

00362

leg. 3

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

ESTUDIO COMPARATIVO DE LA ESTABILIDAD Y EFECTOS
NO-ADITIVOS EN LOS CUMULOS Cu_3 Y Ag_3 A NIVEL
INTERACCION DE CONFIGURACIONES

TESIS QUE PARA OBTENER EL
GRADO DE MAESTRO EN CIENCIAS

(FISICA)

PRESENTA:

ALEJANDRO RAMIREZ SOLIS

MEXICO, D.F.

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

1986.



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 INTRODUCCION.
- 1.2 IMPORTANCIA TEORICA Y PRACTICA DE LOS CUMULOS METALICOS.

CAPITULO II

- 2.1 RESUMEN DEL METODO USADO.
- 2.2 LOS EFECTOS NO-ADITIVOS Y LA ESTABILIDAD DE LOS CUMULOS METALICOS.
- 2.3 EL EFECTO JAHN-TELLER Y LA ESTABILIDAD DE CUMULOS TRIATOMICOS.
- 2.3.1 APLICACION AL CASO DE CUMULOS HOMONUCLEARES X_3

CAPITULO III

- 3.1 Cu_3 . ANTECEDENTES.
- 3.2 METODO.
- 3.3 RESULTADOS.
- 3.4 ANALISIS DE NO-ADITIVIDAD.
- 3.5 DISCUSION Y CONCLUSION.

CAPITULO IV

- 4.1 Ag_3 . ANTECEDENTES.
- 4.2 METODO.
- 4.3 RESULTADOS.
- 4.4 ANALISIS DE NO-ADITIVIDAD PARA Ag_3 .
- 4.5 DISCUSION Y CONCLUSION.

CAPITULO I

1.1 Introducción.

La situación energética mundial atraviesa al final del siglo XX por una etapa difícil en la cual se prevén las carencias que se presentarán al terminarse los recursos de hidrocarburos naturales. Todavía estamos a tiempo para hacer un magno esfuerzo y desarrollar fuentes alternas de energía eficientes que nos permitan continuar con la civilización tal como la conocemos y aprovechar el petróleo, hasta el momento el energético más barato, en forma mucho más inteligente y valiosa. Por otra parte, el valor del petróleo no solo reside en su poder energético sino que además nos proporciona, a través de la industria petroquímica, la mayoría de las materias primas que contribuyen al bienestar actual de la humanidad. Un ejemplo muy claro son todos los tipos de plásticos que usamos diariamente.

Cualquier esfuerzo que se haga para lograr un mayor aprovechamiento del petróleo es de incalculable valor y el papel que juega la catálisis es vital en la medida que permite el mejor aprovechamiento de este recurso natural no renovable.

La mayoría de los procesos químicos necesarios para la industria moderna son de carácter catalítico. En particular, en petroquímica, una gran variedad de reacciones se llevan a cabo utilizando catalizadores sólidos en un medio de reacción líquido. Este tipo de reacciones se definen como dentro de la catálisis heterogénea y

presentan grandes ventajas económicas, sobre todo en cuanto a la recuperación y manejo del catalizador, con respecto a las que se realizan cuando el catalizador esta en la misma fase que reactivos y productos.

El diseño de catalizadores para la industria petroquímica requiere de estudios en áreas muy diversas de la física y la química como son fisicoquímica de superficies, espectroscopía en todas sus modalidades, microscopía electrónica, estado sólido y física molecular. Mas aún, si lo que se quiere es obtener un catalizador con propiedades específicas, es necesario partir del conocimiento detallado a nivel molecular de los diversos procesos que pueden estar involucrados en las reacciones catalíticas.

En esta tesis se presenta un nuevo enfoque a nivel molecular de la estabilidad de diversas estructuras geométricas de pequeños cúmulos metálicos, los cuales han sido utilizados como modelos para estudiar el fenómeno de quimisorción. En este proceso un átomo o molécula interactúa con una superficie de manera que uno o mas de sus orbitales electrónicos se traslapa con los correspondientes de la superficie [1]. Debe hacerse énfasis que los cambios que ocurren son diferentes a los presentados en la fisisorción, donde las fuerzas atractivas involucradas son solamente del orden de las fuerzas de Van der Waals. Se puede considerar entonces que, al contrario de lo que ocurre en la fisisorción, en la quimisorción el átomo o molécula sufre cambios químicos durante el proceso. De los múltiples fenómenos que estan involucrados en una reacción catalítica la quimisorción es uno de los mas estudiados

y sin embargo no hay un modelo comunmente aceptado. Mas adelante hablaremos en detalle de este punto.

1.2. Importancia teórica y práctica de los cúmulos metálicos.

Los pequeños cúmulos metálicos son importantes desde varios puntos de vista y podemos enumerar los mas relevantes.

- 1.- Desde el punto de vista teórico como modelos para simular quimisorción en superficies.
- 2.- Desde el punto de vista práctico como catalizadores ultradispersos de muy alta actividad.

Al simular el proceso de quimisorción utilizando un modelo simple de interacción entre una molécula (el reactivo o adsorbato) y un cúmulo (la superficie), se tienen varias ventajas importantes como son:

- a) Estudiar inmediatamente la localización de los efectos de la interacción.
- b) Utilizar los conceptos y métodos de la física molecular de mayor nivel de sofisticación y exactitud como son el HF-SCF-CI, dado el caracter discreto de los sistemas estudiados.
- c) Los requerimientos computacionales son mucho menores que para el correspondiente tratamiento semi-infinito para el cual es imposible usar un método con una sofisticación física comparable. Por lo anterior, es posible obtener resultados muy precisos mientras no sea demasiado grande el tamaño del cúmulo necesario

para estudiar la propiedad de interés.

A continuación citamos algunas de las objeciones tradicionales a la aplicación de este modelo [2]:

d) Los efectos de largo alcance pueden requerir cúmulos muy grandes para poder ser manejables desde el punto de vista del cálculo.

e) Pueden aparecer efectos de superficie no deseados ya que el cúmulo tiene superficie "por todos lados" y el adsorbato puede interactuar con toda la superficie.

Estas objeciones están basadas en el enfoque tradicional en el cual las interacciones se clasificaban drásticamente en interacciones de largo y de corto alcance. Es posible entender que se hable de efectos no deseados si consideramos el enfoque usual que propone que, siendo la quimisorción un fenómeno superficial, el modelo de cúmulos es una mera aproximación a la superficie.

Nuestro enfoque es que son precisamente esos efectos los que distinguen a un sitio activo en una superficie catalítica. Dado que ya se han identificado [3] las irregularidades de una superficie, como son los valles, picos, escaleras, esquinas y terrazas como los sitios en los que se efectúan las reacciones catalíticas y que los cúmulos se parecen más a dichas imperfecciones que cualquier modelo idealizado de superficie perfecta, vemos que el modelo de cúmulos tiene valor per se y que las objeciones son superables.

Los cúmulos metálicos son importantes por derecho propio desde el punto de vista práctico ya que desde hace algunos años la filosofía en catálisis heterogénea ha cambiado

gradualmente. Desde siempre se han utilizado los catalizadores metálicos en forma de polvos o pequeños cristales. Hoy día la idea es aprovechar tanto como sea posible todos los átomos disponibles como sitios catalíticamente activos. Sabemos que estos sitios solamente se encuentran en la superficie del metal y esta es la característica principal que hace de los pequeños cúmulos metálicos el catalizador perfecto ya que, gracias a su altísimo cociente superficie/masa, es posible ocupar a casi todos los átomos de un cúmulo como sitios catalíticamente activos. En la literatura reciente [4][5][6] se pueden encontrar ejemplos de lo anterior en donde se han fabricado y caracterizado "catalizadores ultradispersos" que constan solamente de unos cuantos átomos (3 a 10).

En la descripción de la formación de los cúmulos que constituyen los catalizadores ultradispersos es necesario un entendimiento profundo de los procesos involucrados en el crecimiento del cúmulo con n átomos al de $n+1$ átomos. En el proceso de crecimiento de un cúmulo se presentan diversas posibilidades de agregación, sin embargo algunas son las preferidas. En esta selección natural es donde se torna importante conceptualizar los factores que intervienen en la estabilidad de un cúmulo. Esto resulta conveniente en términos de la descomposición de su energía de interacción en la parte aditiva y la contribución no-aditiva.

Desde un punto de vista puramente teórico, los cúmulos metálicos tienen una importancia adicional ya que son el modelo

mas adecuado para tratar de entender las semejanzas y diferencias que existen en las propiedades físicas importantes a nivel molecular y a nivel del "bulto". Algunas de las propiedades cuya evolución como función del número de átomos en el cúmulo es importante describir son la estructura de bandas, función trabajo, energía de cohesión, magnetización, entalpías de atomización y en el límite, conductividad, susceptibilidades eléctrica y magnética.

El estudio de los pequeños cúmulos metálicos no solo ha llamado la atención de los teóricos sino que tambien en el campo experimental ha dado origen a nuevas técnicas de gran aplicabilidad, entre las cuales cabe mencionar la de aislamiento matricial.

Todas las razones anteriormente expuestas son mas que suficientes para afirmar que el estudio de los pequeños cúmulos metálicos es muy importante.

En el siguiente capítulo se hará una breve revisión de los métodos usados en los cálculos, de la teoría básica necesaria para entender el efecto Jahn-Teller y de los efectos No-Aditivos en relación a los pequeños cúmulos metálicos.

En el capítulo III tratamos con detalle el problema de la estabilidad del cúmulo Cu_3 , haciendo un análisis de No-aditividad y una breve discusión.

Finalmente; en el capítulo IV se hace un estudio de interacción de configuraciones para Ag_3 en comparación con el presentado para Cu_3 . Tambien se hace un estudio de No-aditividad para la estructura mas estable y se discuten las semejanzas y diferencias encontradas con Cu_3 .

CAPITULO II

2.1 Resumen del método usado.

Los cálculos reportados en esta tesis fueron elaborados con programas basados en la Teoría de Orbitales Moleculares (TOM) dentro de la formulación de Hartree-Fock del Campo Autoconsistente incluyendo la Interacción de Configuraciones (HF-SCF-CI).

Para la parte SCF de los cálculos se utiliza la formulación de pseudopotenciales no-empíricos desarrollada por Barthelat y Durand [7].

En este enfoque el problema fundamental consiste en resolver la ecuación de Schrödinger

$$\hat{H} \Psi_{el} = E \Psi_{el}$$

para un Hamiltoniano electrónico de la forma:

$$\hat{H}_{el} = \sum_i p_i^2 / 2m + \sum_{i < j} e^2 / R_{ij} - \sum_{\alpha} \sum_i Z_{\alpha} e^2 / R_{\alpha i}$$

usando las posiciones de los núcleos como parámetros, es decir, después de haber utilizado la aproximación de Born-Oppenheimer.

El primer paso para resolver el problema es suponer que Ψ_{el} se puede escribir como un determinante de Slater de spin-orbitales moleculares y, para el caso de capa cerrada tendremos:

$$\Psi_{el} = \frac{1}{\sqrt{(2n)!}} \begin{vmatrix} \psi_1(1) \tilde{\psi}_1(1) & \dots & \psi_n(1) \tilde{\psi}_n(1) \\ \vdots & & \vdots \\ \psi_1(2n) \tilde{\psi}_1(2n) & \dots & \psi_n(2n) \tilde{\psi}_n(2n) \end{vmatrix}$$

Usando la definición de la energía total como $\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle$ y la condición de normalización $\langle \Psi | \Psi \rangle = 1$ es posible derivar, usando el principio variacional, un conjunto de ecuaciones de eigenvalores que dependen de las coordenadas de un solo electrón:

$$\hat{F}(1) \Psi_i(1) = \epsilon_i \Psi_i(1)$$

Estas son las ecuaciones de Hartree-Fock y el operador Hamiltoniano de Fock es:

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

donde $\hat{H}_0(1) = \hat{p}_1^2 / 2m - \sum_{\alpha} z_{\alpha} e^2 / r_{\alpha 1}$

Los operadores de Coulomb y de Intercambio están implícitamente definidos por:

$$\hat{J}_k(1) \psi_i(1) = \left\{ \int \psi_k^*(2) \frac{e^2}{r_{12}} \psi_k(2) dt_2 \right\} \psi_i(1)$$

y

$$\hat{K}_k(1)\psi_i(1) = \left\{ \int \psi_k^*(2) \frac{e^2}{r_{12}} \psi_i(2) d\tau_2 \right\} \psi_k(1)$$

La energía electrónica total es entonces:

$$E = 2 \sum_i \langle \psi_i | H_0 | \psi_i \rangle + \sum_i \sum_j 2 \langle \psi_i \psi_j | \frac{e^2}{r_{12}} | \psi_i \psi_j \rangle - \langle \psi_i \psi_j | \frac{e^2}{r_{12}} | \psi_j \psi_i \rangle$$

que en términos de la energías orbitales monoeléctricas

$$\epsilon_i = \langle \psi_i | H_0 | \psi_i \rangle + \sum_j 2 \langle \psi_i \psi_j | \frac{e^2}{r_{12}} | \psi_i \psi_j \rangle - \langle \psi_i \psi_j | \frac{e^2}{r_{12}} | \psi_j \psi_i \rangle$$

puede reescribirse como:

$$E = 2 \sum_i \epsilon_i + \sum_i \sum_j 2 \langle \psi_i \psi_j | \frac{e^2}{r_{12}} | \psi_i \psi_j \rangle - \langle \psi_i \psi_j | \frac{e^2}{r_{12}} | \psi_j \psi_i \rangle$$

Nosotros usamos el método de Roothan en el cual se expande los orbitales moleculares en una base de orbitales atómicos, lo que se conoce con el nombre de aproximación LCAO-HF-SCF. En esta aproximación las funciones de onda moleculares

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

se expanden sobre una base de funciones atómicas ϕ_{μ} .

Dado que estos orbitales no son necesariamente ortogonales, se define la matriz de traslape como:

$$S_{\mu\nu} = \langle \phi_{\mu} | \phi_{\nu} \rangle$$

En cambio, como los orbitales moleculares sí deben ser ortogonales tenemos:

$$\langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{ij} \quad \text{que en términos de los}$$

orbitales atómicos podemos escribir como:

$$\sum \sum C_{\mu i}^* C_{\nu j} \langle \phi_{\mu} | \phi_{\nu} \rangle = \sum \sum C_{\mu i}^* C_{\nu j} S_{\mu\nu} = \delta_{ij}$$

Podemos reescribir las ecuaciones de Hartree-Fock en la aproximación LCAO como sigue:

$$\sum_{\nu} H_{\nu}^{(1)} C_{\nu i} \phi_{\nu}^{(1)} + \sum_{\kappa} \sum_{\lambda} \sum_{\sigma} \sum_{\nu} C_{\lambda\kappa}^* C_{\sigma\kappa} C_{\nu i} \left\{ 2 \left[\int \phi_{\lambda}^{*(2)} \frac{e^2}{r_{12}} \phi_{\sigma}^{(2)} d\tau_2 \right] \phi_{\nu}^{(1)} - \left[\int \phi_{\lambda}^{*(2)} \frac{e^2}{r_{12}} \phi_{\nu}^{(2)} d\tau_2 \right] \phi_{\sigma}^{(1)} \right\} = \sum_{\nu} \epsilon_i C_{\nu i} \phi_{\nu}^{(1)}$$

Aquí es conveniente introducir la notación siguiente:

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

de modo que si a la ecuación anterior la multiplicamos por $\phi_{\mu}^{(1)}$ e integramos sobre las coordenadas del electrón 1, tenemos:

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

Haciendo uso de la matriz densidad dada por :

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

y definiendo la matriz de Fock como sigue:

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

obtenemos las ecuaciones de Hartree-Fock de manera compacta:

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

que en notación matricial podemos escribir:

$$[F - \epsilon S] C = 0$$

donde ϵ es una matriz diagonal cuyos elementos son las energías orbitales ϵ_i . El conjunto de ecuaciones homogéneas anteriores tendrá solución únicamente si

$$|F_{\mu\nu} - \epsilon_i S_{\mu\nu}| = 0$$

y la energía electrónica total estará dada por:

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

En esta ecuación es claro que el número de integrales bielectrónicas es determinante para el cálculo de la energía total y dicho número crece como la cuarta potencia del número de funciones

base atómicas.

Los métodos de pseudopotenciales atómicos que hacen uso de la aproximación del carozo congelado reducen notablemente el número de integrales necesarias para el proceso SCF. En los pseudopotenciales queda incluido el efecto de los electrones internos sobre los de valencia. En esta tesis se utiliza la formulación de los pseudopotenciales desarrollada por Barthelat y Durand [7] que incluye el efecto de los electrones internos con un término adicional en la energía potencial en el Hamiltoniano electrónico. De esta manera al considerar explícitamente solo a los electrones de valencia se reduce mucho el número de integrales a calcular. Por ejemplo, en el caso de la plata, de 47 pasamos a considerar solamente 11 electrones.

Barthelat y Durand han escrito el Hamiltoniano electrónico como:

$$\hat{H} = \sum_I^{N_V} \left[\frac{P_I^2}{2m} + \sum_\alpha^N W_\alpha^{(I)} \right] + \sum_{I < J}^{N_V} \frac{e^2}{r_{IJ}}$$

donde N_V es el número total de electrones de valencia en la molécula y N es el número de núcleos presentes. El pseudopotencial del átomo α es de la forma:

$$W_\alpha = -\frac{Z_\alpha}{r} + \sum_I \hat{P}_I \omega_I(r)$$

donde Z_α es la carga del ión formado por el núcleo α y los electrones internos. La función radial $\omega_I(r)$ está dada por la siguiente fórmula:

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

y \hat{P}_l es el operador de proyección sobre el l -ésimo subespacio de los armónicos esféricos.

Los parámetros α_i , C_i y n_i que aparecen en la expansión del pseudopotencial se obtienen por un ajuste a la solución exacta de la energía y de los orbitales de valencia del átomo en cuestión.

En la práctica se ha visto que una ventaja que presenta la utilización de pseudopotenciales es que, con respecto a cálculos con todos los electrones, los efectos de un cambio de base sobre los cambios de energía total son menores [8]. Sin embargo tal vez la ventaja más importante es que, además de reducir considerablemente el número de funciones base, permite la posibilidad de tomar en cuenta efectos de correlación electrónica entre los electrones de valencia a través de un cálculo de interacción de configuraciones.

Lo anterior nos permite ser mucho más ambiciosos en el tamaño de la base para los electrones de valencia y sobre todo del espacio de configuraciones que podemos usar. Es importante hacer notar que a pesar de que al utilizar pseudopotenciales estamos excluyendo, por construcción, efectos de correlación y polarización del carozo, estos no son relevantes para calcular energías de interacción ya que dichos efectos son en general poco sensibles a cambios en el ambiente químico. Para eliminar los errores cuantitativos que surgen de la aproximación HF-Roothaan (LCAO) en la cual escribimos la función de onda como un solo determinante de Slater, usamos el método de Interacción de Configuraciones. Ahora es pertinente definir la energía de correlación:

"La energía de correlación para cierto estado con respecto a un Hamiltoniano dado, es la diferencia entre el eigenvalor exacto de ese Hamiltoniano y su valor esperado en la aproximación HF" [9].

La energía de correlación es generalmente un porcentaje pequeño de la energía total de un átomo o molécula, pero recordemos que estamos interesados en la estabilidad de cúmulos metálicos y ese pequeño porcentaje es capaz de romper la mayoría de los enlaces químicos, cuya energía es un porcentaje igualmente pequeño de la energía total [10].

En el método CI escribimos la función de onda electrónica total como una suma de determinantes de Slater:

$$\Psi_{el} = C_0 \Phi_0 + \sum_i \sum_a C_i^a \Phi_i^a + \sum_{i,j} \sum_{a,b} C_{i,j}^{a,b} \Phi_{i,j}^{a,b} + \dots$$

Aquí Φ_0 representa el determinante asociado al estado de referencia y el coeficiente C_0 es el de mayor peso en la expansión CI. Φ_i^a son las posibles configuraciones en donde el orbital molecular ψ_i ha sido reemplazado por el ψ_a ; $\Phi_{i,j}^{a,b}$ son configuraciones en las que los orbitales ψ_i, ψ_j se han reemplazado por ψ_a, ψ_b , etc. Es común llamar a las configuraciones que han sido generadas de esta manera, monoexcitaciones, diexcitaciones, triexcitaciones, etc.

Se ha demostrado [11] que una expansión CI que consista de un estado de referencia apropiadamente escogido mas todas las mono, di y triexcitaciones con respecto a ese estado permite obtener mas del 90% de la energía de correlación.

Para los cálculos SCF se utilizó el programa PSHONDO para capas cerradas. En el caso de moléculas de capa abierta el programa usa la aproximación de Nesbet obteniéndose la energía corregida para el multiplete correspondiente a un orbital semiocupado [12].

Para el proceso de interacción de configuraciones se utilizó el programa CIPSI que parte de un estado de referencia en capas cerradas D_0 . Como primer paso se diagonaliza la matriz de Fock dentro de un subespacio restringido de determinantes de simetría adecuada (subespacio S). De aquí se obtiene una función de onda multiconfiguracional y una energía variacional E_m . A continuación se realiza un cálculo perturbativo hasta segundo orden en las energías E_i ($i=1, 2, \dots, s$) y de primer orden en las contribuciones de los determinantes.

La energía se obtiene entonces como la suma de la energía del estado de referencia más la energía variacional del determinante D_0 y la energía correspondiente al cálculo perturbativo.

El programa está diseñado de modo que las configuraciones (excitaciones) consideradas en el cálculo perturbativo que no fueron incluidos en S y que tienen un coeficiente mayor que cierto umbral, son impresos en la salida de modo que el cálculo puede ser iterado hasta obtener la convergencia deseada en la energía.

2.2 Los efectos no-aditivos y la estabilidad de los cumulos metálicos

Empecemos por definir la energía de estabilización de un cúmulo homonuclear constituido por n átomos:

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

Aunque aquí solo hablaremos de cúmulos homonucleares es fácil extender esta definición a cúmulos heteronucleares:

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

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

De acuerdo a esta definición, un cúmulo estable con respecto al conjunto de sus componentes atómicos disociados tendrá una energía de estabilización negativa.

Si ahora llamamos $\epsilon(i, j)$ a la energía de estabilización del par de átomos (i, j) aislados tenemos:

$$\epsilon(i, j) = E(i, j) - 2 E(1)$$

donde $E(i, j)$ es la energía total del par. Si sumamos esta energía $\epsilon(i, j)$ para todos los pares incluidos, obtenemos la energía total de interacción por pares dada por: $E(2, n) = \sum_{i < j} \epsilon(i, j)$

En la teoría de muchos cuerpos es común usar la suposición de aditividad por pares, de modo que la energía de estabilización de un sistema de n cuerpos esta representada por la suma de las energías de interacción por pares. Como en general la energía total aditiva $E(2, n)$ NO es igual a la energía total de estabilización, se define una energía de interacción No-aditiva como:

$$E_{\text{no-ad}} = E(n) - E(2, n)$$

y corresponde a la desviación que presenta el cúmulo de la suposición de aditividad por pares.

Otra manera de descomponer la energía de estabilización resulta de la teoría de muchos cuerpos [16] en donde escribimos

explícitamente las contribuciones por pares, tercetas, cuartetos, etcétera:

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

y separando la contribución aditiva a la energía de interacción tenemos

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

de modo que llamamos al segundo término del lado derecho la contribución no-aditiva a la energía de estabilización.

Cada término que aparece en la suma anterior es en realidad a su vez una suma sobre todos los multipletes de tamaño k contenidos en el cúmulo de n átomos, es decir:

$$E_{\text{no-ad}}(k,n) = \sum_{i=1}^l E(k_i,n) \quad \text{donde } l \text{ es}$$

el número total de multipletes de tamaño k dado por:

$$l = \frac{n!}{k! (n-k)!}$$

y la energía de interacción para cada multiplete se calcula según la ecuación (i). Resumiendo podemos escribir la energía total de estabilización de un cúmulo de manera general como sigue:

$$E_{\text{int}}(n) = E_{\text{ad}}(2,n) + \sum_{k=3}^n \sum_{i=1}^l E(k_i,n)$$

Se han realizado muchos estudios para mostrar la importancia de los efectos no-aditivos en varios aspectos relevantes en quimisorción y catálisis. En particular se ha demostrado [17] que las contribuciones no-aditivas son las responsables de variaciones muy grandes en la energía de quimisorción de Hidrógeno en cúmulos de Litio.

Un enfoque nuevo y completamente diferente para el

tratamiento de problemas catalíticos es el que considera al catalizador como un tercer cuerpo promotor del rompimiento de enlaces en la adsorción disociativa [15].

Los cúmulos metálicos, como ya se mencionó, han sido usados como modelos de para entender la adsorción en superficies metálicas. En este modelo, la superficie metálica es representada por unos cuantos átomos dispuestos de tal manera que correspondan a una región plana [16] [17] o de irregularidades de la superficie [18] [19]. La suposición básica consiste en considerar que únicamente unos cuantos átomos de la superficie interactúan con el adsorbato. Sin embargo, este modelo local ha sido objeto de muchos análisis e intensas críticas [20].

En cuanto a las propiedades estructurales y de estabilidad de cúmulos metálicos se ha demostrado [21] [22] [23] que los efectos de las contribuciones no-aditivas a las energías de estabilización de cúmulos pequeños ($n \leq 5$) pueden ser muy grandes y determinantes en la estabilización de dichos cúmulos.

Desafortunadamente el esfuerzo computacional requerido para obtener las energías necesarias para realizar un análisis de No-aditividad en cúmulos crece muy rápido con el número de átomos y depende fuertemente del número de electrones en cada átomo.

El objetivo de este trabajo es obtener alguna información en cuanto a tan responsable es la energía No-aditiva en pequeños cúmulos ($n=3$) de cobre y plata de sus propiedades estructurales y su estabilidad. En este caso es interesante notar que el cobre y la plata son isoelectrónicos y que si aparecen características estructurales diferentes no será suficiente hacer un análisis comparativo desde el

punto de vista puramente cualitativo. Será en estos casos, entonces, en donde es imperativo realizar calculos cuidadosos para determinar la estructura mas estable y no simplemente inferirla cualitativamente a partir de comparaciones con sistemas aparentemente similares.

2.3 El efecto Jahn-Teller y la Estabilidad de Cumulos Triatomicos.

Los sólidos y moléculas están compuestos por constituyentes pesados y ligeros: núcleos o iones y electrones. Mucho de nuestro conocimiento del comportamiento de estos sistemas se basa en la separación del movimiento de los componentes pesados y los ligeros. Gracias a esta separación podemos interpretar facilmente efectos relacionados ya sea con el movimiento iónico, por ejemplo propagación del sonido, conducción del calor, o con propiedades electrónicas como el magnetismo. Las teorías que permiten la formulación matemática de esta separación de manera sistemática son las aproximaciones de Born-Oppenheimer y la aproximación adiabática.

Sin embargo existen fenomenos muy interesantes cuya existencia depende de la conexión entre los dos tipos de movimiento. Como ejemplos podemos citar, en sistemas extensos, la resistencia eléctrica a muy altas temperaturas en metales, la superconductividad y la atenuación ultrasónica.

Nosotros estamos interesados en los fenómenos que aparecen debido a esta conexión en sistemas localizados. Como ejemplos

tenemos las transiciones en el campo cristalino en complejos paramagnéticos [24] o absorciones singulete→singulete [25] en algunos hidrocarburos. Estos fenómenos en sistemas localizados ocurren por el acoplamiento entre las vibraciones nucleares y las trayectorias electrónicas y son comúnmente llamados acoplamientos vibronicos (vibracional-electronicos). Otro termino usual para referirse a los acoplamientos vibronicos es "el rompimiento de la aproximación Born-Oppenheimer" ya que en el Hamiltoniano del sistema existen terminos que son despreciados en esta aproximación y que si aparecen en los efectos producidos por el acoplamiento vibronico.

Casi siempre es posible explicar resultados experimentales despreciando el acoplamiento vibronico por ser pequeño. Usualmente se incluye el termino de orden de corrección mas bajo, es decir, el termino del Hamiltoniano que depende linealmente de las coordenadas vibracionales y se hace un tratamiento perturbativo todavía dentro de la aproximación Born-Oppenheimer. En el tratamiento perturbativo a segundo orden de la energía se obtiene una disminución del orden $L^2/\Delta E$ [26] donde ΔE es una diferencia de energía característica entre dos estados que se mezclan por el termino lineal en las coordenadas vibracionales y L (con unidades de energía) es simplemente una medida de la intensidad del acoplamiento lineal que aparece en el Hamiltoniano vibracional.

Como nuestro objetivo es obtener una medida de la intensidad del acoplamiento vibronico podemos dividir $L^2/\Delta E$ por una energía asociada con el movimiento de las partículas pesadas o ligeras. Es conveniente dividir entre la mas pequeña de estas energías ya que

esto nos permitirá determinar cuando nuestro tratamiento perturbativo ya no es válido, y esta energía resulta ser $\hbar\omega$ que es el cuanto de energía asociado a la vibración involucrada en el acoplamiento. Entonces $S' = L / \Delta E \hbar\omega$ es un número puro muy importante y analizaremos bajo cuales condiciones es pequeño, mediano o grande y que hacer en cada caso. Típicamente L y $\hbar\omega$ son similares pero hay casos excepcionales con fluctuaciones de algunos ordenses de magnitud en ambas direcciones. En cuanto a ΔE podemos distinguir 3 casos:

1) Cuando ΔE es una diferencia de energía entre estados electrónicos y es grande en comparación con L y $\hbar\omega$, el tratamiento perturbativo dentro de la aproximación Born-Oppenheimer se justifica ya que aún la corrección de orden menor altera la energía en una fracción muy pequeña del total.

2) Cuando ΔE es una diferencia de energía entre estados electrónicos y es menor o del orden de L entonces $S' \leq 1$; obviamente la Teoría de Perturbaciones debe abandonarse y tratar de resolver de manera exacta un Hamiltoniano diferente al Hamiltoniano Born-Oppenheimer en el cual se incluya explícitamente cuando menos una parte del acoplamiento vibrónico. Este caso es frecuentemente referido para sistemas localizados como el pseudo-efecto Jahn-Teller.

3) Cuando se tienen estados electrónicos degenerados, la parte electrónica de ΔE es cero por definición. Sin embargo ΔE no es cero ya que entonces la diferencia de energía total es simplemente la diferencia de energía vibracional y entonces $\Delta E = \hbar\omega$ puesto que L surge de un término en el Hamiltoniano que es lineal en las coordenadas vibracionales. Definiremos aquí la energía de

estabilización Jahn-Teller a partir del número S' y de otro número ν que varía de acuerdo al caso particular; recordemos que aquí $\Delta E = \hbar\omega$

$$S = \frac{L^2}{\nu (\hbar\omega)^2} = \frac{E_{JT}}{\hbar\omega}$$

Esta energía de estabilización lleva el nombre Jahn-Teller ya que ellos [27] demostraron que para cualquier sistema molecular cuyo estado electrónico es degenerado existe, cuando menos, un término en el Hamiltoniano que es lineal en las coordenadas y por consecuencia $E_{JT} \neq 0$

Ahora recordemos que dependiendo de las magnitudes relativas de L y $\hbar\omega$ podemos tener que $E_{JT}/\hbar\omega$ sea pequeño, regular o grande. Nos ocuparemos de los 2 últimos casos, en los cuales se presenta el efecto Jahn-Teller.

El efecto Jahn-Teller puede detectarse experimentalmente mediante absorción óptica, resonancia de espín y espectroscopía Raman e Infrarroja, pero ahora nos basta con caracterizarlo conceptualmente con las tres siguientes observaciones:

I) La degeneración electrónica se substituye por una degeneración vibrónica del mismo tipo, que tiene propiedades electrónicas y vibracionales cualitativamente similares (en el sentido de la simetría) pero cuantitativamente diferentes del sistema vibrónicamente desacoplado.

II) Sistemas que presentan un acoplamiento vibrónico fuerte ($E_{JT} \gg 1$), tienen una extraordinaria tendencia a distorsionarse si son forzados ligeramente en la dirección favorable.

III) En el límite del acoplamiento fuerte, el estado distorsionado presenta una gran estabilidad respecto a transiciones entre

configuraciones distorsionadas equivalentes.

Ahora es conveniente hacer mención a la notación usual de los acoplamientos vibrónicos.

Es común denotar el acoplamiento electrónico-vibracional por Θ , colocar el estado electrónico del lado izquierdo y el modo vibracional del derecho. Se usan letras romanas minúsculas para representar estados monoeléctronicos y mayúsculas para estados multielectronicos. Además es de uso generalizado el utilizar coordenadas vibratorias adimensionales dadas por:

$q = Q \left\{ \frac{M \cdot \omega}{\hbar} \right\}^{1/2}$ donde Q es la coordenada vibratoria con dimensiones.

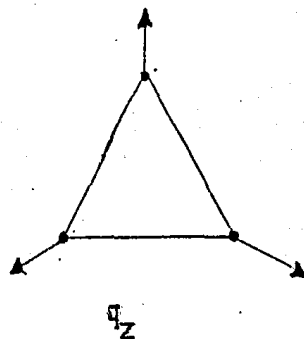
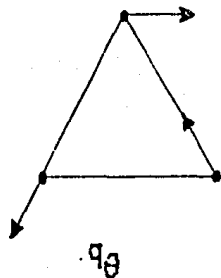
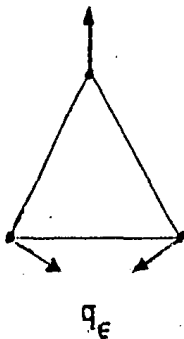
2.3.1 Aplicación al caso de cúmulos homonucleares X_3 .

Desde el punto de vista estructural, moléculas triatómicas homonucleares son sistemas electrónico-vibratorios sencillos. Consideraremos el acoplamiento entre un doblete degenerado $|E_g\rangle$ y $|E_g\rangle$ con los tres modos vibratorios linealmente independientes del cúmulo X_3 que a continuación mostramos:

$$q_\epsilon = \frac{1}{\sqrt{3}} \left\{ -x_1 + (x_2/2 + \sqrt{3} y_2/2) + (x_3/2 - \sqrt{3} y_3) \right\}$$

$$q_\epsilon = \frac{1}{\sqrt{3}} \left\{ y_1 + (\sqrt{3} x_2/2 - y_2/2) + (-\sqrt{3} x_3/2 - y_3/2) \right\}$$

$$q_z = \frac{1}{\sqrt{3}} \left\{ -x_1 + (x_2/2 - \sqrt{3} y_2/2) + (x_3/2 + \sqrt{3} y_3/2) \right\}$$



Como nos interesa estudiar el problema de la distorsión partiendo de la simetría D_{3h} , suprimiremos el modo totalmente simétrico q_z suponiendo que ha sido escogido de manera que se minimiza la energía de los dos estados degenerados con respecto a q_z cuando $q_\epsilon = q_\theta = 0$ [28].

La matriz Hamiltoniana en el espacio de funciones del doblete electrónico $|E_g\rangle, |E_g\rangle$ degenerado es entonces:

$$H = \frac{\hbar \omega}{2} \left[-\frac{\partial^2}{\partial q_\theta^2} - \frac{\partial^2}{\partial q_\epsilon^2} + q_\theta^2 + q_\epsilon^2 \right] I + \frac{L}{2} \begin{pmatrix} -q_\theta & q_\epsilon \\ q_\epsilon & q_\theta \end{pmatrix}$$

$$+ \frac{K}{4} \begin{pmatrix} q_\theta^2 - q_\epsilon^2 & 2q_\theta q_\epsilon \\ 2q_\theta q_\epsilon & q_\epsilon^2 - q_\theta^2 \end{pmatrix}$$

hasta segundo orden en las coordenadas vibracionales.

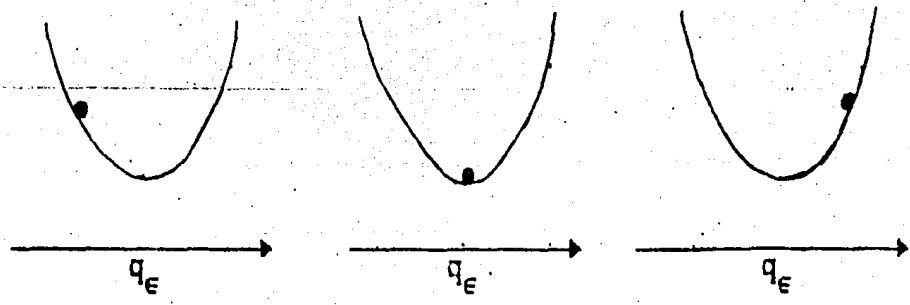
Discutiremos por claridad 4 casos:

- A) Sin acoplamiento vibrónico.
- B) Acoplamiento lineal debil.
- C) Acoplamiento lineal fuerte.
- D) Acoplamiento de orden superior.

Analicemos primeramente el caso A): en esta etapa los movimientos electrónicos y nucleares ocurren independientemente uno del otro y cualquier estado electrónico es compatible con una función vibracional dada.

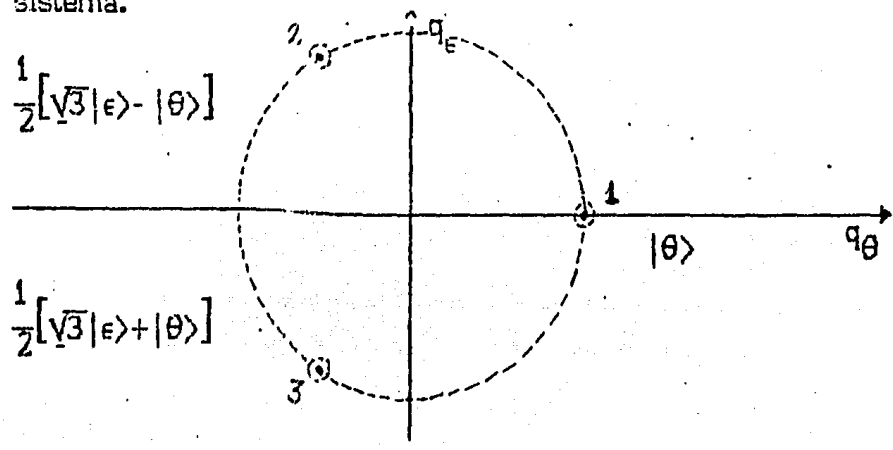
B) Aquí la correlación entre los movimientos electrónico y nuclear empieza a sentirse. La molécula vibra esencialmente como si no hubiera acoplamiento pero ahora el movimiento vibracional produce excitaciones virtuales en el estado vecino como se muestra en la siguiente figura ($q_g=0$; ocurre análogamente para variaciones de q_θ cuando $q_\epsilon=0$).

$ \epsilon\rangle - \lambda \theta\rangle$	$ \epsilon\rangle$	$ \epsilon\rangle + \lambda \theta\rangle$
$ \theta\rangle - \lambda \epsilon\rangle$	$ \theta\rangle$	$ \theta\rangle + \lambda \epsilon\rangle$



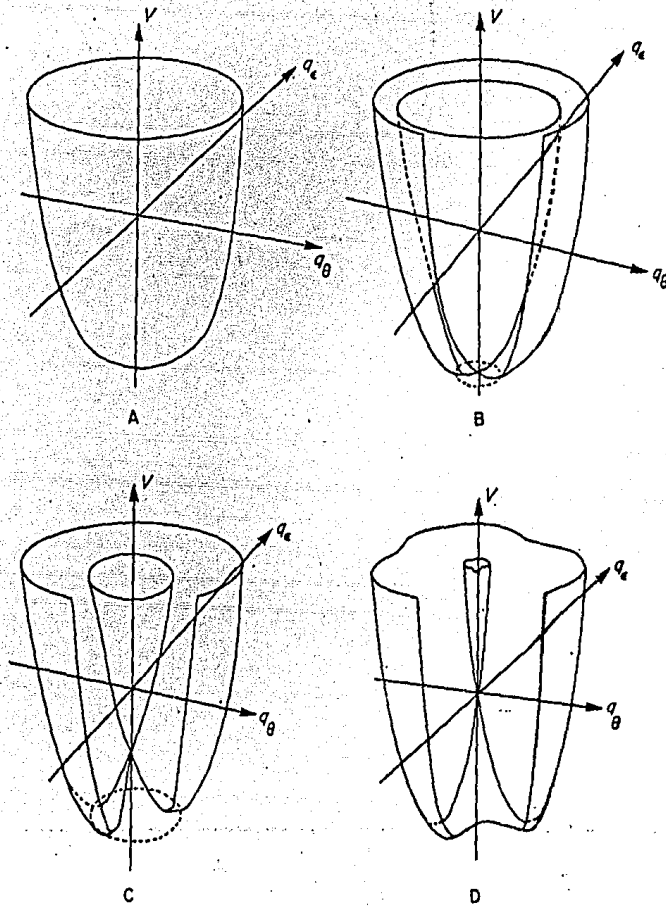
En la grafica anterior λ tiene el mismo signo que L .

C) En este caso los núcleos rotan libremente alrededor de la configuración D_{3h} ($q_\epsilon = q_\theta = 0$) y arrastrando consigo los estados electrónicos. Para ilustrar esta idea se muestra en la siguiente figura, en línea punteada la trayectoria vibracional del sistema.



D) Aquí los movimientos nucleares ocurren en las vecindades de tres mínimos de potencial y se presenta efecto túnel entre ellos. En la figura anterior estos mínimos se denotan por los números 1, 2, 3 y se dan las funciones de onda para cada uno.

Una manera muy ilustrativa y que facilita la visualización de las trayectorias vibracionales es dibujar las superficies de potencial para los dos estados electrónicos como función de las coordenadas vibracionales para cada uno de los cuatro casos. En la siguiente página se muestran estas superficies.



A.- Dos paraboloides de revolución coincidentes.

B.- Dos superficies de potencial ligeramente separadas excepto en $q_\theta=q_\epsilon=0$, donde coinciden. Movimiento de baja energía ocurre alrededor de este punto.

C.- Pozo profundo en la superficie inferior. El movimiento de baja energía ocurre en esta región y el punto $q_\theta=q_\epsilon=0$ rara vez se toca.

D.- La superficie inferior tiene tres mínimos alrededor de los cuales el sistema gravita. Es común el paso de un mínimo al otro.

CAPITULO III

3.1 Cu_3 . Antecedentes.

Los compuestos de metales de transición son de gran interés en la actualidad por su relevancia en problemas de desarrollo de materiales, propagación de fracturas y muy particularmente en catálisis heterogéneas. En esta última área, los pequeños cúmulos de cobre han alcanzado gran importancia por su capacidad de activar selectivamente enlaces en hidrocarburos saturados [29].

Se han logrado avances importantes recientes desde el punto de vista experimental para la caracterización de pequeños cúmulos de metales de transición. En particular las técnicas de aislamiento matricial y la espectroscopía en fase gaseosa han contribuido mucho al mejor entendimiento de las propiedades de estos cúmulos.

Desafortunadamente las técnicas espectroscópicas no proporcionan toda la información geométrica que quisiéramos mientras que desde el punto de vista teórico el tratamiento de estas moléculas ha mejorado notablemente gracias a los programas que incluyen correlación electrónica.

Sin embargo para el caso del trímero de cobre no hay una visión generalmente aceptada. Un cálculo LCAO-MO-SCF [30] predice un arreglo lineal $D_{\infty h}$ con un estado base \sum_u^+ mientras que cálculos con métodos LCAO-HF-Slater- X_α [32] predicen una geometría D_{3h} . Por otro lado, Miyoshi [31] en un cálculo SCF con todos los electrones y Walsh et al. [33], con un cálculo SCF + CI, predicen un arreglo isóceles obtuso con distancias y ángulos diferentes.

Experimentalmente Cu_3 ha sido bien estudiado. El espectro ESR en una matriz de adamantano [34] ha sido interpretado como una estructura rígida con la mayor parte de la densidad de espín electrónico en los átomos terminales equivalentes. Por otro lado, los estudios de espectroscopía Raman en matrices de Argón [35] proporcionan un espectro vibracional de niveles que coinciden con una molécula pseudorotacional en la superficie $E' \otimes e'$ generada por el acoplamiento vibrónico de un doblete degenerado con los dos modos g_{ϵ} y g_{θ} ; estos resultados indican que la componente B_2 del doblete E' es el estado base en la matriz de adamantano.

En cuanto a los experimentos de espectroscopía en fase gaseosa para Cu_3 [36], sólo permiten un análisis vibracional y no dan información geométrica detallada. Sin embargo el análisis vibracional indica un estado base distorsionado con acoplamiento fuerte Jahn-Teller.

3.2 Método

Se hizo un análisis SCF+CI de 28 estructuras clasificadas de acuerdo al ángulo apical como obtusos ($\theta > 60^\circ$), regulares ($\theta = 60^\circ$), agudos ($\theta < 60^\circ$) y lineales ($\theta = 180^\circ$). Las estructuras calculadas se escogieron siguiendo los mínimos reportados por Miyoshi et al. [31] y la geometría más estable reportada por Walch et al. [33].

Miyoshi reporta cuatro ángulos en donde se encuentran mínimos en la superficie de energía potencial: lineal ($\theta = 180^\circ$), obtuso ($\theta = 77.6^\circ$), regular y agudo ($\theta = 51.7^\circ$). Walch et al. reporta un mínimo absoluto en $\theta = 68.48^\circ$.

La base usada es del tipo doble-zeta cuyos exponentes y coeficientes aparecen en la siguiente tabla:

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

TABLA 1.

Se trata de una base gaussiana con contracción $(3,2,5/2,2,2)$ que fue optimizada simultáneamente para los estados 2S , 2P y 2D del cobre atómico, reproduciendo muy bien las diferencias de energía entre estos tres estados [37]. Como nuestro propósito es usar una base de tamaño razonable y al mismo tiempo lo suficientemente flexible, se añadieron las dos funciones p de los orbitales de polarización.

Se hicieron como pruebas de la eficiencia de la base, los cálculos de las distancias de equilibrio y energías de disociación de los sistemas Cu_2 y Cu-H . En la página siguiente aparecen comparativamente los resultados SCF, CI y experimentales.

Cu-H	SCF	CI	Experimental
R_{eq} (u.a.)	2.91	2.72	2.76
E.D. (eV)	1.74	2.86	2.85
Cu-Cu			
R_{eq} (u.a.)	4.5680	4.2096	4.1956
E.D. (eV)	0.5633	1.9442	2.05

TABLA 2 Ver ref. [37]

Es fácil ver que los resultados CI son notablemente mejores que los SCF.

El error de superposición de base que eventualmente podría ser introducido por la presencia de las funciones p de polarización fue probado en Cu_2 y para la distancia de equilibrio se obtuvo una corrección de sólo 0.001 u.a., lo que junto con la tabla anterior, nos hace tener confianza en la base usada.

En cuanto al pseudopotencial, se usaron los parámetros optimizados reportados por Pelissier en su trabajo de Cu_2 [38]. Se ha demostrado que en los parámetros del pseudopotencial de cobre ya están incluidos los efectos relativistas [39].

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

En la tabla 3 se dan los parámetros del pseudopotencial para Cu como función de la simetría angular L .

L	Exponente	Coficiente	N	Coficiente	N	Coficiente	N
0	2.69656	13.61830	-1	-24.6237	0	71.2462	2
1	0.59640	0.12938	-2	7.86935	-1	2.91457	0
2	1.46546	-0.83537	-2	-3.2206	-1	6.79311	1
						-5.57008	2

TABLA 3.

En cuanto al procedimiento de interacción de configuraciones, se construyeron los espacios de referencia S para todos los arreglos de Cu_3 y los pares incluidos mediante iteraciones sucesivas de CIPSI, obteniéndose para la mayoría de los trímeros aproximadamente 15 configuraciones en el espacio variacional (mono, di y triexcitaciones) con coeficientes mayores o iguales a 0.05. Este valor fue mantenido para todos los cálculos reportados en esta tesis.

En la parte perturbativa las excitaciones anteriores generan más de 1.5×10^6 configuraciones en todos los casos.

Cada punto de Cu_3 consumió aproximadamente 3.5 horas de CPU en las computadoras VAX 11/780 del IFUNAM y de la Fac. de Ingeniería, UNAM.

3.3 Resultados.

A continuación damos una tabla con los resultados a nivel SCF y CI de las estructuras calculadas.

Todas las energías (-149.0 hartrees)

Arriba energías SCF, abajo SCF+CI.

Cu_3 $r_{1,2}$ (ua)	lineal 180°	obtuso 77.6°	regular 60°	agudo 51.7°
5.0	-0.881090 -1.796377			
4.9	-0.881573 -1.802088	-0.885577 -1.808008	-0.877426 -1.780800	-0.878649 -1.786631
4.7	-0.881338 -1.806454	-0.885528 -1.808503	-0.877426 -1.782980	-0.871947 -1.785819
4.5	-0.879027 -1.809955	-0.883232 -1.812694	-0.872670 -1.784720	-0.859812 -1.776016
4.4	-0.876727 -1.810915	-0.880840 -1.813948	-0.868651 -1.784213	
4.3	-0.873380 -1.810949	-0.877309 -1.814042		
4.2	-0.868706 -1.809795	-0.872340 -1.813435		
4.1	-0.862354 -1.807079			
Minimos	4.345	4.34	4.50	> 4.9

TABLA 4

Como puede observarse, hay un mínimo obtuso en $R=4.34$ y por eso se procedió a variar el ángulo manteniendo esa distancia para verificar que en efecto se trata de un mínimo absoluto. A continuación

se da la tabla de energías para este estudio.

Cu_3 R = 4.34 Angulo	SCF (hartrees)	CIPSI (hartrees)
67.6 ^D	-149.874493	-150.813631
77.6	-149.877908	-150.814120
87.6	-149.879929	-150.813591

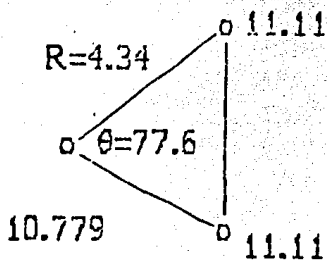
TABLA 5

Durante la elaboración de estos cálculos apareció el trabajo de Walsh et al. y en consecuencia se calculó la estructura reportada por ellos. También reportamos las cuatro geometrías que se generan al variar el ángulo, dejando fija la distancia y al variar la distancia manteniendo fijo el ángulo.

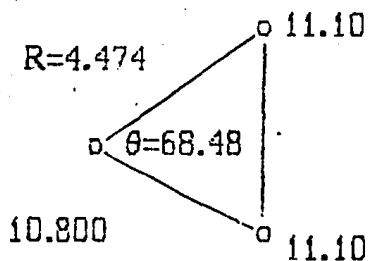
R(ua)	θ (°)	E (SCF)	E (CIPSI)
4.474	68.48	-149.879572	-150.821914
4.474	73.0	-149.881542	-150.812941
4.474	64.0	-149.871177	-150.784104
4.600	68.48	-149.870465	-150.778736
4.600	68.48	-149.875503	-150.813746

TABLA 6

En el siguiente dibujo se muestra el análisis de población electrónica para las dos estructuras con menor energía de las cuatro que resultaron mínimos:



OBTUSO II



OBTUSO I

A continuación damos los orbitales ocupados mas altos para estas dos geometrías (HOMO); sólo se incluyen contribuciones con coeficientes mayores que 0.1 . Recordamos que el átomo (1) es el del vértice apical.

Estructura	HOMO	Simetría
Obtuso I	$-0.15 p_y(1) + (.27+.61) [s(3) - s(2)]$	1B_2
OBTUSO II	$-0.18 p_y(1) + (.28+.64) [s(3) - s(2)]$	2B_2

3.4 Análisis de No-Aditividad en Cu_3

En esta sección se presenta la descomposición No-Aditiva de la energía de estabilización de las cuatro estructuras encontradas como mínimos. Se hará uso de las energías CI de los trímeros y de la energía total del cobre atómico: -50.203124. Todas las energías están dadas en hartrees. En la siguiente tabla se dan las energías totales de los dímeros incluidos en cada caso que serán necesarias para el análisis No-Aditivo.

Cu_3	Distancias Cu_2	Energía Total
Lineal	4.34 (ua)	-100.545077
	8.68	-100.491999
Obtuso I	4.47	-100.543779
	5.03	-100.533894
Obtuso II	4.34	-100.545077
	5.43	-100.525882
Regular	4.5	-100.543493

Utilizando la última fórmula de la sección 2.2 obtenemos la siguiente tabla:

Geometría	Energía aditiva por pares	E_{aditiva}	$E_{\text{no-ad}}$
Obtuso I	$2(\text{Cu}_2:4.47) + (\text{Cu}_2:5.03)$ $2(-.137531) + (-.127646)$	-0.402708	0.190166
Obtuso II	$2(\text{Cu}_2:4.34) + (\text{Cu}_2:5.43)$ $2(-.138829) + (-.119639)$	-0.397292	0.192544
Lineal	$2(\text{Cu}_2:4.34) + (\text{Cu}_2:8.68)$ $2(-.138829) + (-.085751)$	-0.363409	0.161721
Regular	$3(\text{Cu}_3:4.5)$ $3(-0.137196)$	-0.411588	0.236240

TABLA

Finalmente damos una tabla con las energías totales de estabilización junto con las energías relativas respecto al mínimo absoluto encontrado en $\theta = 68.48^\circ$.

Geometría	E_{int} (hartrees)	E (rel. min. abs.)
Obtuso I	-0.212542	0 (kcal/mol)
Obtuso II	-0.204748	4.89
Lineal	-0.201688	6.81
Regular	-0.175348	23.33

Un último punto de interés es la energía de atomización del trímero mas estable que resultó ser de 133 kcal/mol; por otro lado la energía de disociación ($Cu_3 \rightarrow Cu_2 + Cu$) es de 1.99 eV.

3.5 Discusión y Conclusión

Se encontró que existen dos mínimos con geometrías obtusas que presentan fuerte distorsión Jahn-Teller. Nos referiremos al arreglo Obtuso I como el mínimo absoluto ya que se encuentra .29 eV mas abajo que el Obtuso II.

Coincidimos con los resultados de Walsh [33] al señalar una estructura isóceles con un estado electrónico base 2B_2 en simetría C_{2v} como el trímero estable.

Por otro lado el análisis de población electrónica está de acuerdo con la obtenida experimentalmente por Howard et al. [34] usando ESR en donde la presencia del electrón desapareado se localiza

principalmente en los orbitales 4s de los dos átomos en la base del triángulo isóceles.

Resulta interesante analizar las diferencias de energía necesarias para pasar de un mínimo al otro si pensamos desde el punto de vista de una molécula fluxional propuesto por Moskovits [40]. Aquí proponemos que dada estas pequeñas diferencias (unas cuantas kcal/mol) es posible que el sistema pase con relativa facilidad del mínimo absoluto al mínimo secundario e incluso, ya allí, hasta alcance el mínimo en el arreglo lineal y esto produzca la fluxionalidad observada por Moskovits mediante resonancia Raman en una matriz de Argón. Por otro lado, como se obtuvo que la distancia R es casi la misma (4.34) para el mínimo secundario obtuso y para el mínimo en configuración lineal, es probable que esto facilite el tránsito sobre una isométrica en la superficie de energía potencial.

En cuanto al análisis de No-Aditividad observamos que la energía de 3 cuerpos resultó ser siempre desestabilizadora (repulsiva) mientras que la contribución aditiva por pares fue estabilizadora (atractiva) en todos los casos. Sin embargo, es para el arreglo equilátero para el cual la energía de tres cuerpos alcanza un valor particularmente grande; mas aún, la contribución No-aditiva es mayor en magnitud que la energía total de interacción. Esto también significa que la energía de tres cuerpos es mas del 50% de las atracciones por pares. De lo anterior se tiene que esta geometría, la mas simétrica posible, no sea mas estable que las estructuras obtusas y lineal. Es interesante notar que si hubieramos hecho caso de la suposición de aditividad para la energía total de interacción, la contribución exclusiva de los pares hubiera predicho que el arreglo

equilátero es el más estable, pero la parte proveniente de la interacción de tres cuerpos impide que esto sea cierto.

Las otras tres estructuras, obtuso I, obtuso II y la lineal presentan un balance muy interesante entre la energía por pares y la de tres cuerpos. Para el arreglo obtuso II, la atracción por pares disminuye respecto al equilátero pero la repulsión de tres cuerpos disminuye aun más, haciéndolo más estable que este último. Para el caso lineal, ambas contribuciones son mucho menores que para el equilátero y aunque su balance produce una energía total de interacción solo un par de kcal/mol más alto que el obtuso II, resulta ser todavía más estable que el equilátero.

El mínimo absoluto encontrado por Walsh et al. es en realidad una estructura óptima no solo desde el punto de vista de la energía total de interacción, sino también del punto de vista de energía por pares y, notablemente, presenta una repulsión de tres cuerpos menor que las estructuras lineal y Obtuso II.

La energía de atomización (133 kcal/mol) resultó ser 1.9 veces la medida por Hilpert y Gingerich [41] de 70.23 kcal/mol. Esto es consecuencia del carácter perturbativo de las energías aquí reportadas. Así como los resultados variacionales (v.g. Walsh et al., Miyoshi et al.) tienden a subestimar esta energía, los cálculos perturbativos de segundo orden la sobreestiman [42]

Si observamos la longitud de onda asociada a la transición HOMO→LUMO (2.1352 eV) es de 5800 Å, probablemente corresponda a la banda intensa observada por Morse y Hopkins [36] en la región de 5400 Å en el primer experimento de espectroscopia en fase gaseosa para cúmulos metálicos.

Por todo lo anterior podemos decir con seguridad que nuestros cálculos y los de Walsh [33] aclaran de una vez por todas la geometría de Cu_3 encontrando una estructura obtusa isóceles 2B_2 con fuerte acoplamiento Jahn-Teller cuyos parámetros geométricos corresponden a los del arreglo Obtuso I.

CAPITULO IV.

4.1 Ag3. Antecedentes.

En el campo científica y tecnológicamente relevante de las partículas metálicas pequeñas, el descubrimiento de nuevos fenómenos en cúmulos, especialmente en el régimen de muy pocos átomos (tamaño menor de 10\AA), es la esencia para estimular nuevas teorías y desarrollar nuevas técnicas experimentales. Por esto, la descripción de la estructura electrónica y la caracterización de pequeños cúmulos metálicos aislados han sido impulsos de una gran cantidad de investigación y desarrollo tecnológico. En particular, las técnicas de aislamiento matricial, espectroscopía de cúmulos en fase gaseosa y de reacciones de agregación metálica en matrices de gases nobles fueron desarrolladas especialmente para cubrir las necesidades de información básica relevante en el estudio de estos pequeños cúmulos.

Además del interés intrínseco basado en la accesibilidad experimental de pequeños cúmulos de plata, estos son muy importantes ya que forman la imagen latente en placas fotográficas de halogenuros de plata. Debido a la presencia de estos cúmulos en sustratos hechos de redes de cristales iónicos, se han propuesto mecanismos para el crecimiento de la imagen latente que involucran aniones o cationes de estos cúmulos de plata.

Hablando ya en particular del trímero de plata, existen varios estudios recientes, tanto teóricos como experimentales que tratan de elucidar su estructura geométrica y propiedades electrónicas.

Existen, como en el caso de Cu_3 , varias opiniones en cuanto a la forma de Ag_3 pero aquí no hay tanta discrepancia cualitativa en cuanto al ángulo apical se refiere.

La mayoría de los estudios experimentales predicen un arreglo lineal o casi lineal para Ag_3 . Un experimento de espectroscopía Raman [43] apunta fuertemente a un estado base ${}^2\Sigma_u^+$ en simetría $D_{\infty h}$, ya que en el espectro solamente se obtiene una banda de gran intensidad.

Un estudio de resonancia de espín electrónico [44] predice una geometría 2B_2 ligeramente distorsionado respecto al lineal, o un trimero lineal ${}^2\Sigma_u^+$ con 44% de la densidad de spin desapareado en cada uno de los dos átomos terminales.

Schulze et al. [45] encuentran una transición HOMO→LUMO de 2.94 eV a partir de un espectro de absorción UV-visible en matrices de Kr, mientras que Ozin et al. [46] miden 2.82 eV en una matriz de Ar para la misma transición.

En otro experimento de aislamiento matricial, Mitchell et al. [47] observan una banda en 4220 Å (2.93 eV) para Ag_3 en una matriz de Xe.

Desafortunadamente todavía no existen datos espectroscópicos para Ag_3 en fase gaseosa, a diferencia de lo que ocurre en Cu_3 .

En un estudio posterior, Ozin et al. [48] observan lo que se ha llamado fotoisomerización de Ag_3 en una matriz de Kr a 12 K y se especula si la propuesta interconversión estructural puede ser descrita solamente en términos de la superficie de energía potencial de Ag_3 o si es necesario tomar en cuenta también la geometría del sitio de atrapamiento en la matriz. La proposición de fotoisomerización supone

que un fotón de 423 nm sobre Ag_3/Kr o uno de 440 nm sobre Ag_3/Xe que excite un electrón del orbital altamente antienlazante (HOMO) del trímero lineal pueda inducir la isomerización a una estructura $(a_1')^2 (e')^1 D_{3h}$ o a una triangular isóceles $(a_1')^2 (b_2')^1 C_{2v}$.

En cuanto a estudios teóricos se refiere, no hay tanta información como de la que disponemos experimentalmente. Un antiguo cálculo CNDO de Baetzold [49] encuentra una transición HOMO→LUMO de 2.34 eV (5170 Å) si se considera una geometría lineal y obtiene la estabilidad de cúmulos de Ag lineales respecto a otros posibles arreglos en términos de combinaciones antienlazantes de orbitales 5s.

Más recientemente, un cálculo Huckel Extendido [50] para dos geometrías, lineal y ligeramente doblado ($\theta=176^\circ$, ángulo observado en difracción de rayos X [51]), encuentra un exceso de carga en los orbitales 5s y 5p del átomo central y una transición HOMO→LUMO de 2.77 eV (D_{oh}) y 2.75 eV (C_{2v}). Una fuerte indicación de la linealidad está dada por el carácter antienlazante de los orbitales ocupados en los átomos terminales (que se estabilizan en D_{oh}).

4.2 Método.

La base usada es del tipo doble-zeta con contracción (3,3,5/2,2,2) reportada por Barthelet [52]. Los parámetros del pseudopotencial también son los optimizados por Barthelet. En la siguiente página aparecen las tablas en donde se dan la base y los parámetros del pseudopotencial.

L	Exponente	Coefficiente	N	Coefficiente	N	Coefficiente	N
0	0.57196	13.66775	-1	-2.89133	2	0.30231	4
1	1.09807	21.14516	0				
2	1.53886	4.78553	-2	-17.18729	0	5.84491	1

Pseudopotencial para Ag: Num. Atómico 47, Carga Nuclear 11.0

Ag	EXPONENTES	COEFICIENTES
5s	0.513364	-0.295598
	0.105987	0.750719
	0.027494	0.462374
5p	0.226330	0.367650
	0.071235	0.611257
	0.029285	0.192997
4d	31.007447	-0.001246
	10.575429	-0.018590
	2.155256	0.400242
	0.818955	0.512477
	0.256272	0.298606

Base de Barthelat

Se trata de un pseudopotencial que simula un carozo de Kriptón y nos permita considerar explícitamente sólo 11 electrones ($4d^{10} 5s^1$).

Esta combinación de base y pseudopotencial tuvo que ser probada contra la base y pseudopotencial reportados por Hay [53]. Para esto se hicieron los cálculos de Ag_2 y de los resultados encontrados para las distancias de equilibrio y energías de disociación se decidió usar

tanto la base como el pseudopotencial de Barthelat.

A continuación damos los resultados obtenidos para Ag_2 .

Ag_2	Experimental *	CI
R_{eq} (u.a.)	4.69	5.10
E.D. (eV)	1.65	1.45

(*) Ref. [54]

A simple vista incluso los resultados CI parecen malos pero el mejor cálculo hasta la fecha [55] predice una distancia de equilibrio de 4.95 u.a. y una energía de disociación de 1.12 eV; aunque se trata de un cálculo de interacción de configuraciones usando un pseudopotencial relativista, nuestros resultados son comparables en la distancia de equilibrio y resultan bastante mejores en cuanto a la energía de disociación.

Se hicieron los cálculos para 12 arreglos de Ag_3 de la siguiente manera: 4 lineales, 3 con un ángulo apical de 176° , uno a 160° , 2 equiláteros, uno en la geometría equivalente a la del Obtuso I para Cu_3 y uno para 170° después de haber encontrado un mínimo en 176° .

En cuanto al procedimiento de interacción de configuraciones para los trímeros, se construyeron los espacios de referencia S para todas las geometrías estudiadas y para los pares incluidos mediante iteraciones sucesivas de CIPSI, obteniéndose aproximadamente 15 mono, di y triexcitaciones en el espacio variacional para Ag_3 y 6 configuraciones para Ag_2 , todas con coeficientes mayores o iguales al umbral ya fijado en 0.05. En la parte perturbativa del cálculo se

generan más de 1.4×10^5 configuraciones para los trimeros.

4.3 Resultados

A continuación aparece la tabla con las energías para los trimeros.

Todas las energías están dadas en hartrees.

R (u.a.)	θ ($^\circ$)	E (SCF)	E (CI)
4.9	180	-112.676252	-113.008864
5.1	180	-112.682559	-113.012955
5.3	180	-112.684816	-113.013084
5.5	180	-112.684474	-113.010684
5.0	176	-112.678816	-113.014649
5.2	176	-112.683144	-113.017535
5.4	176	-112.684151	-113.017224
5.4	160	-112.684368	-113.017003
5.53	68	-112.681697	-113.013564
5.4	60	-112.677147	-112.822256
5.6	60	-112.677969	-112.819032

Se observan dos mínimos, uno en geometría lineal y otro en 176° .

Ahora damos las geometrías interpoladas de estos mínimos.

R (u.a.)	θ ($^\circ$)	Energía Total CI (hartrees)
5.195	180	-113.013530
5.26	176	-113.017727

Para asegurar que en efecto hay un mínimo en la región de los 176° se calculó otra estructura con $R=5.26$ en 170° y se obtuvo la energía correspondiente interpolando para la misma distancia pero en $\theta=180^\circ$.

$R=5.26$	Energía Total CI (hartrees)
$\theta=170^\circ$	-113.017637
$\theta=176^\circ$	-113.017727
$\theta=180^\circ$	-113.013350

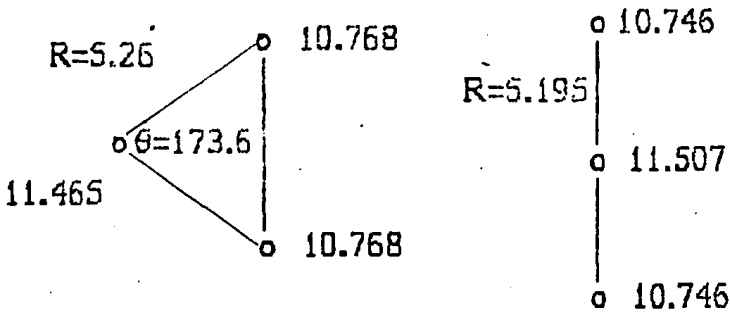
Con estas energías fue posible encontrar un mínimo absoluto en $R=5.26$, $\theta=173.6^\circ$ con una energía total de -113.018458.

A continuación damos los orbitales moleculares mas altos para el mínimo absoluto y para el mínimo lineal. Solo se reportan aquellas contribuciones que tienen un coeficiente mayor que 0.1.

R (u.a.)	θ	HOMO
5.26	173	$0.49p_y(1) + 0.4[s(2)-s(3)] + 0.17[p_y(2)+p_y(3)]$ mínimo absoluto
5.195	180	$0.53p_y(1) + 0.4[s(2)-s(3)] + 0.18p_z^2[(1)+(2)]$ mínimo lineal



Ahora damos la población electrónica para cada uno de los centros en ambos mínimos.



Ahora es pertinente mostrar una tabla con la ocupación por tipo de función para los tres átomos del mínimo absoluto ya que sera útil en la discusión.

Tipo	Atomo 1	Atomos 2 o 3
5s	1.011	0.728
4p _x	0.006	0.002
4p _y	0.470	0.051
4p _z	0.006	0.002
4d ² _{x²-y²}	1.986	1.993
4d ² _z	1.995	1.998
4d _{xy}	1.995	1.997
4d _{xz}	2.000	2.000
4d _{yz}	1.995	1.997

4.4 Analisis de No-Aditividad en Ag_3

En esta seccion presentamos la descomposicion No-aditiva de la energia de estabilizacion de cuatro estructuras que resultan interesantes. Una es obviamente el minimo absoluto, otra el minimo lineal, otra el equivalente al obtuso Γ en Cu_3 que llamaremos C_i y, finalmente, un equilatero.

Se hara uso de las energias CI de los trimeros y de la energia total de la pista atomica: -37.655310. Todas las energias estan dadas en hartrees. En la siguiente tabla se dan las energias totales de los dimeros incluidos en cada caso y seran necesarias para el analisis.

Ag_3	Distancias Ag_2	Energia Total CI
$R=5.26$	5.26 (lineal)	-75.342013
$\theta=173.6$	10.5	-75.299575
$R=5.195$	5.195	-75.342374
$\theta=180$	10.39	-75.299690
$R=5.53$	5.53	-75.339213
$\theta=68.48$	6.22	-75.327997
$R=5.4$	5.4	-75.340807
$\theta=60$		

Podemos obtener la tabla siguiente utilizando la última fórmula de la sección 2.2:

Ag en líquido de Cu

Geometría	Energía Aditiva por pares	E_{aditiva}	$E_{\text{no-aditiva}}$
Lineal $R=5.19$	$2(C_{12}:5.19) + (C_{12}:10.38)$ $2(-0.031754) + (0.010954)$	-0.052514	0.004914
$\theta = 173.6$ $R=5.26$ Obtuso I	$2(C_{12}:5.26) + (C_{12}:10.5)$ $2(-0.031393) + (0.011045)$	-0.051741	-0.000787
$\theta = 68.5$ $R=5.53$ Obtuso II	$2(C_{12}:5.53) + (C_{12}:10.28)$ $2(-0.028593) + (-0.017377)$	-0.074553	0.026929
$\theta = 60$ $R = 5.4$ Equilátero	$3(C_{12}:5.4)$ $3(-0.030187)$	-0.090561	0.234235

Finalmente reportamos la tabla con las energías totales de estabilización junto con las energías relativas respecto al mínimo absoluto en $\theta = 173.6^\circ$.

Geometría	E_{int} (härtrées)	E. (rel. mín. abs)
Obluso I	-0.052528	0 kcal/mol
Obluso II	-0.047634	3.07
Lineal	-0.047600	3.09
Equilatero	0.143674	123.11734

El último punto de interés es que la energía de atomización del trimero más estable es de 32.961477 kcal/mol.

4.5 Discusion y Conclusion.

REFERENCIAS

- [1] A. Clark, *The Chemisorptive Bond*. Academic Press. New York. 1974.
- [2] R.P. Messmer, (Cluster Model Theory) *The Nature of the Surface Chemical Bond*. North-Holland Pub. Co. Amsterdam. 1979.
- [3] a) J.F. Benson, H.S. Hwang, M. Boudart, *J. Catal.* 30, 146; (1973).
b) G.A. Somorjai, *Chemical Bonding at Surfaces*. Conference delivered at The European Physical Society Meeting. Amsterdam. 1976.
c) J.H. Sinfelt, Y.L. Lam, J.A. Cusumano, A.E. Bennet, *J. Catal.* 42, 227, (1975).
- [4] J.R. Anderson, *The Structure of Metallic Catalysts*, Academic Press, London. 1975.
- [5] J.H. Sinfelt, *Rev. Mod. Phys.* 51, 569, (1979).
- [6] S.C. Davis and K.J. Klabunde, *Chem. Rev.* 82, 153, (1982).
- [7] a) Ph. Durand, J.C. Barthelat, *Theor. Chim. Acta. Berlin*, 38, 283, (1975).
b) J.C. Barthelat, Ph. Durand, A. Serafini, *Mol. Phys.* 33, 159, (1977).
- [8] Ch. Teichtell, J.P. Malrieu, J.C. Barthelat, *Mol. Phys.* 33, 181, (1977).
- [9] F.O. Lowdin, *Advances in Chemical Physics*, 2, 207, (1959).
- [10] H.F. Schaefer III, *The Electronic Structure of Atoms and Molecules: A Survey of Rigorous Quantum Mechanical Results* Addison-Wesley, Mass. 1972.
- [11] Bjorn Roos, A. Veillard and G. Vinot, *The Configuration Interaction Method. Theor. Chim. Acta.* 20, 1, (1971).
- [12] R.K. Nebel, *Rev. Mod. Phys.* 35, 552, (1963).
- [13] A.J. Varandas and J.N. Murrell, *J. Chem. Soc. Faraday Discussions*, 62, 923, (1977).
- [14] J. García-Prieto, W. Feng and O. Novaro, *Surf. Sci.*, 147, 555, (1984).
- [15] M.E. Ruíz, J. García-Prieto, W. Feng and O. Novaro, *J. Molec. Catal.*, 33, 311, (1985).
- [16] K. Hermann, P. Bagus, *Phys. Rev. B* 17, 4082, (1978).
- [17] P. Bagus, H. Schaefer III, C.W. Bauschlicher, *J. Chem. Phys.* 78, 1930, (1983).
- [18] H.O. Beckmann, J. Koutecky, *Surf. Sci.* 120, 127, (1982).
- [19] M. Kobayashi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 56, 831, (1983).

- [20] a) Ref. [1]
b) M. Moskovits, *Acc. Chem. Res.* 12, 229, (1979).
c) K.H. Lau and W. Kohn, *Surf. Sci.* 75, 69, (1978).
d) M. Schmertz and A.A. Lucas, *Surf. Sci.* 74, 525, (1978).
e) T.T. Tsong, *Phys. Rev. Lett.* 31, 1207, (1973).
- [21] J.P. Daudy, O. Novaro, W. Kolos, M. Berrondo, *J. Chem. Phys.* 71, 4237, (1979).
- [22] a) O. Novaro, W. Kolos, *J. Chem. Phys.* 67, 5066, (1977).
b) W. Kylios, F. Nieves and O. Novaro, *Chem. Phys. Lett.* 41, 431, (1976).
c) L.W. Bruch, O. Novaro, A. Flores, *J. Chem. Phys.* 67, 2371, (1977).
- [23] J.N. Murrell, *Chem. Phys. Lett.* 55, 1, (1978).
- [24] C.J. Ballhausen, *Introduction to Ligand Field Theory*, N.Y. Mc.Graw-Hill, 1962.
- [25] D.P. Craig, *J. Chem. Soc.* 1950, 59, (1950).
- [26] R. Englman, *The Jahn-Teller Effect in Molecules and Crystals*, Wiley, London, 1972.
- [27] H.A. Jahn and E. Teller, *Proc. Roy. Soc. A* 161, 220, (1937).
- [28] T.C. Thompson, D.G. Truhlar and C.A. Mead, *J. Chem. Phys.* 82(5), 2332, (1985).
- [29] a) G.A. Ozin, D.F. McInosh, S. Mitchell and J. Garcia-Prieto, *J. Am. Chem. Soc.* 103, 1574 (1981).
b) G.A. Ozin, S. Mitchell and J. Garcia-Prieto, *Angew. Chem. Suppl.* 79B, (1982).
c) M.E. Ruiz, J. Garcia-Prieto and O. Novaro, *Nuevas Perspectivas para la Activación Selectiva de Enlaces en Hidrocarburos Saturados*. Trabajo en preparación.
- [30] C. Bachmann, J. Demuyneck and A. Veillard, *Faraday Symp. Chem. Soc.* 14, 170, (1980).
- [31] E. Miyoshi, H. Tatewaki and T. Nakamura, *J. Chem. Phys.* 78, 815, (1983).
- [32] D. Post, E.J. Baerends, *Chem. Phys. Lett.* 86, 176, (1982).
- [33] S. Walch and B. Laskowski, *J. Chem. Phys.* 84, 2734, (1986).
- [34] J. Howard, K. Preston, R. Sutcliffe, *J. Phys. Chem.* 87, 536, (1983).
- [35] D.P. Dillalla, K. Taylor and M. Moskovits, *J. Phys. Chem.* 67, 4271 (1983).
- [36] M.D. Morse, J. Hopkins, P. Langridge-Smith and R. Smalley, *J. Chem. Phys.* 79, 5316, (1983).

- [37] M.E. Ruiz, J. García-Prieto and O. Novaro, *J.Chem.Phys.* 80, 1529, (1984).
- [38] M. Pelissier, *J. Chem.Phys.* 75, 775, (1981).
- [39] M. Pelissier, *J. Chem.Phys.* 79, 2099, (1983).
- [40] M. Moskovits, J.E. Huise, *J.Chem.Phys.* 67, 4271, (1977).
- [41] K. Hilpert and K.A. Gingerich, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 84, 739, (1980).
- [42] P.E.M. Siegbahn, M.Blomberg and C.W. Bauschlicher, *J. Chem. Phys.* 81, 2103 (1984).
- [43] W. Schulze, H. Becker, R. Minkwitz and K. Manzel, *Chem.Phys. Lett.* 55, 59, (1978).
- [44] J. Howard and K.F. Preston, *J.Am.Chem.Soc.* 103, 6226, (1981).
- [45] W. Schulze, H. Becker and H. Abe, *Chem. Phys.* 35, 177, (1978).
- [46] G.A. Ozin and H. Huber, *Inorg. Chem.* 17, 155, (1978).
- [47] S. Mitchell and G.A. Ozin, *J. Phys. Chem.* 88, 1425, (1984).
- [48] G.A. Ozin, H. Huber and S. Mitchell, *Inorg.Chem.* 18, 2932, (1979).
- [49] a) R.C. Baetzold, *J.Chem.Phys.* 55, 4355, (1971).
b) R.C. Baetzold, *J.Chem.Phys.* 68, 555, (1978).
- [50] L.Gallens, W.Mortier, R. Lissillour and A. LaBauze, *J.Phys.Chem.* 86, 2509, (1982).
- [51] L.Gallens, W.Mortier, R.Schoonheydt and J.Uytterhoeven, *J.Phys. Chem.* 85, 2783, (1981).
- [52] J.C. Barthelat, comunicacion privada.
- [53] a) P.J. Hay and W.R. Wadt, *J.Chem.Phys.* 82, 270 (1985).
b) P.J. Hay and W.R. Wadt, *J.Chem.Phys.* 82, 299 (1985).
c) W.R. Wadt and P.J. Hay, *J.Chem.Phys.* 82, 284 (1985).
- [54] I. Shim, *Homonuclear dimers of First and Second Transition Metal Series*, Sixteen Research Reports By the Niels Bohr Fellows of the Royal Danish Academy of Sciences on His 100th Anniversary, Copenhagen. 1985.