

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO  
FACULTAD DE QUIMICA



ESTUDIO TEORICO DEL ESPECTRO  
ELECTRONICO DEL FERROCENO

229

JORGE RAFAEL MARTINEZ PENICHE

INGENIERIA QUIMICA

1 9 7 5



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 esta 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.

CLAS. 2511  
ADQ. 1975  
FECHA  
PROC. 47-217



QUIMICA

Jurado Asignado Según el Tema:

PRESIDENTE

DR. JAIME KELLER TORRES

VOCAL

DRA. SARA MEZA-HÖJER

SECRETARIO

DR. VICTOR M. CORONADO BRAVO

1er. SUPLENTE

M. EN C. ANDONI GARRITZ RUIZ

2ndo. SUPLENTE

M. EN C. GISELA HERNANDEZ MILLAN

Sitio Donde se Desarrolló el Tema:

DEPARTAMENTO DE QUIMICA TEORICA  
DIVISION DE ESTUDIOS SUPERIORES  
FACULTAD DE QUIMICA, U.N.A.M.

Sustentante:

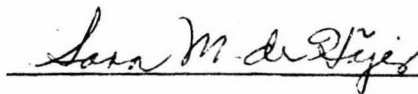
JORGE RAFAEL MARTINEZ PENICHE



---

Asesor del Tema:

DRA. SARA MEZA-HÖJER



---

A MIS PADRES

A MIS HERMANOS

A MARIA CONSUELO Y

ANA MARIA

A MI MEJOR MAESTRO:

JORGE LUDLOW L.

A MIS COMPAÑEROS Y

AMIGOS, ESPECIALMENTE

A LOS DE TEORICA.

Quiero expresar mi agradecimiento a la Dra. Sara Meza-Höjer y al Dr. Germund Höjer por su valiosa guía y por haberme brindado su amistad.

Agradezco al M. en C. Andoni Garritz sus consejos y regaños, así como el haberme permitido escuchar sus magníficas composiciones durante las horas de labor.

Agradezco al Dr. Jaime Keller el haberme dado la oportunidad de colaborar en el Departamento de Química Teórica.

Por último quiero agradecer a la Dra. Inga Fischer-Hjalmars y al Dr. Ulf Wahlgren su desinteresada ayuda.

"Los descubrimientos científicos y el conocimiento científico han sido realizados únicamente por aquellos que se han consagrado a ellos sin perseguir ninguna finalidad práctica".

MAX PLANCK



# ESTUDIO TEORICO DEL ESPECTRO ELECTRONICO DEL FERROCENO.

	Pag.
1 INTRODUCCION.	1
2 METODO DE CALCULO.	
2.1 Introducción.	3
2.2 El Método de Pariser, Parr y Pople ( Método PPP ).	
2.2.1 Formalismo y desarrollo.	5
2.2.2 Justificación de la aproxima- ción ZDO.	15
2.2.3 Interacción de configuracio- nes.	16
2.3 El Método PEEL.	18
2.4 Cálculo de Parámetros.	19
2.5 Detalles del Cálculo.	25
3 RESULTADOS E INTERPRETACION.	28
3.1 Potenciales de Ionización.	29
3.2 Transiciones Electrónicas.	35
4 CONCLUSIONES.	43
A REFERENCIAS.	44
B OTRAS OBRAS CONSULTADAS.	48
C RESUMEN DE LA NOTACION USADA.	49
D INDICE DE TABLAS Y FIGURAS.	51

## 1 INTRODUCCION.

En este trabajo se presentan los resultados de los cálculos para la molécula de Ferroceno realizados con el método PEEL en el Departamento de Química Teórica de la División de Estudios Superiores de la Facultad de Química de la UNAM.

El Ferroceno -  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  - es una molécula que ha tomado gran importancia, tanto desde el punto de vista teórico como experimental, desde su primera preparación en 1951 {1}; esto es debido a que fué la primera molécula conocida con estructura organometálica de tipo "sandwich". En esta molécula, un átomo de Fierro se coordina entre dos anillos Ciclopentadienil que tienen un pronunciado caracter aromático.

Dada esta situación, se planteó el problema de ver si el método PEEL, desarrollado recientemente por Roos {2}, era capaz de dar buenos resultados para este tipo de moléculas y si los parámetros obtenidos para el Fierro en moléculas muy distintas al Ferroceno eran transferibles.

El método PEEL es una modificación y extensión del método semiempírico desarrollado por Pariser, Parr y Pople {3,4,5}, que surge de la necesidad de introducir metales en los cálculos para poder estudiar moléculas organometálicas, principalmente de interés

biológico {6}. Este método se ha utilizado con éxito para complejos de Cobre y de Fierro {2,6} y se trabaja actualmente para lograr introducir parámetros para varios metales en él.

## 2 METODO DE CALCULO.

### 2.1 INTRODUCCION.

Un problema central de la Química Cuántica es resolver la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo para sistemas de interés químico. Esto no es posible en general y es necesario recurrir a una serie de aproximaciones.

Se usa en general la aproximación de Born y Oppenheimer que considera los núcleos atómicos fijos, dado que su velocidad sería despreciable comparada con la de los electrones. Esta aproximación no reduce en forma significativa el problema, de hecho sólo se han hecho cálculos exactos con ella para la molécula ión de Hidrógeno ( $H_2^+$ ).

En el caso de moléculas, se tiene la teoría del Orbital Molecular (MO), cuyo desarrollo fué iniciado por Hund y Mulliken [7] en la que se asigna a cada electrón una función de onda monoeléctronica u orbital molecular. Estas funciones se pueden aproximar como una combinación lineal de orbitales atómicos (LCAO), ya que se espera que el comportamiento del electrón en una región cercana a uno de los núcleos sea parecido a su comportamiento en el átomo aislado.

Además, existe la aproximación debida a Har-

tree y Fock, que consiste en considerar al electrón moviéndose en el potencial de los núcleos y el potencial promedio efectivo de los demás electrones, esta aproximación aún sólo permite el tratamiento de moléculas pequeñas por razones prácticas ( capacidad y velocidad de computadores ). Por ello se han desarrollado una serie de métodos semiempíricos, que aparte de lo antes mencionado toman algunos parámetros experimentales y usan la aproximación ZDO ( Zero Differential Overlap ); el mas sencillo de estos métodos es el debido a Pariser, Parr y Pople ( método PPP ) que considera solamente electrones en orbitales  $\pi$ .

Con el método PPP se pueden tratar sistemas moleculares relativamente grandes que contengan enlaces  $\pi$  con un grado de exactitud aceptable.

2.2 EL METODO PPP. {3,4,5}.

2.2.1 Formalismo y Desarrollo.

De acuerdo con la teoría del Orbital Molecular, las funciones de onda para el estado basal de un sistema de N electrones se construyen como sigue:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(1)\alpha(1) & \psi_1(1)\beta(1) & \dots & \psi_N(1)\beta(1) \\ \psi_1(2)\alpha(2) & \psi_1(2)\beta(2) & \dots & \dots \\ \vdots & \vdots & \dots & \dots \\ \psi_1(N)\alpha(N) & \dots & \dots & \psi_N(N)\beta(N) \end{vmatrix} \dots (1)$$

donde  $\alpha$  y  $\beta$  son funciones de spin y  $\{\psi_i\}$  es un conjunto de funciones base normalizadas y antisimétricas (MO's). La condición de antisimetría se exige para ser coherente con el Principio de Exclusión de Pauli, ya que los electrones son fermiones  $\{\delta\}$ .

Las ecuaciones explícitas para las funciones  $\psi_i$  se pueden derivar a partir del Principio Variacional. En general no es practicable usar las mejores  $\psi_i$  posibles; y es usual usar algunas aproximaciones analíticas que contienen parámetros ajustables determinados por medio del mismo Principio Variacional.

Una de las maneras usuales de hacer esto es

escribir los Orbitales Moleculares como una combinación lineal de Orbitales Atómicos  $\phi_\mu$  ( LCAO ), centrados en los diferentes átomos del sistema:

$$\psi_i = \sum_{\mu} \chi_{\mu i} \phi_{\mu} \dots\dots (2)$$

en este caso, las ecuaciones para los coeficientes  $\chi_{\mu i}$  dentro de la aproximación de Hartree y Fock estarían dadas como sigue:

$$\sum_{\nu} F_{\mu\nu} \chi_{\nu i} = E_i \sum_{\nu} S_{\mu\nu} \chi_{\nu i} \dots\dots (3)$$

$$\mu = 1, \dots, N$$

donde

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} + \sum_{\rho} \sum_{\sigma} \sum_{\lambda} \chi_{\lambda\rho} \chi_{\lambda\sigma} \{2(\mu\nu|\rho\sigma) - (\mu\rho|\nu\sigma)\} \dots\dots (4)$$

si se hace sobre Orbitales Moleculares ( MO ).

Definiendo orden de unión como:

$$P_{\rho\sigma} = 2 \sum_{\lambda} \chi_{\lambda\rho} \chi_{\lambda\sigma} \dots\dots (5)$$

se obtiene:

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} + \sum_{\rho} \sum_{\sigma} P_{\rho\sigma} \{(\mu\nu|\rho\sigma) - \frac{1}{2} (\mu\rho|\nu\sigma)\} \dots\dots (6)$$

donde  $H_{\mu\nu}$  es el elemento de matriz del hamiltoniano mo-

noelectrónico en el campo de los núcleos:

$$H_{\mu\nu} = \int \phi_{\mu}^* \left( -\frac{1}{2}\nabla^2 + \sum_A V_A(r) \right) \phi_{\nu} dv \dots (7)$$

donde  $V_A$  es el potencial debido a los núcleos, y

$$(\mu\nu|\rho\sigma) = \iint \phi_{\mu}^*(1)\phi_{\nu}(1) (e^2/r_{12}) \phi_{\rho}^*(2)\phi_{\sigma}(2)dv_1dv_2\dots(8)$$

La expresión  $S_{\mu\nu}$  representa la integral de sobreposición que se define como:

$$S_{\mu\nu} = \int \phi_{\mu}^*\phi_{\nu} dv \dots (9)$$

Las  $E_i$  de la ecuación (3) son las N raíces menores de la ecuación secular

$$|F_{\mu\nu} - ES_{\mu\nu}| = 0 \dots (10)$$

y se interpretan como los potenciales de ionización de acuerdo con el Teorema de Koopmans. {32}

La expresión para la energía que corresponde a la función de onda desarrollada en la ecuación (1) es:

$$\epsilon = \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} (H_{\mu\nu} + F_{\mu\nu}) \dots (11)$$

Lo que se ha hecho hasta ahora es resumir el trabajo de Roothaan {9} para capas cerradas que formali-



za la Teoría del Orbital Molecular.

Para desarrollar el método PPP se hacen las siguientes consideraciones sobre este esquema:

Dividimos a los electrones en electrones de core y electrones  $\pi$ . En el efecto del core se incluye el término  $H_{\mu\nu}$  citado arriba y el potencial  $V_A$  es el debido a los electrones sigma asociados al átomo A mas el debido al core.

Se introduce la aproximación ZDO que consiste en hacer cero las integrales de la forma  $(\mu\nu|\rho\sigma)$  a menos que  $\mu = \rho$  y  $\nu = \sigma$ . Esta condición lleva siempre aunada la siguiente:

$$S_{\mu\nu} = \delta_{\mu\nu} \dots (12)$$

con lo que la condición de que los  $\psi_i$  esten normalizados se convierte en la expresión:

$$\sum \chi_{i\mu} \chi_{i\mu} = 1 \dots (13)$$

Con estas simplificaciones,  $F_{\mu\nu}$  se puede escribir como:

$$F_{\mu\mu} = H_{\mu\mu}^C + \sum_{\rho} P_{\rho\rho} (\mu\mu|\rho\rho) - \frac{1}{2} P_{\mu\mu} (\mu\mu|\mu\mu) \dots (14)$$

para los elementos diagonales, y

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}^C - \frac{1}{2} P_{\mu\nu} \gamma_{\mu\nu} \dots (15)$$

para los no diagonales. Donde:

$$\gamma_{\mu\nu} = (\mu\mu|\nu\nu) \dots\dots(16)$$

Para los elementos diagonales:

$$H_{\mu\nu}^C = \int \phi_{\mu}^* \left( -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_M + V_N + \sum_A V_A \right) \phi_{\nu} dv \dots\dots(17)$$

en Hartrees, donde:

$V_M$  es el potencial del core para el átomo M,  
 $\mu \in M$ .

$V_N$  es el potencial de core para el átomo N,  
 $\nu \in N$ . Con  $M \neq N$ .

$V_A$  es la energía potencial del núcleo junto  
con la repulsión de los electrones de tipo  
 $\sigma$ . Y

$A \neq M, N$ .

Si la aproximación ZDO fuera estricta, la anterior integral tendría que ser cero. Sin embargo, si esto se hiciera, se perdería la esencia del término de enlace en la teoría del Orbital Molecular, ya que  $H_{\mu\nu}^C$  representa la energía de atracción de la nube de sobreposición entre  $\phi_{\mu}$  y  $\phi_{\nu}$  con la carga del core. Por eso se debe asumir que hay suficiente sobreposición entre  $\phi_{\mu}$  y  $\phi_{\nu}$  por lo menos para orbitales de átomos vecinos. Además; para contar con un parámetro que tenga las características del enlace entre los átomos M y N, se asume que los potenciales  $V_A$  de cores distantes ( $A \neq M, N$ ) tengan poca influencia en la

integral y se define una Integral de Resonancia  $\beta_{\mu\nu}$  como en la Teoría de Hückel {10}:

$$\beta_{\mu\nu} = \int \phi_{\mu}^* \left( -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_M + V_N \right) \phi_{\nu} dv \dots (18)$$

con lo que los elementos no diagonales de la matriz F quedan:

$$F_{\mu\nu} = \beta_{\mu\nu} - \frac{1}{2} P_{\mu\nu} \gamma_{\mu\nu} \dots (19)$$

Para los elementos diagonales,  $H_{\mu\mu}^C$  está dado por:

$$H_{\mu\mu}^C = \int \phi_{\mu}^* \left( -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_M + \sum_A V_A \right) \phi_{\mu} dv \dots (20)$$

6

$$H_{\mu\mu}^C = U_{\mu\mu} + \sum_A \int \phi_{\mu}^* V_A \phi_{\mu} dv \dots (21)$$

donde  $A \neq M$  y donde

$$U_{\mu\mu} = \int \phi_{\mu}^* \left( -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_M \right) \phi_{\mu} dv \dots (22)$$

que puede considerarse como la energía del orbital  $\phi_{\mu}$  para el estado de valencia apropiado del átomo M aislado. Este estado de valencia es una función de la hibridación que se asume para el átomo, y aunque en general no es un estado espectroscópico real del átomo, su energía puede

calcularse en términos de energías espectroscópicas ( potenciales de ionización ) {10}. Es de hacerse notar que la expresión (22) corresponde a un electrón influenciado por el campo del core solamente y sería necesario añadir la repulsión de otros electrones que estuvieran en el mismo campo.

Si A y M están muy separados:

$$\int \phi_{\mu}^* V_A \phi_{\mu} dv = V_{A,\mu\mu} \dots (23)$$

y sería aproximadamente igual a  $-Z_A e^2 R_{AM}^{-1}$  donde  $-Z_A e$  representa la carga neta del core de A; por lo tanto la integral de repulsión de dos centros queda:

$$\gamma_{\mu\rho} = (\mu\mu|\rho\rho) = e^2/R_{AM} \dots (24)$$

donde  $\phi_{\rho}$  pertenece al átomo A.

Podemos escribir:

$$V_{A,\mu\mu} = -f(R) Z_A \gamma_{\mu\rho} \dots (25)$$

donde  $f(R)$  se hace igual a uno en los métodos ZDO. Con esto podemos llegar a la expresión:

$$F_{\mu\mu} = U_{\mu\mu} + \frac{1}{2} P_{\mu\mu} \gamma_{\mu\mu} + \sum_{\rho \neq \mu} (P_{\rho\rho} - Z_A) \gamma_{\mu\rho} \dots (26)$$

que junto con la ecuación (19), definen los elementos de Campo Autoconsistente ( SCF ) de Pople para electrones en

orbitales  $\pi$  {5}.

Las cantidades  $\gamma_{\mu\mu}$ ,  $\gamma_{\mu\nu}$  y  $\beta_{\mu\nu}$  se pueden obtener empíricamente por diversos métodos:

$$\underline{\underline{\gamma_{\mu\nu}}}$$

1.- Modelo de la esfera cargada uniformemente de Pariser y Parr {4}.

Para  $R > 2.8 \text{ \AA}$ :

$$\gamma_{\mu\nu} = \frac{e^2}{2R} \left\{ \left( 1 + \left( \frac{d_\mu - d_\nu}{2R} \right)^2 \right)^{-\frac{1}{2}} + \left( 1 + \left( \frac{d_\mu + d_\nu}{2R} \right)^2 \right)^{-\frac{1}{2}} \right\} \dots (27)$$

donde  $d$  es el diámetro en Ångstroms de dos esferas cargadas que se tocan tangencialmente.

Para  $R < 2.8 \text{ \AA}$ :

$$\gamma_{\mu\nu} = \frac{1}{2} ( \gamma_{\mu\mu} + \gamma_{\nu\nu} ) - ( AR + BR^2 ) \dots (28)$$

donde  $A$  y  $B$  son constantes.

2.- Aproximación de Ohno y Klopman {11}:

$$\gamma_{\mu\nu} = \frac{e^2}{\left( R^2 + \frac{e^2}{4} (1/\gamma_{\mu\mu} + 1/\gamma_{\nu\nu})^2 \right)^{-1/2}} \dots (29)$$

3.- Aproximación de Mataga y Nishimoto {12}:

$$\gamma_{\mu\nu} = \frac{e^2}{R+a_{\mu\nu}} \dots\dots(30)$$

donde:

$$a_{\mu\nu} = \frac{2e^2}{(\gamma_{\mu\mu} + \gamma_{\nu\nu})} \dots\dots(31)$$

$$\underline{\underline{\gamma_{\mu\mu}}}$$

Según Pariser {13}:

$$\gamma_{\mu\mu} = I - AE \dots\dots(32)$$

donde I es el potencial de ionización y AE es la afinidad electrónica para los electrones del orbital.

$$\underline{\underline{\beta_{\mu\nu}}}$$

1.- Aproximación de Mulliken {14}:

$$\beta_{\mu\nu} = k \cdot S_{\mu\nu} \dots\dots(33)$$

donde k es una constante para ajustar al valor experimental.

2.- Aproximación de Wolfsberg y Helmholtz {15}:

$$\beta_{\mu\nu} = k ( U_{\mu\mu} + U_{\nu\nu} ) S_{\mu\nu} \dots\dots(34)$$

donde k es una constante y U es la definida en la ecuación (22) que hemos visto puede ser interpretada como un potencial de ionización.

Para el caso de capas abiertas se han desarrollado ecuaciones basadas en el tratamiento RHF ( Hartree-Fock con Restricciones ) formalizado por Roothaan {16}.

### 2.2.2 Justificación de la Aproximación ZDO.

Aunque la aproximación ZDO es muy drástica; v.g. la integral de superposición entre orbitales  $\pi$  de dos átomos de Carbono separados  $1.4 \text{ \AA}$  es de 0.25 y sin embargo se desprecia; se justifica debido a que los cálculos hechos con ella dan buenos resultados.

Para justificarla dese un punto de vista teórico, existen publicadas discusiones en este terreno debidas entre otros a Pariser y Parr {3,4}, Löwdin {17}, Mc Weeny {18} y Lykos {19}. Uno de los trabajos mas completos es el debido a Inga Fischer-Hjalmars {20} en el que se estudia la aproximación ZDO poniendo atención a la expresión de la energía en la base de orbitales moleculares.



### 2.2.3 Interacción de Configuraciones.

Una mejor manera de representar un sistema es tomar a la Función de Onda como una combinación lineal de las funciones para el estado basal mas las funciones de los primeros estados excitados:

$$\Xi = c_1\Psi_1 + c_2\Psi_2 + \dots + c_n\Psi_n \dots\dots (35)$$

donde las  $\Psi_i$  son ortonormales y representan al iésimo determinante de Slater en la expansión. Además, la suma de los cuadrados de los coeficientes de expansión es igual a uno.

Por medio de un tratamiento variacional sobre los coeficientes  $c_i$ , y asumiendo que:

$$\frac{\partial \Psi_i}{\partial c_j} = 0$$

para toda  $i$  y  $j$ , las ecuaciones que deben satisfacer los coeficientes para dar la mínima energía son las siguientes:

$$\begin{vmatrix} H_{11} & H_{12} & \dots & H_{1n} \\ \cdot & & & \cdot \\ \cdot & & & \cdot \\ H_{n1} & H_{n2} & & H_{nn} \end{vmatrix} \begin{vmatrix} c_1 \\ \cdot \\ \cdot \\ c_n \end{vmatrix} = E \begin{vmatrix} c_1 \\ \cdot \\ \cdot \\ c_n \end{vmatrix}$$

donde:

$$H_{ij} = \langle \psi_i | \hat{H} | \psi_j \rangle$$

donde  $\hat{H}$  está dado por la ecuación (7).

La solución de la ecuación (36) es conocida como Interacción de Configuraciones ( CI ). Esta técnica toma en cuenta algunos efectos de correlación que son una fuente de error en la aproximación de Hartree y Fock, ya que en ésta se desprecia la repulsión instantánea entre pares de electrones.

Se puede seguir un procedimiento similar para estudiar Transiciones Electrónicas, haciendo una combinación lineal con los determinantes de los Estados Excitados ( v.g. monoexcitaciones ) que tengan la misma simetría.

### 2.3 EL METODO PEEL. {2,6}.

Con el objeto de introducir metales en el esquema PPP, se define el "peel" como: los electrones de valencia del metal, los electrones  $\pi$  de los ligandos y sus pares electrónicos no compartidos. De acuerdo con lo visto en la sección 2.2.1, los electrones de core no se toman en cuenta explícitamente, sino que solo contribuyen con una densidad de carga constante.

Con esto, el hamiltoniano para los electrones del "peel" es :

$$H = \sum_i H^{\text{core}}(i) + \sum_{i < j} 1/r_{ij} \dots (37)$$

donde  $H^{\text{core}}(i)$  es la suma de las energías cinética y potencial para el electrón  $i$ .

## 2.4 CALCULO DE PARAMETROS.

En la determinación de parámetros para el átomo de Hierro y para la unión Hierro-Ligando dentro de la aproximación PEEL se presentaron serios problemas, ya que no existe suficiente información experimental; y dado que el método usado es un método LCAO-MO, cada átomo de Carbono sólo contribuye con un orbital  $\pi$  al sistema, mientras que el Hierro contribuye con nueve orbitales atómicos ( uno 4s, cinco 3d y tres 4p).

Las integrales por determinar fueron:

La integral Coulómbica de un Centro ( $J_{\mu\nu}$ ) y la integral de Intercambio de un Centro ( $K_{\mu\nu}$ ); que se consideran y expresan en términos de los parámetros de Condon y Slater  $F_k$  y  $G_k$  {21}. Estos parámetros fueron determinados por M. Sundbom y colaboradores {6} a partir del espectro del átomo de Hierro y de cálculos atómicos Hartree-Fock. Son dependientes de la carga  $q$  ó del número de electrones de tipo de ( $nd$ ).

Para este cálculo se consideró que la carga sobre el átomo de Hierro era aproximadamente de uno y el número de electrones  $d$  era de seis, según los resultados de análisis de población de cálculos Ab Initio recientes {22,23}.

De las integrales bicéntricas de dos electrones, sólomente se calculan las integrales Coulómbicas  $\gamma_{\mu\nu}$ . Estas integrales se calcularon mediante una fórmula de interpolación sugerida por B. Roos {2}:

$$\gamma_{\mu\nu}(R) = \frac{1}{2} (\gamma_{\mu\mu} + \gamma_{\nu\nu}) \cdot f(z) \dots (38)$$

en donde R es la distancia entre los orbitales,

$$z = \frac{1}{2} (\gamma_{\mu\mu} + \gamma_{\nu\nu}) \cdot R \dots (39)$$

y

$$f(z) = 1 / (z + e^{-z}) \dots (40)$$

La fórmula de B. Roos es independiente de la orientación de los ejes coordenados locales.

Para las integrales de un electrón consideremos:

El operador de core de un electrón  $H^{\text{core}}$  se puede escribir:

$$H^{\text{core}} = T + U^{\text{core}}(\text{Me}) + \sum_i U^{\text{core}}(Li) \dots (41)$$

en donde T es el operador de energía cinética,  $U^{\text{core}}(\text{Me})$  el potencial debido al core del metal y  $U^{\text{core}}(Li)$  el potencial debido al átomo  $i$  del ligando.

La integral de core  $\alpha_\mu$ , en donde  $\mu$  es un orbital atómico del metal, se puede expresar de la siguiente manera:

$$\alpha_\mu = \epsilon_\mu - \sum_i \sum_{\nu(i)} \eta_{\nu}(i) \gamma_{\mu\nu}(i) + \Delta\alpha_\mu \dots (42)$$

según Göppert-Mayer y Sklar, en donde:

$$\epsilon_{\mu} = \langle \mu | T + U^{\text{core}}(\text{Me}) | \mu \rangle \dots (43)$$

y

$$\Delta\alpha_{\mu} = \sum \langle \mu | U^{\text{core}}(\text{Li}) | \mu \rangle \dots (44)$$

$\epsilon_{\mu}$  contiene la interacción entre un electrón del metal y el core del mismo.

Los elementos de matriz  $\epsilon_{\mu}$  se determinan a partir de potenciales de ionización y espectros atómicos.

$n_{\nu}(i)$  es el número de electrones asociados con el orbital  $\nu(i)$  en el átomo del ligando  $i$ .

$\Delta\alpha_{\mu}$  representa la penetración entre un orbital del metal y un átomo neutro. En el presente cálculo esta cantidad se despreció.

La integral de core  $\alpha_{\nu\text{C}(\pi)}$  también se puede descomponer de acuerdo con Göppert-Mayer y Sklar:

$$\alpha_{\nu\text{C}(\pi)} = W_{\nu\text{C}(\pi)} - \sum_{\nu' \neq \nu\text{C}(\pi)} n_{\nu'} \gamma_{\nu' \nu\text{C}(\pi)} - \sum_{\mu} n_{\mu} \gamma_{\mu \nu\text{C}(\pi)} + \langle \nu\text{C}(\pi) | U^{\text{O}}(\text{Me}) | \nu\text{C}(\pi) \rangle \dots (45)$$

en donde  $\nu'$  es un orbital atómico del ligando y  $\mu$  es un orbital atómico del metal. Para el presente trabajo, se despreció el término  $\langle \nu\text{C}(\pi) | U^{\text{O}}(\text{Me}) | \nu\text{C}(\pi) \rangle \dots$

Se utilizó la fórmula de Wolfsberg y Helmholtz (15) para calcular la integral de resonancia  $\beta_{\mu\nu}$  (ver ecuación 34), donde se usaron potenciales de ionización para los estados de valencia  $I_{\mu}$  e  $I_{\nu}$ :

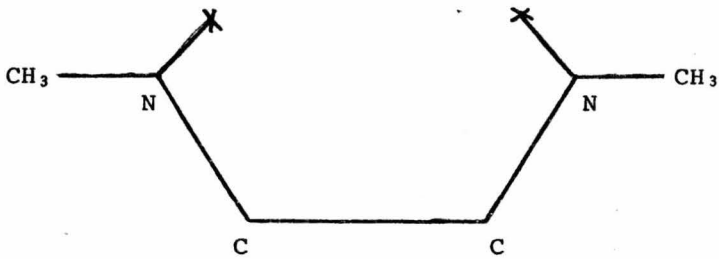
$$\beta_{\mu\nu} = - \frac{k_{\mu}}{2} S_{\mu\nu} ( I_{\mu} + I_{\nu} ) \dots\dots(46)$$

en donde  $\mu$  es un orbital del metal y  $\nu$  es un orbital del átomo de carbono y  $k_{\mu}$  es un parámetro que se determina a partir de datos espectroscópicos, M. Sundbom {6} encontró que el espectro calculado está determinado predominantemente por el valor de  $k_{3d}$  y que es insensible al cambio de  $k_{4s}$  y  $k_{4p}$ . Se encontró que los parámetros originales calculados por M. Sundbom y colaboradores {6} para moléculas muy distintas al Ferroceno ( ver figura 1 ), daban buenos resultados para el estado basal de éste, no así para los estados excitados. Se trabaja actualmente para ajustar estos parámetros para el Ferroceno y se tienen algunos resultados preliminares.

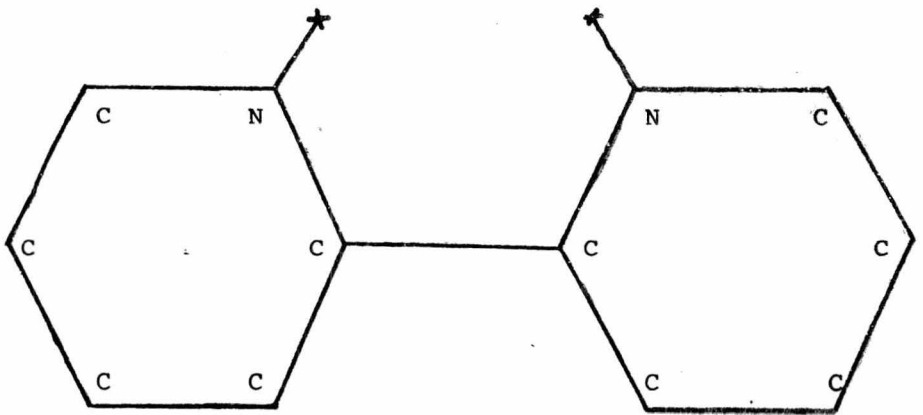
En la Tabla 1, se presentan los valores de  $k_{3d}$ ,  $k_{4s}$  y  $k_{4p}$  obtenidos por Sundbom y colaboradores y los obtenidos preliminarmente para el Ferroceno.

FIGURA 1

Tipos de Ligandos para los cuales se había Determinado  $k_{\mu}$



GMI ( Glioxal - bis - N - Metilamina ).



BIPYRIDIL.



TABLA 1.

PARAMETROS

	Sundbom {3}	Primeros resultados Ferroceno
$k_{3d}$	3.26	2.80
$k_{4s}$	1.0	1.3
$k_{4p}$	1.0	1.3

---

$I_{C(\pi)}$	- 0.410148 au
$I_{3d}$	- 0.4954 au
$I_{4s}$	- 0.2997 au
$I_{4p}$	- 0.1475 au

Los valores de  $I_{\mu}$  e  $I_{\nu}$  son independientes de la carga.

## 2.5 DETALLES DEL CALCULO.

Se estudiaron las dos conformaciones posibles del Ferroceno, la eclipsada ( $D_{5h}$ ) que es como se encuentra en fase gaseosa {24} y la alterna ( $D_{5d}$ ) que es la reportada para la estructura cristalina {25}.

Los anillos se supusieron pentágonos regulares y los planos de éstos paralelos entre sí.

Las distancias interatómicas que se adoptaron fueron las siguientes {24}:

Fe - C	2.106 Å
C - C	1.43 Å

( ver figura 2 ).

Las integrales de sobreposición se calcularon a partir de funciones de Slater.

Se usó la computadora Burroughs B - 6 700 del CIMAS de la UNAM.

El conjunto de funciones base consistió de diez orbitales  $\pi$  de los anillos y un orbital 4s, tres orbitales 4p y cinco orbitales 3d del átomo de Hierro.

Los estados excitados se calcularon mezclando 80 configuraciones monoexcitadas, que corresponden al máximo que puede manejar el programa utilizado. Esto hizo que la excitaciones del nivel mas bajo ocupado ( $1a_{1g}$ ) fueran excluidas.

Se utilizó el programa SCF - OPZDO escrito  
por B. Roos y M. Sundbom.

FIGURA 2

F E R R O C E N O .



F O R M A A L T E R N A ( D <sub>5d</sub> )



F O R M A E C L I P S A D A ( D <sub>5h</sub> ).

DISTANCIA C - C            1.43 Å

DISTANCIA C - Fe        2.106 Å

### 3 RESULTADOS E INTERPRETACION.

Se han publicado numerosos estudios teóricos de la molécula de Ferroceno dentro del método de Orbitales Moleculares, los cuales tienen diversos grados de sofisticación. Una revisión de éstos, paralelamente con los estudios experimentales, se puede encontrar en los artículos de Rosenblum {26}, Brown {27} y Ballhausen y Gray {28}.

De los estudios antes mencionados surge una controversia para la asignación del primer potencial de ionización. Recientemente, Coutiere y colaboradores {22} y Almlöf y colaboradores {23} han publicado cálculos SCF - LCAO Ab Initio tratando este problema. En ambos trabajos se concluye que el orden es  $IP(e_{2g}) < IP(a_{1g})$  y que no se cumple el Teorema de Koopmans en este caso. La anterior asignación concuerda con la interpretación del espectro electrónico del Ferroceno dada por Rabalais y colaboradores {29} y por Evans y colaboradores {30}. Sin embargo, Rösch y Johnson {31} obtienen el orden inverso en un cálculo SCF -  $X\alpha$  - SW. En la literatura varía mucho la interpretación del espectro de absorción del Ferroceno, lo que hace que la estructura electrónica del estado basal no se haya decidido definitivamente.

### 3.1 POTENCIALES DE IONIZACION.

En la Tabla 2 se presentan las energías de los orbitales calculadas con los valores de  $k_{\mu}$  utilizados por M. Sundbom y en la Tabla 3 los contenidos al variar estos valores de  $k_{\mu}$ . En ambas tablas se comparan los resultados con los potenciales de ionización obtenidos experimentalmente {29, 30}.

Como se menciona anteriormente, se calcularon las dos conformaciones posibles del Ferroceno y se vió que se obtenían los mismos resultados para ambas, tanto para el estado basal como para los estados excitados. Esta degeneración no es un efecto de la aproximación usada, ya que Almlöf y colaboradores {23} calcularon que la barrera de rotación interna entre las dos conformaciones es de 0.3 Kcal/mole, favoreciendo a la conformación alterna ( $D_{5d}$ ); y los potenciales de ionización calculados coinciden para las dos formas. La barrera calculada es muy pequeña como para tener algún significado y es consistente con la observada experimentalmente para el Ferroceno en fase vapor que es de 1.1 Kcal/mole {24}.

Debido a que en todos los estudios teóricos previos del Ferroceno se supuso la conformación alterna, la discusión de los resultados se basará en la notación del grupo  $D_{5d}$ . En la Tabla 4 se muestra la equivalencia entre las representaciones irreducibles de los grupos  $D_{5d}$  y  $D_{5h}$ .

TABLA 2.

Energías de los Orbitales del Ferroceno Calculadas con los Parámetros  $k_{ij}$  utilizados por Sundbom y Colaboradores.

ORBITAL MOLECULAR	SIMETRIA	$\epsilon_i$ CALCULADA (eV)	POTENCIAL DE IONIZACION EXPERIMENTAL (eV)
1	$a_{1g}$ (L)*	- 14.62	13.6 {30}
2	$a_{2u}$ (L+4p)	- 10.86	12.2 {30}
3 , 4	$e_{1g}$ (L+3d)	- 10.29	8.72 {30}
5 , 6	$e_{1u}$ (L+4p)	- 8.75	9.38 {30}
7	$a_{1g}$ (3d)	- 8.09	7.23 {30}
8 , 9	$e_{2g}$ (3d)	- 7.30	6.858 (v)**{29} 6.72 (a)***{29}
10	$a_{1g}$ (L+4s)	3.42	
11	$a_{2u}$ (4p)	3.97	
12 , 13	$e_{2u}$ (L)	4.59	
14 , 15	$e_{1u}$ (L+4p)	5.46	
16 , 17	$e_{2g}$ (L)	5.72	
18 , 19	$e_{1g}$ (3d)	5.92	

\* Ligando      \*\* vertical      \*\*\* adiabático

Configuración:  $(a_{1g})^2 (a_{2u})^2 (e_{1g})^4 (e_{1u})^4 (a_{1g})^2 (e_{2g})^4$

TABLA 3.

Energías de los Orbitales del Ferroceno con

$k_{3d} = 2.8, k_{4s} = 1.3$  y  $k_{4p} = 1.3.$

ORBITAL MOLECULAR	SIMETRIA	$\epsilon_i$ CALCULADA (eV)	POTENCIAL DE IONIZACION EXPERIMENTAL (eV)
1	$a_{1g}$ (L+4s)	- 15.91	13.6 {30}
2	$a_{2u}$ (L+4p)	- 11.22	12.2 {30}
3 , 4	$e_{1u}$ (L+4p)	- 9.615	9.38 {30}
5 , 6	$e_{1g}$ (L+3d)	- 9.325	8.72 {30}
7	$a_{1g}$ (3d)	- 7.98	7.23 {30}
8 , 9	$e_{2g}$ (3d)	- 6.88	6.858 (v)** {29} 6.72 (a)*** {29}
10	$a_{2u}$ (4p)	4.63	
11 , 12	$e_{2u}$ (L)	4.75	
13	$a_{1g}$ (L+4s)	4.91	
14 , 15	$e_{2g}$ (L+3d)	5.66	
16 , 17	$e_{1g}$ (3d)	5.80	
18 , 19	$e_{1u}$ (4p)	6.57	

\* Ligando

\*\* vertical

\*\*\* adiabático

Configuración:  $(a_{1g})^2 (a_{2u})^2 (e_{1u})^4 (e_{1g})^4 (a_{1g})^2 (e_{2g})^4$



TABLA 4.

Equivalencia entre las Representaciones Irreducibles de  
los grupos  $D_{5d}$  y  $D_{5h}$ .

<u><math>D_{5h}</math></u>	<u><math>D_{5d}</math></u>
$a_1'$	$a_{1g}$
$e_2'$	$e_{2g}$
$e_1''$	$e_{1g}$
$e_1'$	$e_{1u}$
$e_2''$	$e_{2u}$
$a_2''$	$a_{2u}$

En los dos cálculos Ab Initio antes mencionados {22,23}, se demuestra que el Teorema de Koopmans {32} no es aplicable a la molécula de Ferroceno y especialmente en el de Coutiere {22} se discuten las razones de la no validez del teorema en este caso; sin embargo en el presente cálculo la aplicabilidad de éste es directa. La explicación que se puede dar es que una parametrización semiempírica como es la del método PEEL, nos conduce necesariamente a la aplicabilidad del Teorema de Koopmans.

Si se observan las Tablas 2 y 3, se nota que el orden para los orbitales mas altos ocupados es  $a_{1g} < e_{2g}$ , esto coincide con los resultados para el espectro de fotoionización {30} y con los resultados Ab Initio antes mencionados {22,23}; pero está en desacuerdo con el cálculo SCF - X $\alpha$  - SW de Rösch y Johnson {31}.

El valor de 6.88 eV en la Tabla 3 y el de 7.30 eV en la Tabla 2 para el primer potencial de ionización concuerdan razonablemente con el obtenido experimentalmente {29} que es de 6.858 eV. Lo mismo sucede con el segundo potencial de ionización ( 8.09 eV en la Tabla 2 y 7.98 eV en la Tabla 3; experimental: 7.23 eV ). Estos dos potenciales de ionización corresponden a la ionización de electrones de tipo d del átomo de Hierro. Además, estos resultados concuerdan con los estudios ESR {33,34,35} y con los estudios de Susceptibilidad Magnética {36,37}, que indican que el estado basal del ión Ferroceno es un estado  $^2E_{2g}$ .

Se pudo observar también que los dos orbitales mas altos ocupados, el  $1e_{2g}$  y el  $2a_{1g}$ , se localizan esencialmente en el átomo de Hierro y para el  $1e_{2g}$  el coeficiente del orbital atómico 3d del Hierro es 0.95 ( $k_d=2.8$  y  $k_s=k_p=1.3$ ); Prins {35} estimó a partir del espectro ESR un valor de 0.91. Con estos mismos parámetros  $k_\mu$  se observa que los orbitales moleculares  $1e_{1u}$  y  $1e_{1g}$  son orbitales  $\pi$  del ligando, estabilizados con 25% de orbitales 4p del Hierro en el caso de  $1e_{1u}$  y 25% de orbitales 3d para el caso del  $1e_{1g}$ , otra vez de acuerdo con los estudios ESR {35}. Esto es en la región alrededor de los 9 eV en el espectro de fotoionización {30} y corresponde a la ionización de electrones  $\pi$  de los ligandos. Los orbitales  $1a_{2u}$  y  $1a_{1g}$  son principalmente ligandos y con un fuerte caracter enlazante.

Existe una controversia en cuanto al orden de los orbitales  $1e_{1u}$  y  $1e_{1g}$ , en nuestro caso, para los valores de  $k_\mu$  dados por M. Sundbom obtenemos el orden:  $e_{1u} < e_{1g}$  que está de acuerdo con el dado por Coutiere y colaboradores en su cálculo Ab Initio {22}; y para  $k_d=2.8$  y  $k_s=k_p=1.3$  obtenemos:  $e_{1g} < e_{1u}$  que coincide con el obtenido por Almlöf y colaboradores {23} también con un cálculo Ab Initio. Experimentalmente, Rabalais {29} y Begun {38} dan el orden  $e_{1g} < e_{1u}$ , en tanto que Evans {30} y Sohn {36} dan el orden inverso.

### 3.2 TRANSICIONES ELECTRONICAS.

Como se sabe, el método de Interacción de Configuraciones ( CI ), permite una descripción de las Transiciones Electrónicas. Se sabe además que los estados excitados de compuestos orgánicos con metales de transición se dividen usualmente en tres tipos: transiciones  $d - d$  que involucran sólo electrones del metal, transiciones de Transferencia de Carga ( CT ) y transiciones  $\pi - \pi^*$  ( L ) para los ligandos. Nuestros cálculos muestran que sólo es posible clasificar algunos estados excitados como  $d - d$ ,  $\pi - \pi^*$  ( L ) ó CT puros. Esto se ha encontrado también en otros cálculos con complejos orgánicos {39}

Como se ha dicho anteriormente, debido a dificultades de cómputo, sólo se tomaron en cuenta 80 configuraciones, que fueron del tipo singulete - singulete y monoexcitadas. Esto hizo que las transiciones de electrones del orbital más profundo  $1a_{1g}$  a todos los orbitales virtuales se omitieran.

Se analizarán primero los resultados obtenidos con los  $k_{\mu}$  reportados por M. Sundbom ( Tabla 5 ) y después los obtenidos para  $k_d = 2.8$  y  $k_p = k_s = 1.0$  ( Tabla 6 ).

En ambas tablas se muestran las transiciones electrónicas que están por debajo de los 60 kK.

TABLA 5.

Transiciones Electrónicas mas Bajas Singulete - Singulete  
en Ferroceno. (  $\nu \rightarrow \{ kK \}$  ). Con  $k_d = 3.26$  y  $k_s = k_p = 1.0$

TIPO	SIMETRIA	CALCULADA		EXPERIMENTAL		REFERENCIA
		$\nu$	f	$\nu_{max}$	f	
(d-4s)+CT	$1^1E_{2g}$	23.1	0.0			
(d-d)+CT	$2^1E_{2g}$	27.6	0.0	21.8*		
(d-d)+CT	$1^1E_{1g}$	27.7	0.0	22.7	0.0022	{36,40,41, 42,43}
(d-d)+CT	$2^1E_{1g}$	28.1	0.0	24.0*		
CT	$1^1A_{1g}$	29.1	0.0			
(d-4p)	$1^1E_{2u}$	33.8	0.0	30.7	0.0008	{40,41,42 43}
				30.8	0.00075	{36}
(d-4p)	$1^1A_{2u}$	42.9	0.0	38.0s**		{42}
				38.5s		{43}
CT	$1^1A_{1u}$	45.6	0.0	41.7s		{36}
CT	$1^1E_{1u}$	46.1	0.024	43.5s		{43}
				44.4s		{40}
(d-4p)	$2^1E_{1u}$	47.8	0.008			
(d-4p)	$2^1E_{2u}$	47.9	0.0			
CT+(d-d)	$1^1A_{2g}$	48.0	0.0			
CT	$2^1A_{2u}$	48.1	0.132			

TABLA 5 ( Continuación ).

TIPO	SIMETRIA	CALCULADA		EXPERIMENTAL		REFERENCIA
		$\nu$	$f$	$\nu_{\max}$	$f$	
CT	$3^1E_{1g}$	49.2	0.0			
CT	$3^1E_{2u}$	51.1	0.0			
CT	$3^1E_{1u}$	53.8	0.025			
CT	$3^1E_{2g}$	55.2	0.0			
CT	$4^1E_{1g}$	56.0	0.0	→49.4		{43}
L	$4^1E_{1u}$	56.4	0.032			
CT	$2^1A_{1g}$	56.8	0.0			
CT+L	$5^1E_{1g}$	59.0	0.0			

\* Desdoblamiento de la banda alrededor de 22.7 kK

\*\* Hombro.

Experimentalmente, el Ferroceno muestra dos bandas de baja intensidad en el visible ( 22.7 kK y 30.8 kK ) que han sido descritas anteriormente como transiciones d - d. Usando Teoría del Campo Cristalino se deduce que deben existir tres transiciones del tipo d - d y Stephenson y Winterrowd {44} tomando el espectro de Ferroceno a baja temperatura ( 77°K ) han demostrado que el sistema del Ferroceno a 22.7 kK consiste de dos bandas que se localizan mas ó menos en 21.8 kK y 24.0 kK.

Para este primer caso, ( ver Tabla 5 ) estas transiciones observadas se asignaron a los estados  $2^1E_{2g}$  y  $1^1E_{1g}$  que son degenerados y que tienen caracter d - d y que corresponderían a la experimental de 21.8 kK; la situada en 24.0 kK, se asignó al estado  $2^1E_{1g}$  ( calculada 28.1 kK ). Ambas transiciones presentan un caracter CT no muy fuerte. La transferencia de electrones en el caso del nivel degenerado es de 0.21 y en el caso del estado  $2^1E_{1g}$  es de 0.33. Experimentalmente estas bandas sufren un corrimiento muy marcado si se reduce la temperatura; por lo que definitivamente se puede decir que son transiciones entre niveles localizados en el átomo de Hierro y no se afectan con substituciones en el anillo; por lo tanto se les asigna como transiciones prohibidas d - d localizadas en el átomo de Hierro.

La banda de 30.8 kK se asigna a la calculada de 33.8 kK (  $1^1E_{2u}$  ), en los cálculos se muestra que aunque es transición entre niveles localizados en el átomo

de Fierro, no es propiamente  $d - d$  sino  $d - 4p$ .

Se observa experimentalmente un hombro alrededor de 38 kK y se predice con el cálculo una transición débil  $1^1A_{2u}$  también del tipo  $d - 4p$ .

Para el hombro reportado en 41.7 kK ( CT ), los cálculos dan un estado  $1^1A_{1u}$  y 45.6 kK con una transferencia de electrones de 0.88.

Se observa otro pico de una intensidad un poco mayor en la región de 44 kK, el calculado es de 46.1 y es un estado  $1^1E_{1u}$  y de tipo CT con una transferencia de 0.85 de electrón del metal a los ligandos.

Las observaciones indican que la banda alrededor de 50 kK es del tipo  $\pi - \pi^*$  con algo de carácter CT y que además es bastante fuerte; por lo que en los cálculos se asigna a los estados  $4^1E_{1g}$  y  $4^1E_{1u}$  que presentan estas características.

Por último hay que hacer notar que en el cálculo de transiciones singulete - singulete aparece una transición prohibida en la región de 23.1 kK. Experimentalmente, la transición singulete - triplete aparece en 18.9 kK. Esta primera banda puede ser consecuencia del método de cálculo usado, pues no se ha observado experimentalmente.

Para  $k_d = 2.8$  y  $k_s = k_p = 1.3$ , se presentan los resultados en la Tabla 6.

Para este caso no aparece la primera banda mencionada líneas arriba y el desdoblamiento de la banda al-



TABLA 6.

Transiciones Electrónicas mas Bajas Singlete - Singlete  
en Ferroceno. (  $\nu \rightarrow \{ kK \}$  ) con  $k_d = 2.8$  y  $k_p = k_s = 1.3$

TIPO	SIMETRIA	CALCULADA		EXPERIMENTAL		REFERENCIA
		$\nu$	f	$\nu_{max}$	f	
(d-d)+CT	$1^1E_{2g}$	20.9	0.0	21.8*	0.0022	{36,40,41,
(d-d)+CT	$1^1E_{1g}$	20.9	0.0	24.0*		
(d-d)+CT	$2^1E_{1g}$	22.7	0.0	30.7	0.0008	{40,41,42
				30.8	0.00075	43}
3d-4s	$2^1E_{2g}$	33.0	0.0			
3d-4p	$1^1E_{2u}$	35.8	0.0			
3d-4s	$1^1A_{1g}$	40.6	0.0	38.0s**		{42}
				38.5s		{43}
CT	$1^1A_{1u}$	43.2	0.0			
CT	$1^1E_{1u}$	43.7	0.028	43.5s		{43}
				44.4s		{40}
CT	$1^1A_{2g}$	44.9	0.0			
CT	$1^1A_{2u}$	45.8	0.139			
CT	$3^1E_{1g}$	46.0	0.0			
(d-4p)+CT	$2^1A_{2u}$	46.0	0.015			
CT	$2^1E_{2u}$	51.2	0.0			
CT	$2^1A_{1g}$	51.9	0.0			

TABLA 6 ( Continuación ).

TIPO	SIMETRIA	CALCULADA		EXPERIMENTAL		REFERENCIA
		$\nu$	f	$\nu_{\max}$	f	
(d-4p)+CT	$3^1E_{2u}$	53.4	0.0			
(d-4p)+CT	$2^1E_{1u}$	53.5	0.004	49.4		{43}
CT	$3^1E_{2g}$	54.3	0.0			

\* Desdoblamiento de la banda alrededor de 22.7 kK.

\*\* Hombro.

rededor de 22.7 kK se asignó a los estados  $1^1E_{2g}$  para el desdoblamiento en 21.8 kK y  $1^1E_{1g}$  para el de 24.0 kK, en este caso, los valores calculados son degenerados ( 20.9 kK ), lo cual se debe a que no se pudo lograr el desdoblamiento con los parámetros utilizados.

La banda de 30.8 kK se asignó a la transición calculada de 22.7 kK que corresponde a un estado  $2^1E_{1g}$ .

Para el hombro reportado experimentalmente en 44.4 kK, se asignó la transición calculada de 43.7 kK (  $1^1E_{1u}$  ).

Por último, para la banda de 50 kK se asignó el estado  $2^1E_{1u}$  que corresponde a un valor calculado de 53.5 kK.

#### 4 CONCLUSIONES.

Se puede ver que el método SCF-MO-PEEL es capaz de dar resultados adecuados para diferentes propiedades de moléculas organometálicas y que ha funcionado bastante bien para el cálculo de la molécula de Ferroceno.

Se puede apreciar además, que los resultados son satisfactorios aún usando parámetros determinados para moléculas muy distintas y que mejoran bastante modificando adecuadamente  $k_{\mu}$ . Es de pensarse que posiblemente también varíen satisfactoriamente variando la carga sobre el átomo de Hierro y el número de electrones en éste, basándose en análisis de población mas recientes.

Como último punto, el tiempo total de cálculo, incluyendo Interacción de Configuraciones y determinación de la Matriz de Densidad para estados excitados, fué de alrededor de 25 minutos en una máquina Burroughs B-6700; mientras que el tiempo para un cálculo Ab Initio (dato proporcionado por el Dr. Ulf Wahlgren) en el IBM Research Center de San José, California es de alrededor de 3 horas; por lo que se piensa que para sistemas grandes, y tomando en cuenta que no siempre es posible tener facilidades de cálculo que permitan llegar al nivel Ab - Initio, es conveniente seguir tratando de mejorar los métodos semiempíricos como el utilizado en este trabajo.

A REFERENCIAS.

- 1.- T. I. Kealy y P. L. Pauson, Nature 168, 1039 ( 1951 );  
S. A. Miller, J. A. Tebboth y J. F. Tremaine, J.  
Chem. Soc. ( London ), 1952, 632; citados por H. A.  
Staab, " Einführung in die theoretische organische  
Chemie ", Verlag Chemie, Weinheim / Bergstr., 1959,  
p. 441.
- 2.- B. Roos; Acta Chem. Scand. 20, 1673 ( 1966 ).
- 3.- R. Pariser y R. G. Parr, J. Chem. Phys. 21, 466  
( 1953 ).
- 4.- R. Pariser y R. G. Parr, J. Chem. Phys. 21, 767  
( 1953 ).
- 5.- J. A. Pople, Trans. Faraday Soc. 49, 1375 ( 1953 ).
- 6.- J. Blomquist, B. Nordén y M. Sundbom, Theoret. Chim.  
Acta ( Berl. ) 28, 313 ( 1973 ).
- 7.- F. Hund, Z. Physik 51, 759 ( 1928 ); 73, 1 ( 1931 );  
R. S. Mulliken, Phys. Rev. 32, 186 ( 1928 ); 32, 761  
( 1928 ); 41, 49 ( 1932 ); citados por C. C. J. Roo-  
thaan, Rev. Mod. Phys. 23, 69 ( 1951 ).
- 8.- M. Göppert-Mayer y A. L. Sklar, J. Chem. Phys. 6,  
645 ( 1938 ).
- 9.- C. C. J. Roothaan, Rev. Mod. Phys. 23, 69 ( 1951 ).
- 10.- J. N. Murrell y A. J. Harget, " Semi-empirical Self  
Consistent Field - Molecular Orbitals Theory of Mo-  
lecules ", Wiley - Interscience, London, 1972.
- 11.- K. Ohno, Theoret. Chim. Acta 2, 219 ( 1964 ); G.

- Klopman, J. Amer. Chem. Soc. 86, 4550 ( 1964 ).
- 12.- N. Mataga y K. Nishimoto, Z. Physik Chem. ( Frankfurt ) 12, 335; 13, 140 ( 1957 ).
- 13.- R. Pariser, J. Chem. Phys. 21, 568 ( 1953 ).
- 14.- R. S. Mulliken, J. chim. phys. 46, 497, 675 ( 1949 ).
- 15.- M. Wolfsberg y L. Helmholtz, J. Chem. Phys, 20, 837 ( 1952 ).
- 16.- C. C. J. Roothaan, Rev. Mod. Phys. 32, 179 ( 1960 ).
- 17.- P. O. Löwdin, Proc. Intern. Conf. Theoret. Phys. Kyoto Tokyo, 1953, 599 ( 1954 ); Svensk Kem. Tidskr. 67, 380 ( 1955 ); Advan. Phys. 5, 111 ( 1956 ).
- 18.- R. Mc Weeny, Proc. Roy. Soc. ( London ) A 227, 288 ( 1955 ); A 237, 355 ( 1956 ).
- 19.- G. Lykos, J. Chem. Phys. 35, 1249 ( 1961 ).
- 20.- I. Fischer-Hjalmars, J. Chem Phys. 42, 1962 ( 1965 ).
- 21.- J. C. Slater, " Quantum Theory of Atomic Structure ", Mc Graw Hill, N. Y., 1960, Vol. I, cap 13; E. U. Condon y G. H. Shortley, " The Theory of Atomic Spectra ", Cambridge University Press, N. Y., 1935, p. 177.
- 22.- M. M. Coutiere, J. Demuyneck y A. Veillard, Theoret. Chim. Acta, 27, 281 ( 1972 ).
- 23.- J. Almlöf, P. S. Bagus y U. Wahlgren, Comunicación personal.
- 24.- R. K. Böhn y A. Haaland, J. Organometal. Chem. 5, 470 ( 1966 ).
- 25.- J. D. Dunitz, L. E. Orgel y A. Rich, Acta Cryst. 9,

- 373 ( 1956 ).
- 26.- M. Rosenblum, " Chemistry of the Coordination Compounds ", Vol. I, editado por A. E. Martell, Van Nostrand Reinhold, 1971, cap. 1.
- 27.- D. A. Brown, Transition Metal Chem. 3, 36 ( 1966 ).
- 28.- C. J. Ballhausen y H. B. Gray en " Chemistry of the Coordination Compounds ", Vol. I, editado por A. E. Martell, Van Nostrand Reinhold, 1971, cap. 1.
- 29.- J. W. Rabalais, L. O. Werme, T. Bergmark, L. Karlsson, M. Hussain y K. Siegbahn; J. Chem. Phys. 57, 1185 ( 1972 ).
- 30.- S. Evans, M. L. H. Green, B. Jewitt, A. F. Orchard y C. F. Pygall, J. Chem. Soc. Faraday Trans., 2, 1847 ( 1972 ).
- 31.- N. Rösch y K. H. Johnson, Chem. Phys. Lett. 24, 179 ( 1974 ).
- 32.- T. Koopmans, Physica 1, 104 ( 1934 ).
- 33.- R. Prins y F. J. Reinders, J. Am. Chem. Soc. 91, 4929 ( 1969 ).
- 34.- A. H. Maki y T. E. Berry, J. Am. Chem. Soc. 87, 4437 ( 1965 ).
- 35.- R. Prins, Molec. Phys. 19, 603 ( 1970 ).
- 36.- Y. S. Sohn, D. N. Hendrickson y H. B. Gray, J. Am. Chem. Soc. 93, 3603 ( 1971 ).
- 37.- D. N. Hendrickson y H. B. Gray, Inorg. Chem. 10, 1559 ( 1971 ).
- 38.- G. H. Begun y R. N. Compton, J. Chem. Phys. 58, 2271 ( 1973 ).

- 39.- B. Roos y M. Sundbom, J. Molec. Spec. 36, 8 ( 1970 ).
- 40.- G. Wilkinson, M. Rosenblum, M. C. Whiting y R. G. Woodward, J. Am. Chem. Soc. 74, 2125 ( 1952 ).
- 41.- L. Kaplan, W. L. Kester y J. J. Katz, J. Am. Chem. Soc. 74, 5531 ( 1952 ).
- 42.- J. C. W. Chien, J. Phys. Chem. 67, 2477 ( 1963 ).
- 43.- D. R. Scott y R. S. Becker, J. Chem. Phys. 35, 516 ( 1961 ).
- 44.- P. R. Stephenson y W. E. Winterrowd, J. Chem. Phys. 52, 3308 ( 1970 ).



B. OTRAS OBRAS CONSULTADAS.

- 1.- M. A. Costas y F. C. Martín, " Adaptación del Programa SCF - LCAO - MO de una Computadora CDC - 3 600 a la Computadora Burroughs B - 6 700 del CSC de la UNAM y Estudio de la Estructura Electrónica del Cloruro y Fluoruro de Fosfonitrilo ", Tesis de Licenciatura, UNAM, México, 1975.
- 2.- H. Susuki, " Electronic Absorption Spectra and Geometry of Organic Molecules ", Academic Press, N. Y., 1967.
- 3.- Pople y Beveridge, " Aproximate Molecular Orbital Theory ", Mc Graw Hill, N. Y., 1970.
- 4.- R. G. Parr, " Quantum Theory of Molecular Atomic Structure ", W. A. Benjamin, N. Y., 1964.
- 5.- G. del Conde, " Ab Initio Calculations on Small Molecules ", Tesis Doctoral, University of Birmingham, England, 1974.

C RESUMEN DE LA NOTACION USADA.

$\Psi$	Función de onda completa.
$\psi$	Orbital molecular.
$\phi$	Orbital atómico.
$\alpha, \beta$	Funciones de spín.
$\mu, \nu$	
$\sigma, \rho$	Subíndices para orbitales atómicos.
$i, j$	
$k, \ell$	Subíndices para orbitales moleculares.
$c, \chi$	Coefficientes de expansión.
$P_{\mu\nu}$	Orden de unión.
F	Operador de campo autoconsistente.
H	Operador hamiltoniano
$H^{\text{core}},$	
$H^{\text{C}}$	Hamiltoniano de core.
$\int \dots dv$	Integral sobre coordenadas espaciales.
$S_{\mu\nu}$	Integral de sobreposición.
V	Operador de energía potencial.
T	Operador de energía cinética.
$\delta_{\mu\nu}$	Delta de Kröonecker ( 0 si $\mu \neq \nu$ y 1 si $\mu = \nu$ ).
e	Carga del electrón.
$r, R$	Distancia.
$\epsilon, E$	Energía.
A, M, N	Indices para átomos.
Z	Número atómico.
Y	Integral de repulsión.

$\beta_{\mu\nu}$	Integral de resonancia.
I , IP	Potencial de ionización.
AE	Afinidad electrónica.
$\epsilon_{\mu}$	Interacción entre un electrón del metal y el core del mismo.
$\eta$ , $n$ , N	Número de electrones.
$\Delta\alpha_{\mu}$	Penetración entre un orbital del metal y un átomo neutro.
$\alpha_{\mu}$	Integral de core.
L	Ligando.
CT	Transferencia de carga.
$\nu$	Frecuencia.
f	Fuerza del oscilador.

D INDICE DE TABLAS Y FIGURAS.

	Pag.
Tabla 1. Parámetros $k_{\mu}$ .	24
Tabla 2. Energías de los Orbitales del Ferroceno Calculadas con los Parámetros $k_{\mu}$ utilizados por M. Sundbom y Colaboradores.	30
Tabla 3. Energías de los Orbitales del Ferroceno con $k_{3d} = 2.8$ , $k_{4s} = 1.3$ y $k_{4p} = 1.3$ .	31
Tabla 4. Equivalencia entre las Representaciones Irreducibles de los grupos $D_{5d}$ y $D_{5h}$ .	32
Tabla 5. Transiciones Electrónicas más Bajas Singulete - Singulete en Ferroceno. Con $k_{\mu}$ reportados por M. Sundbom y Colaboradores.	36
Tabla 6. Transiciones Electrónicas más Bajas Singulete - Singulete en Ferroceno con $k_{3d} = 2.8$ y $k_s = k_p = 1.3$ .	40
Figura 1. Tipos de Ligandos para los cuales se Había Determinado $k_{\mu}$ .	23
Figura 2. Ferroceno ( Geometría ).	27