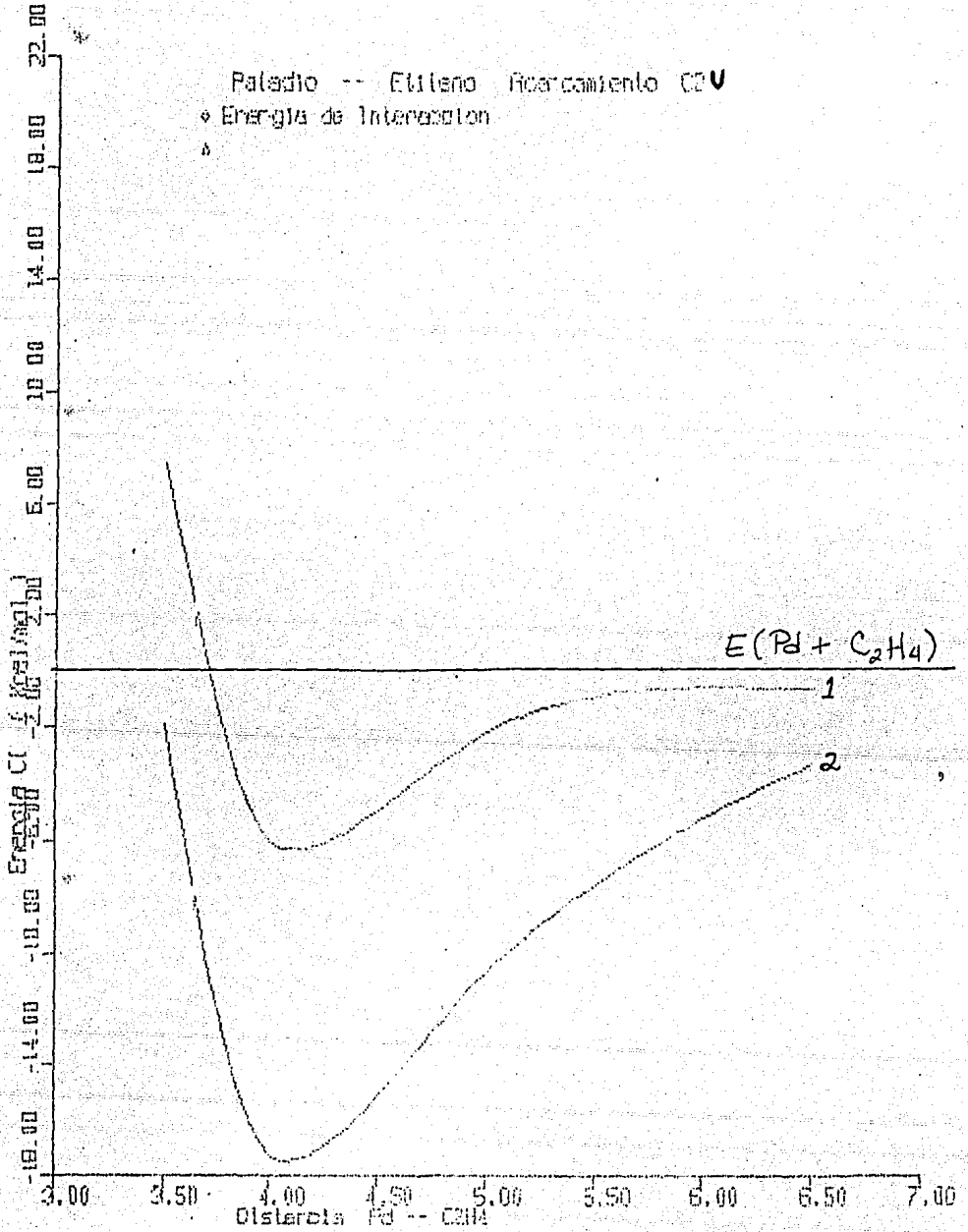


FIGURA 3



En las tablas III y IV se muestran los orbitales moleculares que contribuyen al enlace de  $\text{Pd-C}_2\text{H}_4$  y las poblaciones para cada uno de los orbitales moleculares en la posición de equilibrio. Al analizar la tabla III vemos que en los orbitales internos  $1a_1$ ,  $1b_1$ ,  $2a_1$  y  $1a_2$  está presente una contribución de los orbitales del etileno que es del orden de cinco veces las contribuciones de los orbitales del paladio, en cambio en los orbitales  $3a_1$  y  $2b_2$  vemos que hay una contribución mayor o igual de los orbitales del Pd que la de los orbitales del etileno y de estos dos el orbital  $3a_1$  es el que más contribuye al enlace. Los orbitales  $1a_1$  y  $2a_1$  forman enlaces  $\sigma$  en el complejo  $\text{Pd-C}_2\text{H}_4$ , el orbital  $1b_1$  corresponde a un enlace  $\pi$  formado por el orbital  $d_{xz}$  del paladio con la combinación enlazante ( $p_x + p_x$ ) mas los s de los hidrógenos y el orbital  $1a_2$  forma un enlace  $\delta$  en la molécula el cual esta constituido por el orbital  $d_{xy}$  del paladio y la combinación enlazante ( $-p_x + p_x$ ) mas los s de los hidrógenos. El orbital  $3a_1$  está formado por la combinación enlazante del  $d_{z^2}$  de Pd y del orbital  $\pi$  ( $p_z + p_z$ ) del etileno y corresponde a un enlace  $\sigma$  en el complejo  $\text{Pd-C}_2\text{H}_4$ . El orbital  $2b_2$  constituido por el orbital  $d_{yz}$  de Pd y el  $\pi^*$  ( $-p_z + p_z$ ) del etileno forma un enlace  $\pi$ .

En la tabla IV podemos ver las poblaciones en cada átomo para cada uno de los orbitales moleculares de  $\text{Pd-C}_2\text{H}_4$  en la posición de equilibrio lo cual nos permite entender mejor como esta formado el enlace. Al analizar los orbitales  $3a_1$  y  $2b_2$  vemos que en el primero hay una donación de carga del orbital  $\pi$  del etileno al orbital  $d_{z^2}$  del paladio y en el segundo hay una retrodonación de carga del orbital  $d_{yz}$  del paladio al orbital  $\pi^*$  del etileno y la transferencia de carga del

etileno al paladio (0.6) es mayor que la del paladio al etileno (0.3). Por consiguiente vemos que está presente un mecanismo de donación de carga y retrodonación entre los orbitales  $\pi$  y  $\pi^*$  del etileno y los orbitales d del paladio, formando enlaces  $\sigma$  y  $\pi$  respectivamente, esto corresponde al modelo de Dewar-Chat-Duncanson [7] formulado para explicar el enlace metal de transición-olefina.

En el calculo de interacción de configuraciones para el complejo Pd-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> tenemos que la configuración mas importante es la proveniente del estado fundamental <sup>1</sup>A<sub>1</sub> con la siguiente ocupación: 1a<sub>1</sub><sup>2</sup>1b<sub>2</sub><sup>2</sup>1b<sub>1</sub><sup>2</sup>2a<sub>1</sub><sup>2</sup>1a<sub>2</sub><sup>2</sup>3a<sub>1</sub><sup>2</sup>2b<sub>1</sub><sup>2</sup>4a<sub>1</sub><sup>2</sup>2a<sub>2</sub><sup>2</sup>2b<sub>2</sub><sup>2</sup>5a<sub>1</sub><sup>2</sup> ya que ésta presenta un coeficiente de 0.98, las demás configuraciones tienen coeficientes que van de 0.08 a 0.004 y corresponden a diexcitaciones de los orbitales 3a<sub>1</sub>, 5a<sub>1</sub> y 2b<sub>2</sub> al orbital LUMO que es el 3b<sub>2</sub>, el cual está formado por la combinación antienlazante del d<sub>yz</sub> con el  $\pi^*$  del etileno.

En los experimentos de aislamiento matricial para el sistema Pd-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> realizados por Huber, Ozin y Power [8] se concluye de sus estudios de espectroscopía infrarroja y ultravioleta la existencia del complejo Pd-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> así como una transferencia de carga del paladio a la olefina. En nuestro cálculo teórico se corrobora dicha transferencia de carga obteniendose un valor de 0.23 de electrón del paladio al etileno. En [8] tambien reportan los modos vibracionales  $\nu$ (C-C) y  $\nu$ (CH<sub>2</sub>) para el etileno ligado a un átomo de paladio y los comparan con los resultados experimentales de etileno adsorbido sobre superficies de paladio, la semejanza de los modos vibracionales para ambos casos los lleva a concluir que el etileno unido por su orbital  $\pi$  al paladio es un modelo aceptable para la quimisorción del etileno sobre paladio.

TABLA III. Contribuciones principales de los orbitales atómicos a los orbitales moleculares asociados con el enlace Pd-etileno.

Orbital	Energía	Pd	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	H <sub>1</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>3</sub>	H <sub>4</sub>
1a <sub>1</sub>	- 1.0197	S(-0.15+0.14) d <sub>z<sup>2</sup></sub> (0.03+0.03)	S(0.34+0.15) P <sub>y</sub> (0.11+0.02)	S(0.34+0.15) P <sub>y</sub> (-0.11-0.02)	S(0.1+0.01)	S(0.1+0.01)	S(0.1+0.01)	S(0.1+0.01)
1b <sub>1</sub>	- 0.6310	d <sub>xz</sub> (-0.05-0.05)	P <sub>x</sub> (-0.32-0.13)	P <sub>x</sub> (-0.32-0.13)	S(-0.20-0.05)	S(-0.2-0.05)	S(-0.2-0.05)	S(-0.2-0.05)
2a <sub>1</sub>	- 0.5738	d <sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub> (-0.01-0.01)	P <sub>y</sub> (-0.41-0.13)	P <sub>y</sub> (0.41+0.13)	S(0.16+0.06)	S(0.16+0.06)	S(0.16+0.06)	S(0.16+0.06)
1a <sub>1</sub>	- 0.4937	d <sub>xy</sub> (0.04+0.05)	P <sub>x</sub> (-0.31-0.15)	P <sub>x</sub> (0.31+0.15)	S(-0.26-0.11)	S(-0.26-0.11)	S(0.26+0.11)	S(0.26+0.11)
3a <sub>1</sub>	- 0.4128	S(-0.04+0.01) d <sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub> (0.03+0.04) d <sub>z<sup>2</sup></sub> (0.28+0.31)	S(-0.03+0.01) P <sub>y</sub> (-0.06-0.03)	S(-0.03+0.01) P <sub>y</sub> (0.06+0.03)				
2b <sub>2</sub>	- 0.3008	d <sub>yz</sub> (0.51+0.57)	S(0.02-0.08) P <sub>y</sub> (-0.04-0.04) P <sub>z</sub> (0.11+0.16)	S(-0.02+0.08) P <sub>y</sub> (-0.04-0.04) P <sub>z</sub> (-0.11-0.16)	S(0.4+0.1)	S(-0.4-0.1)	S(-0.4-0.1)	S(0.4+0.1)

TABLA IV. Población Electrónica y Niveles de Energía para los orbitales moleculares de  $\text{PdC}_2\text{H}_4$  y de las entidades  $\text{Pd} + \text{C}_2\text{H}_4$ . Las poblaciones para estas últimas están dadas en parentesis mientras que para el sistema  $\text{PdC}_2\text{H}_4$  se encuentran a la izquierda.

Orbital	Energía	Pd				C			H	Energía $\text{Pd} + \text{C}_2\text{H}_4$
		s	p	d	total	s	p	total	s	
$1a_1$	-1.0197	0.003(-)	0.004(-)	0.015 (-)	0.022(-)	0.762(0.774)	0.075(0.072)	0.837(0.846)	0.076(0.077)	-1.0283
$1b_2$	-0.7797	- (-)	0.002(-)	0.021 (-)	0.023(-)	0.353(0.354)	0.260 (0.268)	0.613(0.622)	0.188(0.189)	-0.7913
$1b_1$	-0.6310	- (-)	0.001(-)	0.024 (-)	0.025(-)	- (-)	0.603(0.609)	0.603(0.609)	0.192(0.195)	-0.6432
$2a_1$	-0.5738	- (-)	- (-)	0.030(-)	0.030(-)	0.006(0.006)	0.701(0.725)	0.707(0.731)	0.139(0.135)	-0.5863
$1a_2$	-0.4937	- (-)	- (-)	0.016(-)	0.016(-)	- (-)	0.438(0.443)	0.438(0.443)	0.277(0.278)	-0.5082
$3a_1$	-0.4128	- (-)	-0.001(-)	0.602(-)	0.601(-)	0.002(-)	0.697(1.000)	0.699(1.000)	- (-)	-0.3717
$2b_1$	-0.3106	- (-)	- (-)	1.970(2.0)	1.970(2.0)	- (-)	0.005 (-)	0.005 (-)	0.005 (-)	-0.2601
$4a_1$	-0.3087	- (-)	- (-)	1.978(2.0)	1.978(2.0)	- (-)	0.009 (-)	0.009 (-)	0.001 (-)	-0.2601
$2a_2$	-0.3060	- (-)	- (0)	1.980(2.0)	1.980(2.0)	- (-)	0.004 (-)	0.004 (-)	0.003 (-)	-0.2601
$2b_2$	-0.3008	- (-)	- (-)	1.771(2.0)	1.771(2.0)	0.001 (-)	0.103 (-)	0.104 (-)	0.005 (-)	-0.2601
$5a_1$	-0.2689	0.002 (-)	-0.003(-)	1.356(2.0)	1.355(2.0)	- (-)	0.319 (-)	0.319 (-)	0.001 (-)	-0.2601
Carga total por átomo:					Pd=9.771	C=4.338	H=0.888			

#### 4.4 Conclusiones.

El estudio a nivel de interacción de configuraciones muestra que no existe una barrera de energía para la formación de la molécula Pd-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> mediante la reacción Pd(<sup>1</sup>S) + C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>(1A<sub>g</sub>) → [PdC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>(<sup>1</sup>A<sub>1</sub>)]. La superficie de energía potencial presenta un mínimo de energía estable para una configuración en donde la distancia Pd-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> es 4.08 u.a. con una energía de estabilización de 6.3 Kcal/mol con respecto a la energía de las entidades aisladas..

En el enlace Pd-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> se presenta una donación y una retrodonación de carga entre los orbitales π y π\* del etileno y los orbitales d del paladio formando un enlace de tipo σ y π respectivamente. Los orbitales moleculares y la transferencia de carga entre las entidades que forman el complejo PdC<sub>2</sub>H<sub>4</sub> es consistente con el modelo de Dewar-Chatt-Duncanson.

Con este estudio se corroboró la existencia de una transferencia de carga del Pd al etileno que se propuso experimentalmente para el complejo Pd-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>.

Mediante los estudios objeto de esta tesis se han encontrado estructuras estables para los complejos Pd-H<sub>2</sub> y Pd-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> que predicen su existencia aun en ausencia de otros ligandos en la esfera de coordinación del átomo de metal de transición. Estos complejos de átomos desnudos representan los primeros ejemplos de una nueva clase de compuestos; ampliando de esta manera el area de investigación de la fisico-química de los metales de transición.

## REFERENCIAS:

- 1.- I. Kojima, E. Miyazaki y I. Yasumori, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, 78 (1982) 1423.
- 2.- W. T. Tysse, G. L. Nyberg y R. M. Lambert, *J. Phys. Chem.*, 88 (1984) 1960.
- 3.- G. Pacchioni, P. Fantucci, G. Giunchi y J. C. Barthelat,
- 4.- J. M. Moskowitz y M. C. Harrison, *J. Chem. Phys.* 42(1965) 5, 1726.
- 5.- J. Garcia Prieto y O. Novaro, *Mol. Phys.* 41(1980) 1, 205.
- 6.- P. Widmark, B. O. Roos, y P. E. M. Siegbahn, *J. Phys. Chem.* 89 (1985), 2180.
- 7.- J. Chatt y L. A. Duncanson, *J. Chem. Soc.* 1953 p. 2939, M. J. S. Dewar, *Bull. Soc. Chim.*, 18 (1951) 79.
- 8.- H. Hubar, G. A. Ozin y W. J. Power, *Inorganic Chemistry*, 16 (1977) 5.



# APENDICE 1

## La Teoría de Orbitales Moleculares del Campo Autoconsistente

### 1.1 Generalidades de Mecánica Cuántica.

La ecuación de Schrodinger para los estados estacionarios de un sistema es:

$$\hat{H} \psi = E \psi$$

donde  $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$  es el operador hamiltoniano,  $\psi$  es la función de onda que describe el movimiento espacial de las partículas moviéndose en el campo de fuerzas producido por el potencial  $V$  y  $E$  es la energía total del sistema.

Para una molécula formada por  $N$  núcleos y  $n$  electrones, el operador hamiltoniano  $\hat{H}$  es:

$$\hat{H}(1,2,\dots,N,1,2,\dots,n) = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{a=1}^n \frac{\nabla_a^2}{M_a} + \sum_{a < b} \frac{Z_a Z_b e^2}{r_{ab}} - \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{p=1}^n \nabla_p^2 - \sum_a \sum_p \frac{Z_a e^2}{r_{ap}} + \sum_{p < q} \frac{e^2}{r_{pq}}$$

donde  $M$  es la masa del núcleo  $A$ ,  $m$  es la masa del electrón,  $Z_a e$  es la carga del núcleo  $A$  y  $e$  es la carga del electrón.

La ecuación de Schrodinger para este sistema es:

$$\hat{H}(1,2,\dots,N,1,2,\dots,n)\psi(1,2,\dots,N,1,2,\dots,n)=E\psi(1,2,\dots,N,1,2,\dots,n)$$

en donde  $\psi$  es la función de onda para todas las partículas del sistema y  $E$  es la energía total del sistema.

La aproximación de Born-Oppenheimer [1] consiste en separar la función de onda total  $\psi$  en una función de onda nuclear y una función de onda electrónica, es decir,  $\psi = \psi_e \psi_n$ . De manera que partimos el problema en dos partes, considerando primero el movimiento de los electrones en el campo de los núcleos estacionarios obtenemos un problema puramente electrónico para cada conjunto de posiciones nucleares. Este es un procedimiento razonable porque las masas de los núcleos son varios miles de veces mayores que las masas de los electrones, de modo que los núcleos se mueven mucho más despacio, ajustándose los electrones a las nuevas posiciones de los núcleos tan rápidamente que en cualquier instante su movimiento es como si los núcleos estuvieran en reposo en las posiciones que ocupan en ese instante.

Usando la aproximación de Born-Oppenheimer, lo que nos interesa entonces es resolver la ecuación de Schrodinger electrónica:

$$\hat{H}_e \psi_e(1,2,\dots,n) = E \psi_e(1,2,\dots,n)$$

introduciendo unidades atómicas, el hamiltoniano electrónico  $\hat{H}_e$  estará dado por:

$$\hat{H}_e = \sum_p \frac{1}{2} \nabla_p^2 - \sum_a \sum_p \frac{Z_a}{r_{ap}} + \sum_{p < q} \frac{1}{r_{pq}}$$

La ecuación de Schrödinger se puede resolver directamente por un tratamiento matemático solo para sistemas con un solo electrón. Para sistemas con muchos electrones las soluciones se obtienen, por lo general, utilizando el método variacional [2]. El principio variacional propone que la energía  $E = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle$  calculada para cualquier función de onda aproximada  $\psi$  se encuentra por arriba de la energía real del sistema. Por lo tanto la "mejor" función de onda es aquella que una vez que se han variado todos los parámetros posibles le corresponde la menor energía.

La función de onda  $\phi_i$  para un electrón está dada por el producto de su función espacial  $\psi_i(r)$  con su función de spin  $\chi(\xi)$ , y se le llama un spin-orbital; un orbital espacial  $\psi_i(r)$  está asociado con una función de spin  $\alpha$  ( $m_s = 1/2$ ) ó  $\beta$  ( $m_s = -1/2$ ) dando lugar a dos spinorbitales  $\psi_i\alpha$  o  $\psi_i\beta$ . La función de onda de  $n$  electrones debe ser antisimétrica ante el intercambio de electrones debido a que estos son fermiones. Esto nos lleva naturalmente al Principio de Exclusión de Pauli, el cual implica que dos electrones no pueden estar asignados al mismo spin orbital. El principio de antisimetría se expresa como:

$$\hat{P}_{ij} \psi(1,2,\dots,n) = -\psi(1,2,\dots,n)$$

en donde  $\hat{P}_{ij}$  es el operador de permutación que intercambia todas las coordenadas de los electrones  $i$  y  $j$ . Para un sistema de  $n$  electrones, la función de onda multielectrónica antisimétrica está dada por un determinante de Slater [3].

$$\psi(1,2,\dots,n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_1(2) & \dots & \phi_1(n) \\ \phi_2(1) & \phi_2(2) & \dots & \phi_2(n) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_n(1) & \phi_n(2) & \dots & \phi_n(n) \end{vmatrix}$$

El cálculo de orbitales para un sistema con muchos electrones está basado en el método variacional e involucra una determinación sistemática de los valores estacionarios de la energía del sistema.

## 1.2 Energía para una Configuración de Capa Cerrada.

Para una molécula con  $2n$  electrones vamos a encontrar una expresión para el valor esperado de la energía  $\langle \psi_e | \hat{H}_e | \psi_e \rangle$  en términos de los orbitales del sistema. El hamiltoniano  $\hat{H}_e$  está dado por:

$$\hat{H}_e = \sum_p \frac{1}{2} \nabla_p^2 - \sum_a \sum_p \frac{Z_a}{r_{ap}} + \sum_{p < q} \frac{1}{r_{pq}}$$

podemos separar a este hamiltoniano en  $H_1$  y  $H_2$ , donde:

$$\hat{H}_1 = \sum_p \hat{H}_{\text{core}}(p) = \sum_p \left[ -\frac{1}{2} \nabla_p^2 - \sum_a \frac{Z_a}{r_{ap}} \right]$$

$$\hat{H}_2 = \sum_{p < q} \frac{1}{r_{pq}}$$

$\hat{H}_{\text{core}}(p)$  es el "hamiltoniano de core" de un electrón, el cual omite las interacciones con el resto de los electrones. Por lo tanto la energía está dada por:

$$\epsilon = \langle \psi | \hat{H}_e | \psi \rangle = \langle \psi | \hat{H}_1 | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{H}_2 | \psi \rangle$$

en esta expresión  $\psi$  representa la función de onda multielectrónica  $\psi_e$ .

$$\langle \psi | \hat{H}_1 | \psi \rangle = \sum_{p=1}^{2n} \langle \psi | \hat{H}_{\text{core}}(p) | \psi \rangle$$

pero como los electrones son partículas indistinguibles el valor esperado de  $\hat{H}_{\text{core}}(p)$  debe ser el mismo para los  $2n$  electrones. Por lo tanto:

$$\langle \psi | \hat{H}_1 | \psi \rangle = 2n \langle \psi | \hat{H}_{\text{core}}(1) | \psi \rangle = 2 \sum_{i=1}^n \hat{H}_{ii}$$

en donde  $H_{ii}$  es el valor esperado de la energía de un electrón utilizando el operador hamiltoniano de core correspondiente al orbital molecular  $\psi_i$ ,

$$H_{ii} = \int \psi_i^*(1) \hat{H}_{\text{core}} \psi_i(1) d\tau$$

el factor de 2 corresponde al hecho de que hay dos electrones en cada orbital molecular.

El valor esperado del operador  $\hat{H}_2$  es:

$$\langle \psi | \hat{H}_2 | \psi \rangle = \sum_{i=1}^n J_{ii} + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n (2J_{ij} - K_{ij})$$

en donde:

$$J_{ij} = \iint \psi_i^*(1) \psi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \psi_i(1) \psi_j(2) d\tau_1 d\tau_2$$

y

$$K_{ij} = \iint \psi_i^*(1) \psi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \psi_j(1) \psi_i(2) d\tau_1 d\tau_2$$

a  $J_{ij}$  y a  $K_{ij}$  se les conoce como Integral de coulomb y de intercambio respectivamente.

La energía total  $\epsilon$  está dada por:

$$\epsilon = 2 \sum_{i=1}^n H_{ii} + \sum_{i=1}^n J_{ii} + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n (2J_{ij} - K_{ij})$$

como  $K_{ii} = J_{ii}$  obtenemos:

$$\epsilon = 2 \sum_{i=1}^n H_{ii} + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n (2J_{ij} - K_{ij})$$

Por lo tanto la energía orbital  $\epsilon_i$  correspondiente a cada una de las funciones  $\psi_i$  está dada por:

$$\epsilon_i = H_{ii} + \sum_{j=1}^n (2J_{ij} - K_{ij})$$

con lo que se obtiene la siguiente expresión para la energía total  $\epsilon$ :

$$\epsilon = \sum_i (\epsilon_i + H_{ii})$$

### 1.3 Ecuaciones de Hartree-Fock del Campo Autoconsistente (HF-SCF) para Orbitales Moleculares.

De acuerdo al principio variacional si minimizamos la energía obtenemos la mejor función de onda aproximada, o sea que los mejores orbitales moleculares se obtienen variando todas las funciones de un solo electrón  $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n$  en el determinante hasta que la energía adquiere un valor mínimo.

Considerando que los orbitales son ortonormales y minimizando el valor esperado de la energía por el método variacional obtenemos las ecuaciones de Hartree-Fock:

$$\left[ \hat{H}_{\text{core}} + \sum_{j=1}^n (2\hat{J}_j - \hat{K}_j) \right] \psi_i = \epsilon_i \psi_i \quad i = 1, \dots, n$$

en donde el operador de Coulomb  $J_j$  está definido por:

$$\hat{J}_j(1) = \int \psi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \psi_j(2) d\tau_2$$

y el operador de intercambio  $K_j$  está definido como:

$$\hat{K}_j(1) \psi_i(1) = \left[ \int \psi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \psi_i(2) d\tau_2 \right] \psi_j(1)$$

El operador hamiltoniano de Hartree-Fock está dado por:

$$\hat{F} = \left[ \hat{H}_{\text{core}} + \sum_j (2\hat{J}_j - \hat{K}_j) \right]$$

de modo que las ecuaciones de Hartree-Fock se pueden escribir como:

$$F_i \psi_i = \epsilon_i \psi_i \quad i=1,2,\dots,n$$

que son un conjunto de  $n$  ecuaciones monoeléctricas (para  $\psi_1, \dots, \psi_n$ ) acopladas integrodiferenciales no lineales.

El procedimiento general para resolver las ecuaciones de Hartree-Fock se denomina método del campo autoconsistente (SCF). Escogiendo primero un conjunto de funciones  $\psi_1, \psi_2, \dots$  con las cuales calculamos a una primera aproximación el operador de Fock, se calcula la energía del sistema con las eigenfunciones  $\psi_1, \psi_2, \dots$  de este operador. Este segundo conjunto de soluciones se utiliza nuevamente en la formulación del operador y se realiza el proceso anterior, el cual se repite hasta que los orbitales  $\psi_i$ 's o la energía total no cambien dentro (de una cierta tolerancia) para una siguiente iteración. Por lo tanto se dice que estos orbitales son autoconsistentes con el campo que generan.

La expresión para los eigenvalores del operador de Hartree-Fock es:

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

que son cantidades asociadas con la energía del electrón en el orbital  $\psi_i$  y por tanto se les conoce como energías orbitales.



#### 1.4 Aproximación LCAO para Orbitales Moleculares de Sistema de Capa Cerrada.

Para una molécula podemos encontrar la forma de los orbitales moleculares resolviendo las ecuaciones de Hartree-Fock. Dado que en las moléculas se conservan parte de las propiedades atómicas, la naturaleza misma de los problemas químicos nos permite relacionar los orbitales moleculares con los orbitales atómicos de los átomos constituyentes. La aproximación más simple consiste en escribir los orbitales moleculares como una combinación lineal de orbitales atómicos a la cual se le conoce como aproximación LCAO [3].

En esta aproximación cada orbital molecular se considera de la forma:

$$\psi_i = \sum_{\mu} C_{\mu i} \phi_{\mu}$$

donde  $\phi_{\mu}$  son funciones reales atómicas.

Los elementos de la matriz de densidad  $P$ ,  $P_{\mu\nu}$  están dados por:

$$P_{\mu\nu} = 2 \sum_{i=1}^n C_{\mu i}^* C_{\nu i}$$

la densidad de carga  $\rho$  en la posición  $R$  se obtiene encontrando el valor esperado del operador de densidad de carga  $\rho(r) = \delta(R-r)$ , este es un operador monoeléctrico y su valor esperado está dado por:

$$\rho(R) = \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} \phi_{\mu}(R) \phi_{\nu}(R)$$

la integral de  $\rho(R)$  sobre todas las  $R$  debe ser equivalente al número total de electrones en el sistema, es decir,

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

analizando esta última expresión vemos que la distribución de carga electrónica se puede descomponer en contribuciones asociadas con las funciones base de la expansión LCAC. La cantidad  $P_{\mu\nu} S_{\mu\nu}$  se puede considerar como la población electrónica de la distribución atómica del traslape  $\phi_{\mu} \phi_{\nu}$  y los terminos diagonales  $P_{\mu\mu} S_{\mu\mu}$  se pueden asociar con las cargas netas electrónicas en cada orbital  $\phi_{\mu}$ . Al estudio detallado de la ecuación anterior se le conoce como "Análisis de Población" y fué desarrollado por Mulliken.

Escribiendo  $H_{ii}$ ,  $J_{ij}$  y  $K_{ij}$  en términos de los orbitales obtenemos la expresión para la energía total  $\epsilon$ :

$$\epsilon = \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} H_{\mu\nu} + \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} P_{\mu\nu} P_{\lambda\sigma} \left( (\mu\nu|\lambda\sigma) - \frac{1}{2} (\mu\lambda|\nu\sigma) \right)$$

en donde,

$$H_{\mu\nu} = \int \phi_{\mu}(1) \hat{H}_{\text{core}} \phi_{\nu}(1) d\tau_1$$

$$(\mu\nu|\lambda\sigma) = \iint \phi_{\mu}(1) \phi_{\nu}(1) \frac{1}{r_{12}} \phi_{\lambda}(2) \phi_{\sigma}(2) d\tau_1 d\tau_2$$

Nos interesa encontrar los valores óptimos de los coeficientes  $C_{\mu i}$

que nos den un conjunto de orbitales moleculares LCAO del campo autoconsistente, es decir, los que nos dan la energía mínima. Esto da origen a las siguientes ecuaciones:

$$\sum_{\nu} \left[ H_{\mu\nu} + \sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma} \left[ (\mu\nu|\lambda\sigma) - \frac{1}{2} (\mu\lambda|\nu\sigma) \right] \right] C_{\nu i} = \sum_{\nu} \epsilon_i S_{\mu\nu} C_{\nu i}$$

en donde

$$S_{\mu\nu} = \int \phi_{\mu}^*(1) \phi_{\nu}(1) d\tau_1$$

Los elementos  $F_{\mu\nu}$  de la representación matricial del operador de Hartree-Fock están dados por:

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} + \sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma} \left[ (\mu\nu|\lambda\sigma) - \frac{1}{2} (\mu\lambda|\nu\sigma) \right]$$

A las ecuaciones:

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

se les llama ecuaciones de Roothan. Son un conjunto de ecuaciones acopladas algebraicas no lineales.

Estas ecuaciones se resuelven de un modo autoconsistente mediante un proceso iterativo.

## APENDICE 2

### Los Métodos de Pseudopotenciales.

Dentro de la Teoría de Orbitales Moleculares existen dos tipos generales de métodos con los que se puede encontrar una solución aproximada de las ecuaciones de Hartree-Fock, estos son: los métodos ab initio y semiempíricos.

En los métodos ab initio se calculan todas las integrales que aparecen en las ecuaciones de Roothaan. Dentro de estos métodos se encuentran los métodos Hartree-Fock restringido (RHF) y el no restringido (UHF). En el método RHF los orbitales moleculares son orbitales simétricos, es decir, cada orbital se transforma de acuerdo a alguna representación irreducible del grupo puntual al que pertenece la molécula.

En los métodos semiempíricos algunas de las integrales se sustituyen por el valor de propiedades atómicas conocidas y además, se utilizan algunos parámetros que se varían hasta reproducir algunas propiedades experimentales. Dentro de estos métodos se encuentran el método de Hückel (HMO), el método de Hückel extendido (EHMO) y el método CNDO ("Complete Neglect of Differential Overlap").

Una de las principales limitaciones en los cálculos ab initio HF para moléculas con un número grande de electrones es el tiempo de computo. Por ejemplo, el número de integrales que se deben calcular aumenta como la cuarta potencia del número de funciones base [4].

Con el objeto de disminuir el número de integrales, y por

consiguiente, el tiempo de cómputo, se han introducido los métodos de pseudopotenciales. Por medio de estos métodos se determina la estructura electrónica de átomos y moléculas considerando solamente los electrones de valencia de los átomos y simulando el efecto de las capas internas sobre estos electrones a través de un potencial.

La base del desarrollo de los métodos de pseudopotenciales proviene del hecho de que la mayor parte de las propiedades químicas y físicas del sistema están relacionadas sobre todo con un número pequeño de electrones que son aquellos de las capas más externas. Esta misma idea es la que dió origen a la clasificación periódica de Mendeliev donde los átomos que pertenecen a una misma columna de la tabla periódica presentan en conjunto comportamientos químicos semejantes, sugiriendo de esta manera que son principalmente los electrones de valencia los que participan activamente en la formación de los enlaces químicos.

Se han propuesto métodos semiempíricos y no empíricos para determinar los pseudopotenciales atómicos. Los métodos no semiempíricos son más adecuados puesto que tienen un desarrollo completamente teórico [5].

A continuación se presenta el método de cálculo utilizado en esta tesis que fue el método de pseudopotenciales no empírico desarrollado por Barthelat et al [5]. Algunos desarrollos dentro de esta categoría también se conocen como pseudopotenciales ab-initio porque exigen que los resultados obtenidos para los electrones de valencia coincidan con los obtenidos en cálculos de tipo ab-initio.

La denominación de métodos de pseudopotenciales proviene del hecho de representar el efecto de los electrones de capas internas

sobre los electrones de valencia, por medio de un término adicional en la parte de la energía potencial en la ecuación de Schrodinger electrónica. Por lo tanto el cálculo se reduce a considerar solamente los electrones de valencia en dicha ecuación. De modo que obtenemos un operador hamiltoniano  $\hat{H}_{ps}$ , el cual está dado en unidades atómicas por:

$$\hat{H}_{ps} = \sum_{i=1}^{N_v} \left[ -\frac{\nabla_i^2}{2} + \sum_a W_{ps_a}^{(i)} \right] + \sum_{KJ} \frac{1}{r_{KJ}}$$

en donde  $W_{ps}$  es el pseudopotencial del átomo A. En el desarrollo que utilizamos para los pseudopotenciales atómicos está dado por la fórmula general:

$$W_{ps}(A) = -\frac{Z_v}{r} + \sum_{l=0}^{l_{\max}} W_l(r) P_l$$

donde  $Z_v$  es la carga neta del ión formado por los electrones internos y el núcleo del átomo,  $P_l$  es el operador de proyección sobre el  $l$ -ésimo subespacio de los armónicos esféricos y  $W_l(r)$  es una función radial característica de cada átomo. La fórmula general de  $W_l(r)$  es:

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

en donde los parámetros  $C_i$ ,  $n_i$  y  $\alpha_i$  son ajustados de modo que se reproduzcan cercanamente los niveles de energía atómicos de valencia y las partes externas de los orbitales de valencia de los resultados

ab initio HF del átomo en cuestión.

Usando la aproximación de pseudopotenciales se pueden resolver las ecuaciones de Hartree-Fock. Sustituyendo el operador hamiltoniano electrónico por el operador  $\hat{H}_{ps}$  y empleando el método de Roothaan, se obtienen los orbitales moleculares de valencia, sus correspondientes energías y la energía total del sistema.

## APENDICE 3

### El Método de Interacción de Configuraciones.

#### 3.1 Energía de Correlación.

La energía obtenida por el método Hartree-Fock  $E_{HF}$  es en la mayoría de los casos mas de un 99% del eigenvalor exacto  $E_{NRL}$ , del hamiltoniano no relativista del sistema, este error no es muy grande desde el punto de vista absoluto, sin embargo para el químico es demasiado grande [6].

Para muchas reacciones el método Hartree-Fock ha dado resultados que están de acuerdo con el experimento (es decir, el error es del orden de 1 Kcal/mol). Todos estos casos en los que es aplicable el método Hartree-Fock tienen en común que no hay reacomodos drásticos de electrones mientras que el sistema cambia del estado A al estado B, es decir, no hay formación ni rompimiento de pares electrónicos y los orbitales se modifican solo ligeramente. Si estas condiciones se satisfacen, el error conectado con la aproximación Hartree-Fock por lo general se mantiene constante durante los cambios estructurales del sistema.

Muchos problemas interesantes, tales como: energías de ionización y de excitación, reacciones químicas que involucran la formación o ruptura de enlaces químicos, no pertenecen a esta categoría. El método HF es inapropiado para la mayoría de los problemas que involucran estudios exactos donde se requiere que el



error sea menor de 1 Kcal/mol.

Como se dijo en el apéndice 1, en el modelo de la partícula independiente, el cual forma la base de la aproximación HF, el movimiento de cada electrón se resuelve en la presencia de un potencial promedio creado por los otros (n-1) electrones. Así, la aproximación HF no toma en cuenta las repulsiones instantaneas entre pares de electrones. La contribución a la energía total debida a las repulsiones instantaneas es llamada la energía de correlación, la cual se define como la diferencia entre el eigenvalor exacto del hamiltoniano no relativista y la energía Hartree-Fock [7].

$$E_{\text{corr}} = E_{\text{nr1}} - E_{\text{HF}}$$

### 3.2 Interacción de Configuraciones.

El método mas frecuentemente usado para tratar el problema de correlación electrónica es el de interacción de configuraciones, abreviado CI.

En el método HF para un sistema de n electrones, la función de onda se construye con los primeros n spin-orbitales (orbitales HF). Para cualquier átomo o molécula hay un número infinito de orbitales además de los orbitales HF:

$$\underbrace{\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n}_{\text{orbitales ocupados}}, \underbrace{\psi_{n+1}, \dots}_{\text{orbitales virtuales}}$$

los orbitales virtuales se pueden usar para construir otras configuraciones. Una función de onda CI es una combinación lineal de dichas configuraciones con coeficientes determinados variacionalmente. El método CI es en principio exacto porque conforme el conjunto de funciones base monoeléctricas (orbitales) se hace completo y si incluimos en nuestra función de onda todas las configuraciones que se pueden construir de estos orbitales, nos acercamos a la solución exacta de la ecuación de Schrodinger. Aunque en la práctica nunca es posible usar un conjunto completo de orbitales, el método CI es un buen procedimiento para ir más allá de Hartree-Fock [2].

La base usada se construye de un conjunto ortonormal de funciones que dependen de las coordenadas espaciales de un solo electrón,

$$\left\{ \phi_1, \phi_2, \dots, \phi_n, \phi_{n+1}, \dots, \phi_{n+n_g} \right\}$$

los orbitales están adaptados simétricamente, es decir, forman una base para las representaciones irreducibles del grupo espacial de simetría del sistema. El conjunto de orbitales se divide en dos subconjuntos: un conjunto de orbitales interno  $\{\phi_i; i=1, \dots, n\}$  y un conjunto externo  $\{\phi_i; i=n+1, \dots, n+n_g\}$ . Por lo general un cálculo CI está precedido por un cálculo HF, y los orbitales se pueden escoger como los orbitales HF o una transformación lineal de ellos. Si el conjunto base está formado por los orbitales HF, el conjunto interno debe incluir al menos los orbitales ocupados, y los orbitales virtuales forman entonces el conjunto externo.

Definimos una configuración como un conjunto de números de ocupación para los orbitales:

$$(m_1, m_2, \dots, m_n, m_{n+1}, \dots, m_{n+n_e})$$

cada número de ocupación  $m$  puede tomar los valores 0, 1 o 2 y la suma de los números debe ser igual al número de electrones  $n$ .

En general los determinantes de Slater no son eigenfunciones de spin. Con el objeto de obtener funciones que sean eigenfunciones de los operadores de spin, tenemos que hacer una transformación lineal del conjunto original. El nuevo conjunto de funciones se llaman funciones de estado configuracionales CSF. Por lo general las CSF son combinaciones lineales de determinantes de Slater. para escribir la expansión CI en términos de las funciones CSF primero definimos un estado de referencia, dado por un conjunto de funciones base en el que solo los orbitales internos están ocupados. Estos estados están asociados con las configuraciones

$$(m_1, m_2, \dots, m_n, 0, \dots, 0).$$

La expansión CI se puede escribir como:

$$\Psi = C_0 \Phi_0 + \sum_i \sum_a C_i^a \phi_i^a + \sum_{i,j} \sum_{a,b} C_{ij}^{ab} \phi_{ij}^{ab} + \dots$$

en donde  $\Phi_0$  es una combinación lineal de funciones del estado de referencia. Las funciones  $\phi_{ij}^{ab}$  son CSF, porque uno, dos o mas orbitales  $\phi_1, \phi_j, \dots$ , en el estado de referencia se reemplazaron por

nuevos orbitales  $\phi_a, \phi_b, \dots$ . A las configuraciones generadas de esta manera les llamamos monoexcitaciones, diexcitaciones, etc.

Supongamos que hemos incluido en  $\Phi_0$  todos los efectos de degeneración y cuasidegeneración de manera que el resto de los coeficientes se puedan considerar pequeños comparados con  $C_0$ . Podemos usar teoría de perturbaciones para estimar la magnitud de estos coeficientes. Para esto construimos un hamiltoniano de orden cero  $H_0$ , el cual es una proyección de  $\hat{H}$  en el subespacio generado por las CSF,

$$\hat{H}_0 = \sum |\mu\rangle \langle \mu| \hat{H} |\mu\rangle \langle \mu|$$

donde cada estado  $\mu$  corresponde a una CSF. Todas las CSF son eigenfunciones de  $H_0$  con eigenvalores  $\langle \mu|H|\mu\rangle$ . La parte perturbativa del hamiltoniano se define como la diferencia entre  $H$  y  $H_0$ ,

$$\hat{H}_1 = \hat{H} - \hat{H}_0$$

$\Phi_0$  se toma como la función de onda de orden cero  $\Psi^{(0)}$ , y las contribuciones de orden mayor se expanden en el conjunto  $|\mu\rangle$ .

$$\Psi^{(n)} = \sum_{\mu=0} C_{\mu} |\mu\rangle$$

Usando teoría de perturbaciones Rayleigh-Schrodinger de orden  $n$ , obtenemos a  $\Psi^{(n)}$  de la siguiente ecuación:

$$(\hat{H}_0 - E_0) \Psi^{(n)} = \sum_{k=0}^{n-2} E_{n-k} \Psi^{(k)} - (\hat{H}_1 - E_1) \Psi^{(n-1)}$$

donde  $E_n$  es la energía de orden  $n$  y se obtiene como:

$$\begin{aligned} & (\langle \mu | \hat{H}_0 | \mu \rangle - \langle 0 | \hat{H} | 0 \rangle) C_\mu^{(n)} = \\ & \sum_{k=1}^{n-2} E_{n-k} C_\mu^{(k)} - \sum_{\nu} (\langle \mu | \hat{H}_1 | \mu \rangle - E_1 \delta_{\mu\nu}) C_\nu^{(n-1)} \end{aligned}$$

y la energía está dada por:

$$E_n = \sum C_\mu^{(n-1)} \langle 0 | \hat{H} | 0 \rangle$$

Para los coeficientes a primer orden y la energía a segundo orden, obtenemos las siguientes expresiones:

$$\begin{aligned} C_\mu^{(1)} &= \langle \mu | \hat{H}_1 | \mu \rangle / (\langle \mu | \hat{H} | \mu \rangle - \langle 0 | \hat{H} | 0 \rangle) \\ E_2 &= - \sum_{\mu=0} |\langle \mu | \hat{H}_1 | \mu \rangle|^2 / (\langle \mu | \hat{H} | \mu \rangle - \langle 0 | \hat{H} | 0 \rangle) \end{aligned}$$

Una expansión CI que consiste de un estado de referencia apropiado mas todas las mono y dioxcitaciones con respecto a este estado debe dar una buena descripción de la función de onda. La experiencia muestra que alrededor del 90% de la energía de correlación se puede obtener con expansiones CI de este tipo. Sin embargo, aún esta expansión CI puede ser muy grande.

Un método frecuentemente usado para reducir el número de terminos en la expansión CI consiste en incluir solo aquellas

configuraciones que contribuyen a la energía a segundo orden con una cantidad mayor que un valor dado. Una extensión de este método está comprendida en el método CIPSI [8], el cual está descrito en el apéndice 4.

# APENDICE 4

## Métodos Computacionales.

Los programas usados para los cálculos presentados en esta tesis son: PSHONDO, IJKL, FOCK y CIPSI. A continuación se describe su contenido.

### 3.1 Programa PSHONDO.

Este programa hace un cálculo Hartree-Fock restringido RHF para capa cerrada y capa abierta con la opción de usar pseudopotenciales, para capa abierta usa la aproximación de Nesbet [9]. Esto significa que hace un cálculo HF-SCF donde los orbitales moleculares se transforman de acuerdo a alguna representación irreducible del grupo puntual de la molécula, lo cual introduce simplificaciones en el cálculo. El uso de los pseudopotenciales nos permite eliminar del cálculo los electrones del "core" de cada átomo y representar sus interacciones con los electrones de valencia mediante un operador. Este programa usa el método de pseudopotenciales no empírico desarrollado por Barthelat et al [5].

El programa calcula primero las integrales mono y bielectrónicas [10]. Después efectúa el cálculo SCF en el cual calcula lo siguiente: la energía nuclear, la energía total del sistema, los coeficientes  $C_{\mu i}$  de los orbitales moleculares (eigenvectores) y las energías orbitales  $\epsilon_i$

(eigenvalores). Los orbitales moleculares los ordena por energías. Por último hace un análisis de población en el cual calcula la población total de cada función base, la población total por función base de cada tipo (s,p,...,d) para cada centro, la población total en cada centro y las componentes de momento dipolar y cuadrupolar.

### 3.2 Programa IJKL.

Este programa transforma las integrales mono y bielectrónicas calculadas por PSHONDO en integrales expresadas en una base de orbitales moleculares. Además, ordena los orbitales moleculares por simetrías, es decir, de acuerdo a que representación irreducible del grupo puntual de la molécula se transformen.

### 3.2 Programa FOCK.

Este programa diagonaliza la matriz del operador de Fock para el caso de capa cerrada, es decir, cuando los orbitales están doblemente ocupados. La matriz diagonalizada es una matriz de  $m \times m$  donde  $m$  es el número de orbitales moleculares del sistema; los primeros  $n$  orbitales están ocupados y los restantes  $m-n$  son orbitales virtuales. Los elementos diagonales de esta matriz (los eigenvalores) corresponden a las energías orbitales, el eigenvalor  $\epsilon_i$  es la energía del orbital molecular (eigenvector)  $\psi_i$ , en este caso la numeración de



y

$$E_m = \langle U_m | \hat{H} | U_m \rangle$$

de esta forma se puede definir un hamiltoniano de orden cero:

$$\hat{H}_0 = |U_m\rangle \langle U_m| \hat{H} |U_m\rangle \langle U_m| + \sum_I |D_I\rangle \langle D_I| \hat{H} |D_I\rangle \langle D_I|$$

la selección de las energías de orden cero  $E_m^{(0)}$  de los estados y  $E_I$  de los determinantes que pertenecen a  $S$  definen la partición del hamiltoniano.

El programa emplea 3 tipos de particiones:

a) Partición Moller-Plesset baricéntrica (MPB)

$$E_m = |C_{mk}| \langle D_k | \hat{H} | D_k \rangle$$

$$E_I = \langle D_I | \hat{H} | D_I \rangle$$

donde  $H$  es el hamiltoniano de Fock.

b) Partición Epstein-Nesbet baricéntrica (ENB)

$$E_m = |C_{mk}| \langle D_k | \hat{H} | D_k \rangle$$

$$E_I = \langle D_I | \hat{H} | D_I \rangle$$

c) Partición Epstein-Nesbet de valores propios (ENVP).

$$E_m = E_m$$

$$E_i = \langle D_i | \hat{H} | D_i \rangle$$

2) Cada partición define un operador de perturbación  $V$ , entonces el hamiltoniano es:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}$$

y la energía de cada estado  $M$  es calculada por perturbaciones hasta segundo orden:

$$E_m = \langle U_m | \hat{H} | U_m \rangle + \sum_l \langle U_m | \hat{V} | D_l \rangle \langle D_l | \hat{V} | U_m \rangle / (E_m - E_l)$$

la contribución  $E_{ml}$  es:

$$E_{ml} = \langle U_m | \hat{V} | D_k \rangle \langle D_l | \hat{V} | U_m \rangle / (E_m - E_l)$$

y las contribuciones de primer orden a la función de onda son:

$$\begin{aligned} |U_m\rangle &= |U_m\rangle + \left( \sum_l \langle U_m | V | D_l \rangle / (E_m - E_l) \right) |D_l\rangle \\ &= |U_m\rangle + \sum_l C_{ml} |D_l\rangle \end{aligned}$$

donde la contribución  $C_{ml}$  es:

$$C_{ml} = |\langle U_m | \hat{V} | D_k \rangle| / (E_m - E_l)$$

los orbitales es la misma del programa IJKL.

### 3.4 Programa CIPSI.

El programa CIPSI hace un cálculo de interacción de configuraciones a partir de un estado de referencia de capa cerrada  $D_0$  (determinante de referencia).

Los determinantes excitados  $D_k$  con respecto a esta referencia se generan al sustituir uno o más spin-orbitales ocupados por un número equivalente de spin-orbitales virtuales compatibles con la simetría del espacio y spin deseado.

El algoritmo de CIPSI [8] se compone de tres partes, que se describen a continuación:

1) Una interacción de configuraciones variacional (diagonalización de  $H$ ), la cual se lleva a cabo en el interior de un subespacio restringido de determinantes de simetría adecuada. De esta manera se obtiene para el estado considerado  $M$ , una función de onda multiconfiguracional ( $D_0$  de  $M$ )  $U_m$  y una energía variacional  $E_m$  tal que:

$$P_S \hat{H} P_S |U_m\rangle = E_m |U_m\rangle$$

donde  $P_S$  es la proyección sobre el subespacio  $S$  y  $|U_m\rangle$  está desarrollada sobre los determinantes de  $S$ .

$$|U_m\rangle = \sum_k C_{mk} |D_k\rangle$$

3) Los determinantes  $D_i$  que no han sido incluidos en S y que son tales que para el estado M se cumple que:

$$C_{mi} > \text{test} * \max (C_{mk})$$

son juzgados importantes e impresos en la salida. Donde test es un criterio de precisión definido por el ejecutante. Los determinantes importantes pueden ser incluidos en S y el cálculo ser iterado.

## REFERENCIAS:

- 1.- M. Weisbluth, *Atoms and Molecules*, Academic Press, New York 1978.
- 2.- H. F. Schaefer, *The Electronic Structure of Atoms and Molecules*, Addison-Wesley Pub. Co., 1972.
- 3.- J. A. Pople y D. L. Beveridge, *Approximate Molecular Orbital Theory*, Mc. Graw-Hill, New York, 1970.
- 4.- H. F. Schaefer, *Methods of Electronic Structure Theory*, Plenum Press, New York, 1977.
- 5.- J. C. Barthelat, Ph. Durand y A. Serafini, *Mol. Phys.* 33,(1977) 159.
- 6.- I. N. Levine, *Química Cuántica*, Editorial AC, Madrid, 1977.
- 7.- A. C. Hurley, *Electron Correlation in Small Molecules*.
- 8.- B. Huron, P. Rancurel y J. P. Mairieu, *J. Chem. Phys.*, 58 (1975) 5745.
- 9.- R. M. Nasbet, *Rev. Mod. Phys.*, 35 (1963) 552.
- 10.-M. Dupuis, J. Rys y H. F. King, *J. Chem. Phys.*, 65 (1976) 111.