

UNIVERSITAT DE VALENCIA

DEPARTAMENT DE QUIMICA FISICA

**ANALISIS METODOLOGICO
DE LA
INTERACCION METAL-MOLECULA**

MEMORIA

que, para optar al grado de
Doctor en ciencias Químicas,

presenta

Inmaculada García Cuesta

Burjassot, mayo de 1992



UMI Number: U603137

All rights reserved

INFORMATION TO ALL USERS

The quality of this reproduction is dependent upon the quality of the copy submitted.

In the unlikely event that the author did not send a complete manuscript and there are missing pages, these will be noted. Also, if material had to be removed, a note will indicate the deletion.



UMI U603137

Published by ProQuest LLC 2014. Copyright in the Dissertation held by the Author.
Microform Edition © ProQuest LLC.

All rights reserved. This work is protected against
unauthorized copying under Title 17, United States Code.



ProQuest LLC
789 East Eisenhower Parkway
P.O. Box 1346
Ann Arbor, MI 48106-1346

UNIVERSITAT DE VALÈNCIA
BIBLIOTECA CIÈNCIES

Nº Registre 1.631

DATA 8-7-92

SIGNATURA T.D. 458

BIBLIOTECA

Nº LIBIS: Ri. 1866711

30 cms.

D. Ignacio José Nebot Gil, Catedráticos de Química Física del Departament de Química Física de la Universitat de València y Dña. Manuela María Merchán Bonete, Profesora Titular de Química Física del Departament de Química Física de la Universitat de València,

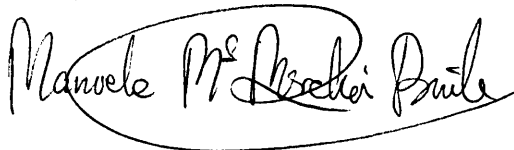
CERTIFICAN:

Que la memoria presentada por la licenciada Inmaculada García Cuesta, bajo el título "Análisis metodológico de la interacción metal molécula", ha sido realizada bajo su dirección y corresponde a la Tesis Doctoral de dicha licenciada, autorizando mediante este escrito la presentación de la misma.

En Burjassot, a 4 de mayo de 1992.



I. Nebot Gil



M. Merchán Bonete

A Alfredo
A mis padres

PROLOGO

La tesis que ahora presentamos ha tenido un largo período de gestación. Aunque el estudio de los sistemas que en ella se incluyen comenzó realmente en 1988, éste no hubiera sido posibles sin la experiencia y el trabajo previos de un grupo de personas del Departament de Química Física de la Universitat de València que iniciaron el estudio sobre el enlace metal-ligando en catálisis, a raíz del cual se originó el denominado grupo metal-ligando.

Los estudios sobre el enlace metal ligando surgieron como consecuencia de las investigaciones que un reducido número de personas, dirigidas por los profesores F. Tomás e I.Nebot, llevaban a cabo en este Departamento sobre el mecanismo de oxidación parcial catalítica del propeno. Hacia 1981 la colaboración del Dr. Ignacio Nebot Gil con el grupo de Physique Quantique de l'Université Paul Sabatier de Toulouse, hace asequible para el grupo la cadena de programas denominada CIPSI, que permite el cálculo correlacionado de sistemas con la ventaja del uso de pseudopotenciales ab initio para representar el core atómico.

Las limitaciones que presentaba en aquel momento las máquinas disponibles en la Universitat de València, carentes de memoria virtual, hace, sin embargo, que la última parte de la cadena CIPSI no pueda funcionar hasta 1984, cuando las Dras. Remedios González Luque y Manuela Merchán Bonete realizan el primer cálculo CIPSI de la barrera de rotación del alilo.

Entre tanto, las investigaciones de este grupo -que se había ampliado sensiblemente- estaban bastante centradas en el fenómeno de catálisis, mecanismos de reacción, intermedios e interacciones con la superficie de metal, usando modelos pequeños fáciles de manejar para simular este efecto. La interacción metal-ligando era por esta época un extenso campo de investigación de gran interés y susceptible de ser estudiada adecuadamente con los algoritmos disponibles. El trabajo realizado en este área posibilitó la concesión al grupo de un proyecto de la CAICYT a desarrollar en el período 1986-1989, lo que supuso una gran inversión en medios informáticos dotando al Departamento de Química Física de un ordenador VAX 8300 y posteriormente un 3100 y 3200 y, por tanto, de buenas herramientas de trabajo con las que optimizar la investigación.

El crecimiento del grupo metal-ligando trasciende del ámbito del Departamento desarrollándose junto con los grupos de Química Teórica de las Universidades de Tarragona, Barcelona y Paul Sabatier de Toulouse varios

proyectos de cooperación hispano-francesa. Las conclusiones de los estudios realizados por este grupo, en el que ahora me incluyo, y las discusiones colectivas a que han dado lugar, han sentado las bases en el estudio y la interpretación del enlace metal-ligando, experiencia que ha facilitado mucho la realización de mi trabajo.

Por todo ello quiero mostrar en primer lugar mi agradecimiento a todos los miembros de este grupo, especialmente a mis directores D. Ignacio Nebot Gil y Dña. Manuela Merchán Bonete por sus consejos y ayuda tanto en el ámbito profesional como en el personal.

Mi gratitud se hace extensiva a D. Francisco Tomás Vert por los esfuerzos realizados para conseguir para el grupo de Química Cuántica los medios informáticos más sofisticados en todo momento.

Igualmente, quiero expresar mi gratitud a mi Tutor durante la realización del Tercer Ciclo, D. José Sánchez Marín, y a todos los miembros del Departamento de Química Física especialmente a los componentes de la Unidad de Investigación de Química Teórica.

Agradezco al grupo de Physique Quantique de la Université Paul Sabatier y al Departamento de Química Teórica del Kemist Institut de la Århus Universitet la cesión de la cadena de programas CIPSI y SIRIUS respectivamente. Parte de este trabajo se ha realizado con el ordenador IBM 9021/500-2VF del centro de Informática de la Universitat de València y por ello deseo expresar mi gratitud al personal de este centro por la gran ayuda prestada.

El presente trabajo ha estado financiado por los proyectos PS88-0112 de la DGICYT, OP90-0042 de la SEUI, una ayuda de la CCEC de la Generalidad Valenciana, y por, el proyecto conjunto IBM-Universitat de València Nº 35/89 y 4/90 del cual he sido becaria en el período 1/3/89 a 31/7/90.

Por supuesto, no puedo olvidar a mis compañeros de fatigas empezando por los miembros de mi despacho: Luis, Paco T. y Rosendo con los que he compartido desde conciertos de Beethoven hasta la desesperación por las largas colas de trabajos en "batch" y continuando por el resto: Carmen, Raúl, Paco P., Paco M. e Iñaki, a los que quiero expresar mi más sincero agradecimiento por su apoyo y aliento en todo momento.

Finalmente me gustaría agradecer de una manera muy especial a mi familia, empezando por mis padres y hermana y continuando por Alfredo, su estímulo, su comprensión y, sobre todo, su paciencia.

INDICE

1. INTRODUCCION.	1
1.1. Planteamiento del problema.	2
1.2. Consideraciones previas.	6
1.3. Interacciones metal-molécula estudiadas.	8
1.4. Bibliografía.	9
2. METODO DE CALCULO.	11
2.1. Aproximación Hartree-Fock.	13
2.1.1. Parametrización de la función de onda.	13
2.1.2. Optimización de la función de onda SCF.	15
2.2. Cálculo de la correlación electrónica.	17
2.2.1. Métodos variacionales.	19
2.2.1.1. Interacción de Configuraciones.	20
2.2.1.2. Función de onda MCSCF.	22
2.2.2. Métodos perturbacionales o de variaciones-perturbaciones.	28
2.2.2.1. Algoritmo CIPSI.	28
2.2.2.1.1. Métodos PAO y HAO.	36
2.2.2.2. Métodos MRCI.	39
2.2.2.2.1. Aproximación MRCI-PS.	40
2.2.2.3. Método DCCI.	42

2.2.2.3.1. Tratamiento de la correlación diferencial en sistemas débilmente enlazados.	44
2.2.2.3.2. Aproximación a la energía de interacción experimental.	48
2.3. Bibliografía.	51
3. INTERACCIONES DEBILES.	55
3.1. Antecedentes históricos.	56
3.2. Sistema PdC ₂ H ₂ .	63
3.2.1. Cálculo de la energía de interacción.	67
3.3.2. Cálculo de la energía de interacción semiempírica.	75
3.3. Sistema PdC ₂ H ₄ .	79
3.3.1. Cálculo de la energía de interacción.	80
3.3.2. Cálculo de la energía de interacción semiempírica.	88
3.4. Bibliografía.	91
4. INTERACCIONES FUERTES I.	95
4.1. Antecedentes históricos.	96
4.2. Sistema LiF.	102
4.3. Sistema MgO.	107
4.3.1. Tratamiento CASSCF.	108
4.3.2. Tratamiento MRCI-PS.	115
4.3.3. Resultados y discusión.	118
4.4. Bibliografía.	126

5. INTERACCIONES FUERTES II.	130
5.1. Consideraciones previas.	131
5.2. Estudio de la interacción Cu/CN.	133
5.2.1. Selección del espacio activo CI.	137
5.2.1.1. Estudio CIPSI.	137
5.2.1.2. Estudio DCCI.	143
5.2.1.3. Estudio MRCI-PS.	145
5.2.2. Resultados y discusión.	150
5.3. Bibliografía.	158
6. INTERACCIONES ELECTROSTATICAS.	161
6.1. Consideraciones previas.	162
6.2. Estudio de la interacción Cu(I)/CN.	164
6.3. Bibliografía.	171
7. CONCLUSIONES.	173
8. ANEXO 1	178

INTRODUCCION

La gran capacidad que presentan los metales a la hora de formar enlaces con diferentes grupos funcionales, tales como moléculas orgánicas o inorgánicas, entre ellos mismos formando clusters o en superficies, hace que el estudio de la naturaleza del enlace metal-molécula sea en sí mismo un estudio complejo que prácticamente abarca la totalidad del estudio del enlace químico.

El enlace metal-molécula implica campos tan diversos como la astrofísica y la termoquímica [1], en las que se enmarca el estudio de los óxidos de metales alcalinos y alcalino térreos; la catálisis heterogénea sobre superficies metálicas masivas o dispersas; la química organometálica [2] y su aplicación a la catálisis homogénea [3-4]; la química organometálica de superficies, que incluye el estudio de complejos organometálicos y clusters [3-5]; o más recientemente la elaboración de nuevos materiales, mediante el injerto de polímeros en superficies metálicas, fenómenos todos ellos en los que intervienen mayoritariamente metales de transición [6-10].



1.1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

En la necesidad de comprender e interpretar el enlace químico convergen tanto químicos experimentales como teóricos. Estos últimos se han enfrentado tradicionalmente a numerosas dificultades a la hora de obtener resultados cuantitativamente correctos, ya que es imprescindible la utilización de métodos de cálculo rigurosos con bases atómicas extensas, restringidos habitualmente al estudio de sistemas modelo de reducido tamaño que posibiliten su descripción teórica. Estos sistemas modelo deben incluir los aspectos elementales a partir de los cuales se puedan interpretar a nivel de fundamentos los mecanismos y estructuras moleculares que intervienen en estas reacciones.

El desarrollo de nuevos métodos teóricos altamente sofisticados comienza a hacer posible el estudio riguroso de sistemas de tamaño moderado. Sin embargo en ocasiones, este estudio sólo es posible de modo indirecto. Tal es el caso de numerosas magnitudes de interés químico, como energías de reacción, energías de transición espectroscópica, energías de activación o energías de disociación, las cuales se evalúan como diferencia entre las energías absolutas de dos situaciones moleculares diferentes, es decir, entre dos puntos distintos pertenecientes a la misma hipersuperficie de energía potencial, o a hipersuperficies de energía diferentes. Por otro lado, el valor de la propiedad que se desea medir es con frecuencia varios órdenes de magnitud más pequeño que las energías a partir de las cuales se calcula, hasta el punto que podríamos afirmar que, desde una perspectiva energética, un enlace químico, en la mayoría de las moléculas, no es sino una pequeña perturbación en el sistema formado por los átomos que las constituyen.

De esta forma, únicamente se puede tener la seguridad de que el cálculo de propiedades obtenidas como diferencia de energías es exacto, en el caso de cálculos exactos, ya que, es muy frecuente que el error implícito en el método de cálculo, debido a las aproximaciones introducidas, sea del mismo orden que la magnitud buscada. En este sentido, la mejor de las soluciones posibles, es decir, la utilización de conjuntos de base extensos y la resolución exacta dentro de la base mediante Interacción de Configuraciones Completa, FCI [11-14], está lejos de ser factible, aun en sistemas que pueden implicar 20 ó 30 electrones. Los recursos de CPU y memoria necesarios para su realización, así como los problemas de tipo numérico derivados del número extraordinariamente elevado de operaciones que es preciso llevar a cabo, hace estos cálculos prohibitivos, siendo por tanto sólo posible

el estudio, a este nivel de cálculo, de sistemas cuyo número total de electrones es muy pequeño [15]. Estos cálculos FCI de sistemas modelo [16-22] nos permiten, sin embargo, disponer de auténticos bancos de prueba con los que evaluar la calidad de otros métodos aproximados.

Cuando las soluciones FCI no son posibles debido al tamaño del sistema, se hace necesario utilizar métodos aproximados, en los que la principal dificultad consiste en garantizar que el método proporciona resultados de calidad uniforme en las diferentes situaciones que se desea comparar y, paralelamente, que incluye los efectos más importantes que afectan a esa magnitud.

Lógicamente, en la mayoría de los casos, la adecuada caracterización de un enlace químico implica la inclusión de los efectos de la correlación electrónica, ya que, como es sabido, el modelo Hartree-Fock es una aproximación válida para la mayoría de las moléculas en torno a la geometría de equilibrio en el estado fundamental, pero, en general, no puede ser usada como modelo cualitativamente correcto para superficies de energía. La correlación electrónica regula las fluctuaciones de la distribución electrónica y por tanto representa un papel extremadamente importante en la energía de los sistemas atómicos y moleculares. La precisión y fiabilidad de los cálculos moleculares, al igual que la comprensión de las propiedades físicas específicas, requiere la obtención de funciones altamente correlacionadas y, por tanto, una descripción monodeterminantal no debe constituir un fin por sí misma, sino más bien un punto de partida para el desarrollo de formulaciones más exactas.

Ante la imposibilidad de evaluar totalmente la energía de correlación electrónica para la mayoría de los sistemas, resulta interesante el análisis de sus diferentes efectos y su papel en determinados procesos químicos.

Un caso particularmente importante lo constituyen los procesos de ruptura de enlaces covalentes, bien sea en un proceso de disociación, o a lo largo de una reacción química en la formación del intermedio de reacción. Este tipo de procesos implica una fuerte mezcla configuracional, producto de la separación de los dos electrones de un par, y, por ello, su tratamiento requiere una adecuada descripción de la correlación electrónica fundamentalmente asociada a la capa de valencia. Del mismo modo, en aquellos sistemas en los que los orbitales virtuales presentan energías muy bajas se dan este tipo de mezclas, y, en todos ellos los efectos de correlación de valencia son muy importantes. El ejemplo típico de esta situación lo constituye el átomo de berilio, en el que la correlación angular supone cerca del 95% de la energía de correlación de la capa de valencia [23].

La validez del modelo de independencia de pares electrónicos hace posible estimar los diferentes efectos de correlación en algunos sistemas, mediante el análisis de los números de ocupación de los orbitales naturales. Sin embargo un tratamiento de la capa de valencia únicamente no es suficiente en muchos casos, como, por ejemplo, en los compuestos de metales de transición. Así, un cálculo completo de valencia en la molécula de Cr_2 , incluyendo como activos los orbitales 3d y 4s, falla en la descripción de la naturaleza del enlace[24]. El principal inconveniente reside en los importantes efectos de correlación dinámica inherentes a la capa 3d. La omisión de estos efectos conduce en algunos casos a descripciones de enlaces químicos cualitativamente incorrectas.

Los compuestos conteniendo metales de transición han constituido durante mucho tiempo, y aún hoy día, uno de los mayores retos desde un punto de vista químico cuántico. Su dificultad radica, por un lado, en que los primeros estados excitados, con diferente número de electrones d, están muy próximos al estado fundamental. Un ejemplo típico de este hecho lo constituye el átomo de Ni, donde el estado fundamental 3F de configuración d^8s^2 y el estado 3D de configuración d^9s^1 , son prácticamente degenerados (0.026 eV); y el siguiente estado más próximo 1S es únicamente 1.72 eV más energético [25]. Los enlaces con estos metales se forman mayoritariamente mediante una mezcla de estos estados y es por tanto muy importante describir las diferencias de energía entre los estados exactamente. Dado que el número de electrones en la capa d varía de un estado a otro, existe una gran diferencia en la correlación electrónica de los distintos estados por lo que esta energía es muy difícil de calcular exactamente siendo necesario el uso de funciones de base de número cuántico angular elevado. Por otro lado, está su capacidad de formar enlaces covalentes, implicando orbitales de diferente distribución espacial, como son los orbitales d y s. Este hecho supone, que por lo menos, uno de estos orbitales tendrá un solapamiento no óptimo al enlazarse con el ligando, y, por tanto, el problema de la disociación incorrecta, para esos sistemas comienza ya a la distancia de equilibrio. Por último, hay que resaltar el hecho de que estos metales poseen un alto número atómico, que hace que los enlaces se formen en presencia de un gran número de electrones. Esta situación, similar a la que sucede por ejemplo en la molécula de flúor [26], requiere un tratamiento adecuado de la correlación electrónica, incluyendo la correlación debida a las capas más internas, mediante el uso de grandes conjuntos de base y un extenso número de configuraciones de referencia.

Un caso particular de este tipo de compuestos lo constituyen los complejos de van der Waals en los que el enlace es debido a las fuerzas de dispersión. Este tipo de sistemas representa un problema totalmente diferente ya que

los efectos de correlación que intervienen en la formación del enlace son los debidos a la correlación intermolecular a largas distancias, cuya evaluación sólo es posible cuando se hace un tratamiento extenso de la correlación. Estos efectos, habitualmente despreciables en la mayoría de los sistemas, dada su pequeña magnitud, son los responsables del enlace en estos complejos, y por este motivo, requieren una mención especial dentro de los compuestos de metales de transición.

Evidentemente, cada sistema químico requiere un tratamiento específico y diferente, dependiendo de sus características, de modo que seleccionar el método más adecuado de entre todos los posibles con los que se puede tratar un problema químico representa aún hoy día un problema extremadamente difícil. De hecho, no es posible, en un caso general, determinar la exactitud con que los distintos métodos predicen energías, distancias de enlace u otras propiedades moleculares. Sin embargo, hay razones para recomendar unos métodos en lugar de otros en determinados casos específicos. Por ejemplo, en aquellas aplicaciones que requieren que la energía sea consistente con el tamaño, como es el caso de sistemas de gran tamaño formados por diferentes unidades, o en interacciones intermoleculares de carácter débil, es recomendable usar métodos como MBPT/MPPT, CC o CASSCF [27]. En las reacciones como las prohibidas por las reglas de Woodward y Hoffman, así como en la mayoría de las rupturas de enlace que requieren dos o más configuraciones esenciales, no deberían usarse métodos basados en una sola configuración, tales como CC convencional o MBPT/MPPT, resultando más adecuados métodos tales como CI o MCSCF. Obviamente, resulta imposible tratar moléculas de gran tamaño, que requieren miles de orbitales atómicos de base, mediante estos métodos, ya que el número de términos a manejar es del orden de N^4 , donde N representa el número de funciones de base. En estos casos, es conveniente usar métodos de funcionales de densidad [27].

Por último la elección de la base de orbitales atómicos constituye otro problema fundamental y debe hacerse muy cuidadosamente, teniendo en cuenta que el cálculo de integrales mono- y bielectrónicas crece como N^4 , y la transformación en la base molecular como N^5 . Evidentemente, es imprescindible el uso de funciones que describan la esencia de los estados a estudiar, como el uso de funciones difusas para la descripción de estados Rydberg o iónicos, y el de funciones de polarización para el estudio de anillos tensionados o el cálculo de polarizabilidades, pero además se ha de tener en cuenta la dependencia con el número de configuraciones.



1.2. CONSIDERACIONES PREVIAS

Puesto que el objetivo fundamental es entender y ser capaces de evaluar la interacción metal-molécula, el enfoque de nuestro trabajo no ha sido tanto el estudio sistemático de numerosas interacciones, como intentar aportar ideas que contribuyan a solucionar el problema de cómo estudiarlas desde un punto de vista químico cuantico, haciendo una breve revisión de los métodos más usados habitualmente y proponiendo otros, de modo que podamos analizar las ventajas e inconvenientes que plantean. La correcta descripción de la interacción metal - molécula al igual que dar una respuesta energética a la descripción relativa de los distintos complejos, implica un tratamiento adecuado de la correlación electrónica, y, por tanto, es éste en cierto sentido, el problema fundamental al que nos enfrentamos.

De entre los diversos tipos de interacciones que se pueden dar cuando un metal interacciona con diferentes grupos funcionales, se pueden diferenciar dos grandes grupos atendiendo a la magnitud del enlace: las interacciones de carácter débil y las interacciones fuertes.

La frontera entre las interacciones débiles, que dan lugar a un complejo de van der Waals, y las interacciones fuertes, que son las que se producen habitualmente en reacciones químicas, es bastante ambigua. Algunos autores fijan el límite entre ambos tipos de interacciones en un valor de 40 kJ/mol para la energía de interacción [28], sin embargo, existe otro tipo de consideraciones más específicas que permiten diferenciarlas más claramente.

Las interacciones débiles se caracterizan por dar lugar a energías de enlace pequeñas y distancias de equilibrio entre los átomos más próximos mayores que las distancias de enlace típicas. Este tipo de interacciones son poco direccionales, de modo que puede resultar difícil predecir la geometría favorable. Con frecuencia, existen varias conformaciones geométricas que difieren poco en energía. Todo esto resulta en cierto modo esperado, si se tiene en cuenta la poca profundidad de los pozos de potencial, y, por este motivo, no suele ser fácil la predicción de la geometría en complejos formados por moléculas grandes.

Las interacciones son poco específicas. Así, la probabilidad de que reaccionen químicamente dos moléculas elegidas al azar, cargadas o no, polares o no, es bastante limitada. No obstante, todos los átomos y moléculas dan lugar a

asociaciones débiles, incluso, con frecuencia, con otras iguales a ellas.

Dentro de este tipo de interacciones, se sitúan los complejos de tipo π entre metales, frecuentemente de transición (Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Al,...), y moléculas con enlaces homopolares σ y π de dos centros (C_2H_2 , C_2H_4 ,...), o heteropolares de dos centros (CO, CN,...). También pueden clasificarse dentro de este grupo algunos complejos σ , en los que el ligando posee pares de electrones libres, $CuCO$, CuH_2O , entre otros.

En este tipo de interacciones, no se pueden identificar enlaces químicos metal-ligando del tipo clásico, y el enlace es debido, en la mayoría de los casos, a fuerzas de largo alcance, como las fuerzas de dispersión [29].

En las interacciones fuertes, existe, sin embargo, un enlace químico, formado por apareamiento de electrones de cada subsistema. Este tipo de enlace presenta carácter iónico o covalente, y su magnitud alcanza varios eV. Se da en sistemas típicamente iónicos, como por ejemplo los óxidos de metales alcalinos y alcalinotérreos, o los fluoruros de estos mismos metales, y todos ellos se caracterizan por la presencia de ambos tipos de interacción, iónica y covalente, en función de la distancia de enlace.

Por último, dentro de las fuerzas intermoleculares distinguiremos las interacciones electrostáticas carga-carga, carga-dipolo o carga-dipolo inducido, como un caso particular debido a la una fuerte componente electrostática del enlace. Las interacciones electrostáticas no las incluimos específicamente en ninguno de los dos grupos definidos anteriormente, ya que, de hecho, podrían entrar, dependiendo del caso, tanto en el grupo de interacciones débiles como fuertes. Este subgrupo, que se define independientemente de la magnitud del enlace, engloba un gran número de sistemas y constituye una parte importante en el análisis de la interacción metal molécula.

Estos tres grandes grupos de interacciones, débiles, fuertes y electrostáticas, engloban una parte muy importante de sistemas metal-molécula, y constituyen problemas radicalmente diferentes en lo que se refiere a la naturaleza del enlace, y, por tanto, en cuanto a las dificultades que plantean a la hora de ser estudiados desde un punto de vista químico cuántico. De este modo, pretendemos hacer un estudio metodológico de la interacción metal-molécula que nos permita añadir un poco de luz a su caracterización, y a su evaluación desde una perspectiva teórica.

1.3. INTERACCIONES METAL-MOLECULA ESTUDIADAS

Entre el gran número de sistemas involucrados en el área de la interacción metal-molécula, hemos centrado nuestro estudio en los tipos de complejos que detallamos a continuación:

1) Dentro de lo que hemos llamado interacciones débiles hemos estudiado los complejos paladio-acetileno y paladio-etileno. Ambos complejos de tipo π , entre un metal neutro que presenta una configuración en capa cerrada, Pd ($4d^{10}$) y dos ligandos caracterizados por poseer enlaces σ y π homopolares de dos centros.

2) Para el estudio de interacciones fuertes hemos diferenciado entre dos tipos de sistemas. Por un lado, el óxido de magnesio en su estado fundamental $X^1\Sigma^+$ que no disocia adiabáticamente en los estados fundamentales de los átomos, como sistema representativo de los óxidos de metales alcalino-térreos. La descripción de este tipo de sistemas es importante fundamentalmente desde un punto de vista histórico, ante la dificultad de desarrollar métodos teóricos consistentes que caractericen el estado fundamental de los metales de los grupos IA y IIA y, que reproduzcan los valores experimentales.

3) Por otro lado, hemos estudiado los sistemas CuCN y CuNC en su estado fundamental, $^1\Sigma^+$, respecto a los estados fundamentales de los fragmentos, Cu (2S) y CN ($^2\Sigma^+$). El estudio de estos sistemas supone además de analizar la naturaleza del enlace por sí mismo, estudiar la estabilidad relativa de los diferentes isómeros y el efecto de la correlación electrónica en las diferentes formas isoméricas.

4) Por último, dentro de las interacciones de naturaleza electrostática debida a una carga, hemos estudiado los sistemas CuCN^+ y CuNC^+ en su estado fundamental $^2\Sigma^+$. El estudio de estos sistemas se ha realizado respecto a los estados fundamentales de los fragmentos Cu^+ (1S) y CN radical ($^2\Sigma^+$).

1.4. BIBLIOGRAFIA

- 1.-G. Herzberg, *Spectra of diatomic Molecules* (Van Nostrand, New York, 1950).
- 2.-R.F.Heck, *Organotransition Metal Chemistry. A Mechanistic Approach*. (Academic Press. New York, 1974).
- 3.-F.D. Mango, *Coord. Chem. Rev.*, 15 (1975) 109.
- 4.-M.M.T. Khan y A. E. Martell, *Homogeneous Catalysis by Metal Complexes*, Vol. 2, (Academic Press., New York, 1974.)
- 5.-P.W. Jolly y G. Wilke, *The Organic Chemistry of Nickel*, Vol. 1 *Organonickel Compounds*, (Academic Press., New York, 1974).
- 6.-G. Lecayon, *Rapport CEA*, N2181, marzo 1981.
- 7.-C. Boiziau in *Inelastic particle surface collisions. Chemical Physics*, 17,48.
- 8.-C. Raynaud Matra, Tesis doctoral, Universidad Paris-Sur, 1986.
- 9.-S. Roy Morrison, *The Chemical Physics of surfaces*, (Plenum Press. 1977).
- 10.-S.R. Hartshorn (ed.), *Structural adhesives:Chemistry and Technology*, (Plenum Press. 1986).
- 11.-N.C. Handy, *Chem. Phys. Lett.*, 74 (1980) 280.
- 12.-P.J. Knowles, N.C. Handy, *Chem. Phys. Lett.*, 111 (1984) 315.
- 13.-P.M.E. Siegbahn, *Chem. Phys. Lett.*, 109 (1984) 417.
- 14.-J. Olsen, B.O. Roos, P. Jorgensen, H.J.Aa. Jensen, *J.Chem. Phys.*, 89 (1988) 2185.
- 15.-P.J. Knowles, N.C. Handy, *Chem. Phys. Lett.*, 155 (1989) 513.
- 16.-R.J. Harrison, N.C. Handy, *Chem. Phys. Lett.*, 95 (1983) 386.
- 17.-C.W. Bauschlicher Jr., S. R. Langhoff, P.R. Taylor, H. Partridge, *Chem. Phys. Lett.*, 126 (1986) 436.
- 18.-C.W. Bauschlicher Jr., S. R. Langhoff, P.R. Taylor, P.J. Knowles, N.C. Handy, *J. Chem. Phys.*, 85 (1986) 1469.
- 19.-C.W. Bauschlicher Jr., P.R. Taylor, *J. Chem. Phys.*, 86 (1987) 5600.
- 20.-C.W. Bauschlicher Jr., S. R. Langhoff, *J. Chem. Phys.*, 86 (1987) 5595.
- 21.-C.W. Bauschlicher Jr., P.R. Taylor, *J. Chem. Phys.*, 86 (1987) 858.
- 22.-C.W. Bauschlicher Jr., P.R. Taylor, *Theor. Chim. Acta.*, 71 (1987) 263.
- 23.-B. O. Roos en *Advances in Chemical Physics*, Vol. 69, K.P. Lawley ed., (Interscience, Chichester 1987).
- 24.-S.P. Walch, C.W. Bauschlicher Jr., B.O. Roos, C.J. Nelin, *Chem.Phys. Lett.*, 103 (1983) 175.
- 25.-R.L. Martin, P.J. Hay, *J. Chem. Phys.*, 75 (1981) 4539.
- 26.-E.M. Siegbahn en *The Configuration Interaction Method*, ESQC, Lund 1989.
- 27.-J. Simons, *J. Phys. Chem.*, 95 (1991) 1017.

28.-P. Hobza, R. Zahradník, *Weak Intermolecular Interactions in Chemistry and Biology*, (Elsevier, Amsterdam, 1980).

29.-M.J. Miralles Sabater, Tesis doctoral, Universitat de Valencia (1990), y referencias ahí citadas.

METODO DE CALCULO

En esta sección describiremos sucintamente las bases de los diferentes formalismos seguidos en los cálculos realizados, haciendo especial hincapié en el tratamiento de la correlación electrónica, que es, por otro lado, el principal objetivo de nuestro trabajo.

A lo largo del desarrollo de este apartado utilizaremos la formulación de la segunda cuantización [1-2]. En ella, una función de onda, $|0\rangle$, se puede escribir como una combinación lineal de funciones de base ortonormales $\{|\phi_i\rangle\}$

$$|0\rangle = \sum_g C_{g0} |\phi_g\rangle \quad (2.1)$$

donde cada $|\phi_g\rangle$ es una función de estado configuracional, CSF, que se asocia a

una combinación lineal de productos ordenados de operadores de creación, a_i^+ , operando sobre un ket $|\text{vac}\rangle$ que se supone normalizado.

$$a_r^+ a_s^+ \dots a_t^+ |\text{vac}\rangle \leftrightarrow |\phi_t \dots \phi_s \phi_r\rangle \quad (2.2)$$

La CSF puede contener orbitales que están doblemente ocupados en todos los determinantes. A estos orbitales se les denomina como *inactivos* y se representarán mediante los índices i,j,k,l. Algunos de los orbitales pueden estar parcialmente ocupados en algún determinante, a estos se les llama *activos* y se denotan por los índices a,b,c,d. Los orbitales que están vacíos en todos los determinantes se les conoce como *secundarios* y se denotan por s,t,u,v. Los índices de los orbitales generales se corresponderán con m,n,o,p,q,x,y. Este criterio de denominar los orbitales activos ha sido muy utilizado siendo ya un criterio clásico [3].

La función de onda así definida, obedece la estadística de Fermi, que se puede expresar en términos de un cambio de signo de la función por la permutación de dos columnas del determinante, o, lo que es lo mismo, en la anticonmutación de los operadores de creación [1], y por tanto, cumple el principio de exclusión de Pauli, que impide la existencia de dos spin-orbitales iguales [1].

Por último, el Hamiltoniano electrónico no relativista en función de los generadores del grupo unitario, E_{rs} se expresa como

$$H = \sum_{rs} h_{rs} E_{rs} + \sum_{r,s,t,u} (rs|tu) E_{rs,tu} \quad (2.3)$$

donde los operadores elementales se define según

$$E_{rs} = \sum_{\sigma} a_{r\sigma}^+ a_{s\sigma}$$

$$E_{rs,tu} = E_{rs} E_{tu} - \delta_{st} E_{ru} \quad (2.4)$$

y h_{rs} es un elemento de la representación matricial del hamiltoniano de core, y, $(rs|tu)$ representa la integral bielectrónica habitual escrita en la notación de Mulliken.

2.1. APROXIMACION HARTREE-FOCK

El modelo Hartree-Fock surge como una solución aproximada a la ecuación de Schrödinger electrónica [4] para sistemas polielectrónicos. Basándose en el método de orbitales moleculares, [5-6] y dentro de la aproximación Born-Openheimer [7], es un modelo monodeterminantal de partículas independientes, donde se trata un sistema polielectrónico como un problema monoeléctrico en el que cada electrón se mueve en el campo medio generado por el resto de electrones.

La aproximación Hartree-Fock [8-10], ha representado un papel fundamental en la resolución de numerosos problemas químicos, y usualmente es utilizada como punto de partida de aproximaciones más precisas.

En este apartado, desarrollaremos en líneas generales el método Hartree-Fock, introduciendo la parametrización exponencial de la función de onda, que hace uso de parámetros no lineales. Del mismo modo, describiremos la optimización de la energía en función de estos parámetros. Esto nos será de gran ayuda para desarrollos posteriores, en los que se hace uso también de este tipo de parametrización.

2.1.1. Parametrización de la función de onda

Podemos considerar la función de onda Hartree-Fock, $|HF\rangle$, formada por una única función de estado configuracional, CSF, definida a su vez como una combinación lineal de determinantes, cuyos coeficientes fijos vienen impuestos por la simetría espacial y de spin de la función de onda

$$|CSF\rangle = \sum_i C_i |DET(i)\rangle \quad (2.5)$$

Esta función de onda se determina de acuerdo con el principio variacional, buscando el mínimo absoluto de la energía electrónica para variaciones arbitrarias de los spin-orbitales. Para ello suponemos que los orbitales son funciones reales y ortonormales, cuya variación puede describirse mediante el operador $exp(\hat{K})$, donde \hat{K} representa un operador monoeléctrico, definido en función de los generadores del grupo unitario (2.4), como

$$\hat{\kappa} = \kappa_{mn}(E_{mn} - E_{nm}) \quad (2.6)$$

Así, definimos un estado Hartree-Fock como aquél obtenido a partir de las transformaciones ortogonales de los orbitales de la función de estado configuracional de la función de onda Hartree-Fock $|HF\rangle$

$$|HF(\kappa)\rangle = \exp(-\hat{\kappa}) |HF\rangle \quad (2.7)$$

La energía total de este estado será, por tanto,

$$\begin{aligned} E(\kappa) &= \langle HF(\kappa) | H | HF(\kappa) \rangle = \\ &= \langle HF | \exp(\hat{\kappa}) H \exp(-\hat{\kappa}) | HF \rangle \end{aligned} \quad (2.8)$$

que se puede descomponer mediante una expansión de Baker-Campbell-Hausdorff (BCH) [11], en una serie de términos que se asocian a un desarrollo en serie de Taylor, respecto a los parámetros orbitales κ , expresados en forma de vector

$$\begin{aligned} E(\kappa) &= \langle HF | H | HF \rangle + \langle HF | [\hat{\kappa}, H] | HF \rangle + \frac{1}{2} \langle HF | [\hat{\kappa}, [\hat{\kappa}, H]] | HF \rangle + \dots = \\ &= E^{(0)} + E^{(1)T} \kappa + \frac{1}{2} \kappa^T E^{(2)} \kappa + \dots \end{aligned} \quad (2.9)$$

y el superíndice T indica trasposición.

Los términos de esta nueva expresión son fácilmente identificables, $E^{(0)}$ representa la energía total en el punto de la expansión considerado, $E^{(1)}$, el gradiente, esto es el vector de primeras derivadas y, $E^{(2)}$, el Hessiano o matriz de segundas derivadas.

Un estado Hartree-Fock quedará determinado, por el conjunto de parámetros, κ_{mn} , que anulan el gradiente cumpliendo el teorema de Brillouin [12]:

$$\begin{aligned}
E_{mn}^{(1)} &= 2 \langle \text{HF} | [E_{mn}, H] | \text{HF} \rangle = \\
&= 2 \sum_{\sigma} (\langle \text{HF} | a_{m\sigma}^+ [a_{n\sigma}, H] | \text{HF} \rangle + \langle \text{HF} | [a_{m\sigma}^+, H] a_{n\sigma} | \text{HF} \rangle) = \\
&= 2 \sum_{\sigma} (\langle \text{HF} | a_{m\sigma}^+ [a_{n\sigma}, H] | \text{HF} \rangle - \langle \text{HF} | a_{n\sigma}^+ [a_{m\sigma}, H] | \text{HF} \rangle) = \\
&= 2 (F_{mn} - F_{nm}) = 0
\end{aligned} \tag{2.10}$$

donde se ha supuesto que los orbitales son reales, e introducido la matriz de Fock F_{mn} . De la ecuación (2.10) se deduce que la matriz de Fock es simétrica para el estado optimizado.

De este conjunto de parámetros, hemos de decir que aquéllos que implican transformaciones unitarias de los orbitales en un mismo subespacio son redundantes para el cálculo de la energía.

2.1.2. Optimización de la función de onda SCF

La optimización de la energía requiere introducir la descomposición del Hamiltoniano, Ec.(2.3), en función del operador de Fock

$$H = F - V + W \tag{2.11}$$

F representa un conjunto de operadores monoeléctricos definidos como la suma de un Hamiltoniano de 'core' y un operador potencial monoeléctrico efectivo

$$F = \sum_{mn} f_{mn} E_{mn} = \sum_{mn} (h_{mn} + V_{mn}) E_{mn} = \sum_m \epsilon_m E_{mm} \tag{2.12}$$

y V representa el potencial de Fock.

$$V = \sum_{mn} V_{mn} E_{mn} \tag{2.13}$$

El término $(W-V)$, en el Hamiltoniano, representa la fluctuación del potencial, y por tanto es un término de pequeña magnitud. Esto nos permite sustituir el Hamiltoniano por el operador de Fock, en la condición de Brillouin, Ec. (2.10), lo que finalmente se traduce en

$$\langle \text{HF} | [E_{mn}, \exp(\hat{k}) F \exp(-\hat{k})] | \text{HF} \rangle = 0 \quad (2.14)$$

que mediante una serie de sencillas transformaciones, podemos convertir en un conjunto de ecuaciones de valores propios del tipo

$$U^T f U = \epsilon \quad (2.15)$$

donde ϵ representa la matriz diagonal de las energías orbitales, U es la matriz ortogonal representación del operador $\exp(\hat{k})$ y hemos expresado el operador de Fock en función de sus componentes haciendo uso de la Ec. (2.12). La resolución de estas ecuaciones nos proporcionará el conjunto de orbitales óptimos que minimizan la energía. Sin embargo su resolución no puede hacerse directamente, ya que son ecuaciones no lineales y por tanto requiere métodos iterativos, mediante un proceso autoconsistente como por ejemplo el del SCF (Campo autoconsistente) [13].

La parte no definida del potencial de Fock a partir de la condición de Brillouin, esto es, aquellas transformaciones orbitales unitarias (inactivos-inactivos y secundarios-secundarios), que no afectan a la energía, requiere una elección del potencial de Fock basándose, por ejemplo, en fundamentos físicos. En el caso más sencillo, un sistema en capa cerrada, ésto nos lleva a las ecuaciones de valores propios, en las que interviene únicamente la componente inactiva del operador de Fock¹ [3,14-16]

$${}^i F U = U \epsilon \quad (2.16)$$

El proceso iterativo converge al diagonalizar los bloques pertenecientes a los elementos redundantes inactivo-inactivo y secundario-secundario, conociéndose los orbitales que diagonalizan estos bloques en la matriz ${}^i F$ como orbitales canónicos.

Estos orbitales, como hemos visto, se calculan a partir de un operador de Fock que contempla un campo de $2n$ electrones y por tanto los orbitales virtuales canónicos se calculan como un problema de $2n+1$, ésto es, como si se tratase de un anión. Este hecho hace que los orbitales virtuales más bajos sean muy difusos e inadecuados para el estudio de estados excitados de valencia o de correlación del estado fundamental.

¹ ${}^i F_{mn} = h_{mn} + \sum_i (2(mn | i i) - (mi | in))$

Las ecuaciones de valores propios, Ec.(2.16), pueden ser implementadas con la base de orbitales atómicos, lo que se conoce como ecuaciones de Roothaan [17], de donde se obtiene la función de onda en capa cerrada restringida RHF. Análogamente para capas abiertas el formalismo restringido OS-RHF [17-20] utiliza las mismas ecuaciones de Roothaan.

Este algoritmo de optimización de la energía y la función de onda ,SCF, es de primer orden, puesto que sólo utiliza información del gradiente. Para ello, se trunca la expansión en serie de Taylor de la energía, (Ec. (2.9)), hasta primer orden y se determina el valor óptimo de la energía para ese truncamiento, mediante el teorema de Brillouin. Existen también algoritmos de segundo orden en los que se utiliza la información del Hessiano. Un método de segundo orden es por ejemplo el método de Newton, como veremos más adelante, donde la expansión en serie de Taylor de la energía es truncada hasta segundo orden, y a partir de la condición de punto estacionario, se puede llegar a la ecuación de Newton-Raphson. Este tipo de algoritmo lo desarrollaremos mas adelante en el tratamiento MCSCF.

La aproximación Hartree-Fock como todo modelo de partículas independientes, constituye una aproximación que trata de forma promediada los términos bielectrónicos del Hamiltoniano exacto, sin tener en cuenta las interacciones instantáneas entre los electrones [13]. En este sentido, la función de onda Hartree-Fock presenta una importante limitación, ya que no representa idóneamente la correlación del movimiento electrónico [21] y, por tanto, se hace necesario incluir la correlación electrónica instantánea en la función de onda.

2.2. CALCULO DE LA CORRELACION ELECTRONICA

Los efectos de correlación en moléculas se dividen habitualmente en los debidos a las degeneraciones o correlación estática y correlación dinámica [21]. Cualitativamente, estos efectos difieren en la forma de separar los electrones. La correlación estática conduce a la separación espacial de los dos electrones de un par, por ejemplo sobre dos átomos diferentes en un proceso de disociación. La correlación dinámica, sin embargo, trata la interacción entre dos electrones a pequeñas distancias interelectrónicas, en la región del vértice, y representa el error cometido al considerar la aproximación de partículas independientes y no correlacionadas.

Los efectos de degeneraciones se hacen patentes en la ruptura de enlaces, bien sea completa, como en los procesos de disociación, o parcial, como en los estados de transición en una superficie de energía de una reacción química. La ruptura total del enlace conduce a la formación de nuevas configuraciones en capa abierta, mientras que la ruptura parcial lleva a una transformación de unas en otras. En ambos casos, se producen mezclas multiconfiguracionales resultado del desacoplamiento de los electrones desapareados. Aunque no son los únicos casos en que los efectos de correlación estática se hacen importantes, en sistemas donde las energías de las diferentes configuraciones son muy próximas, como por ejemplo en los estados excitados de hidrocarburos conjugados, se produce una fuerte mezcla configuracional.

Los efectos de la correlación dinámica pueden ser mayores que los de la correlación estática, pero son más fácilmente reducibles a contribuciones atómicas. Estos efectos se hacen importantes, por ejemplo, en compuestos de metales de transición, donde la fuerte mezcla configuracional que se produce se puede deber bien a un débil enlace químico, y por tanto a una ocupación substancial de los orbitales antienlazantes, o bien a la característica configuración electrónica de los metales de transición, que produce multipletes de energía muy próximos. En estos casos la inclusión de la correlación estática no es suficiente para caracterizar estos compuestos y se hace necesario incluir la correlación dinámica.

La partición de la energía de correlación en correlación estática y dinámica, en la mayoría de los casos, no es obvia, salvo desde un punto de vista físico. Existe una 'línea flotante' que divide ambas particiones, que no es fácil de definir matemática o metodológicamente. En este sentido, se debe hablar de métodos para el cálculo de la energía de correlación en general.

Existen dos procedimientos fundamentales para introducir la correlación electrónica instantánea en la función de onda. El primero de ellos implica introducir las distancias interelectrónicas, r_{ij} , en esta función, siendo sólo posible para sistemas de pocos electrones. El segundo supone recurrir a métodos multideterminantales donde la función de onda se representa por un conjunto de determinantes con los que se pretende describir las fluctuaciones electrónicas instantáneas. En general, los métodos para evaluar la energía de correlación se pueden dividir en dos grandes grupos, los métodos variacionales y los métodos perturbacionales o de variaciones-perturbaciones.

2.2.1. Métodos variacionales

De los métodos variacionales para calcular la correlación electrónica, el conceptualmente más simple y que describiremos en primer lugar es la Interacción de Configuraciones (CI). La idea básica de éste método consiste en diagonalizar la representación matricial del Hamiltoniano N-electrónico construida en una base de funciones N-electrónicas (determinantes de Slater). En otras palabras, se trata de representar la función de onda exacta como una combinación lineal de funciones de prueba N-electrónicas, y hacer uso del método de variaciones lineales. Si la base monoeléctronica utilizada fuera completa, se obtendría las energías exactas no sólo del estado fundamental sino también de todos los estados excitados del sistema, solución denominada *full CI* (FCI). En la práctica sólo se puede trabajar con un conjunto de base finito, además la expansión CI utilizada se ha de truncar a un nivel de excitación dado, consecuentemente la Interacción de Configuraciones proporciona sólo un límite superior a la energía exacta [13].

Una alternativa que nos permite, en muchos casos, tener en cuenta completamente los efectos de correlación estática, son los tratamientos del Campo autoconsistente Multiconfiguracional, MCSCF, que surgen como extensión natural del modelo Hartree-Fock. En estos métodos se realiza la optimización simultánea de los coeficientes del desarrollo de determinantes, y, los orbitales moleculares que se utilizan para construir estos determinantes.

En general, el uso de métodos MCSCF para evaluar los efectos de correlación dinámica, requiere la optimización de un gran número de orbitales, por este motivo, esos efectos suelen ser evaluados posteriormente en cálculos MRCI. En este sentido, los cálculos MCSCF se suelen utilizar como punto de partida de cálculos más elaborados. La utilización únicamente de un tratamiento MCSCF pueden producir serios problemas, si se incluyen porciones distintas de la correlación electrónica sobre diferentes partes de la superficie de energía.

Normalmente, un espacio activo completo de valencia proporciona un tratamiento balanceado de la correlación electrónica. Sin embargo, en muchos casos es sólo suficiente para dar una descripción cualitativamente correcta.

2.2.1.1. Interacción de Configuraciones

Consideremos la función de onda electrónica $|0\rangle$ como una combinación lineal de funciones configuracionales de estado $|\phi_g\rangle$, Ec. (2.1), donde C_{g0} son las amplitudes de configuración. La optimización de la energía total se puede llevar a cabo mediante la variación de los parámetros lineales C_{g0} . Para ello definimos la energía como funcional de estos parámetros el cual no contendrá términos de orden superior a los cuadráticos en C_{g0} si suponemos el conjunto de las CSF como un conjunto ortonormal.

$$E(C_{10}, C_{20}, \dots) = \frac{\sum_{g, g'} C_{g'0} C_{g0} \langle \phi_{g'} | H | \phi_g \rangle}{\sum_g |C_{g0}|^2} \quad (2.17)$$

La definición de punto estacionario $\delta E(C_{10}, C_{20}, \dots) = 0$, nos conduce a un conjunto de ecuaciones de valores propios en la expansión de los coeficientes

$$H C_0 = E C_0 \quad (2.18)$$

donde H es la matriz representativa del Hamiltoniano $\langle \phi_g | H | \phi_{g'} \rangle$ y $C_0 = \{C_{10}, C_{20}, \dots\}$ el correspondiente vector propio.

La resolución de estas ecuaciones nos determina los parámetros configuracionales C en este punto estacionario, donde la energía total es igual a la energía en ese punto E_0 . Esta ecuación puede ser usada para calcular puntos extremos de la energía dentro de un espacio configuracional dado, y se conoce como la ecuación de valores propios CI.

Las amplitudes de configuración C_{g0} constituyen una columna de la matriz unitaria, en la que las restantes columnas representan los coeficientes C_{gn} del conjunto de estados $|n\rangle$ complementarios a $|0\rangle$. Los estados $\{|0\rangle, |n\rangle\}$ y las CSF están relacionadas a través de la matriz unitaria C , y se puede conseguir consecuentemente una variación en los parámetros lineales C_{g1} , bien directamente, como se ha explicado, o bien a través de parámetros no lineales S_{lm} [1], que describen una transformación unitaria entre los estados $\{|1\rangle\}$. Tal transformación

puede llevarse a término con el operador $\exp(iS)$ ² [1], de forma similar a lo que sucedía en la transformación orbital en Hartree-Fock. El número de parámetros S_{lm} es una unidad menor que el de los C_{gl} , puesto que en este último conjunto existe una variable dependiente a través de la condición de normalización. Por el contrario, el hecho de que el operador $\exp(iS)$ esté representado por una matriz hermítica se traduce directamente en la condición de ortonormalización de la función de onda con la ventaja que ello conlleva. Dado que no buscamos un conjunto completo de estados, sino que solamente deseamos optimizar $|0\rangle$, podemos elegir una base de representación más sencilla utilizando como parámetros variacionales los C_{g0} .

Si se incluyen todas las configuraciones en el cálculo dentro de una base, esto es el *full CI*, la función de onda obtenida no tendrá problemas de N-dependencia, ni problemas de relajación orbital. Sin embargo, el número de configuraciones necesarias se hace usualmente prohibitivo, incluso para sistemas de moderado tamaño, y, por tanto, la expansión CI converge muy lentamente. En este sentido, han sido numerosos los esfuerzos realizados para optimizar la convergencia de los cálculos CI, y una de las alternativas es la adecuada elección de los orbitales utilizados. En general, el conjunto de orbitales más comúnmente usados es el derivado de un cálculo RHF, ya que la forma de estos orbitales es adecuada, en el sentido de que se cumple el teorema de Brillouin [12]. Sin embargo, en algunos casos, como en las estructuras electrónicas de metales de transición, o en estados excitados de moléculas, especialmente aquéllas que contienen contribuciones importantes de estructuras iónicas en el sentido del método de enlace de valencia (VB), éstos presentan orbitales virtuales incluso demasiado difusos, dando errores importantes.

Una solución parcial de este problema sería el uso de orbitales obtenidos de un cálculo MCSCF. Estos orbitales presentarían efectos de relajación respecto a las configuraciones presentes en el MC, y, a partir de estas funciones, se incluirían las configuraciones dominantes, y parte de los efectos adicionales de relajación serían evaluados en los subsiguientes cálculos CI.

Otros conjuntos de orbitales utilizados como base de cálculos CI pueden ser los orbitales naturales iterativos (INO) [22], que se obtienen de una CI con un número limitado de configuraciones, y que dan lugar a una expansión de configuraciones más compacta [23], o también orbitales atómicos (eventualmente ortogonalizados), dentro de los modelos atómicos llamados de enlace de valencia (VB) [24-25], o cualquier otro sistema libre y completo definido en esta base.

² $S = \sum_{l,m} S_{lm} |1\rangle \langle m|$

Una solución alternativa la constituyen las técnicas que mejoran específicamente el espacio virtual, entre los que podemos nombrar el método del catión democrático [26-29], o la extensión de éste donde se evitan los defectos derivados del uso del operador de Nesbet [30]. En esta misma línea, otros métodos centran sus esfuerzos en la capa de valencia mejorando tanto orbitales ocupados como virtuales, entre ellos citaremos el método de PAO's [31] o su refinamiento posterior de Illas *et al.*, los HAO's [32], que detallaremos posteriormente.

Sin embargo, la elección de los orbitales con los que construir la base de la CI sólo es un primer paso en la optimización de la convergencia, pues dada la imposibilidad de considerar el *full CI* en nuestro trabajo, el segundo paso lo constituye la selección del espacio configuracional [33] incluyendo sólo las contribuciones más importantes a la energía total. La estimación de la importancia de las configuraciones individuales puede ser obtenida mediante teoría de perturbaciones, y, como tal, su desarrollo ha sido incluido dentro del apartado de métodos perturbacionales, que trataremos posteriormente.

2.2.1.2. Función de onda MCSCF

Hasta aquí hemos visto como a través de la transformación de los orbitales, en el primer caso, o de los coeficientes en el segundo, obteníamos las funciones de onda y energías óptimas en la aproximación Hartree-Fock e Interacción de Configuraciones respectivamente. En la aproximación MCSCF, la función de onda se construye con los coeficientes de la expansión configuracional, y los orbitales, obtenidos de la optimización de la energía mediante la transformación simultánea de ambos.

En la optimización de la energía, tanto los coeficientes de la expansión configuracional como los orbitales son considerados como parámetros variacionales, y, el proceso de optimización puede llevarse a cabo, bien mediante las variaciones de estos parámetros directamente $\{ c_{\mu i}, C_{g l} \}$, como en los métodos clásicos MCSCF (veáse por ejemplo [34-37]) o bien a través de parámetros no lineales, $\{ \kappa_{mn}, S_{j0} \}$. Este último procedimiento es más comúnmente utilizados en MCSCF más recientes [38-41], ya que, por dar lugar estos parámetros a matrices hermiticas se cumple directamente la condición de ortonormalización de la función de onda. Este hecho en el caso de las transformaciones orbitales es importante, ya que conserva la ortonormalidad de los orbitales, evitando el uso de métodos matemáticos de optimización más engorrosos y menos eficientes. Sin embargo, y como ya explicamos anteriormente en el caso de los coeficientes, dado que sólo

buscamos optimizar un estado $|0\rangle$ y no un conjunto completo, podemos elegir una base de representación más sencilla como es la de las configuraciones de estado C_i . Este es el espíritu de la aproximación NEO MCSCF (Norm Extended Optimization) [42], que ha sido utilizado en este trabajo y que detallaremos seguidamente.

Para ello podemos describir la función de onda utilizando directamente la parametrización orbital y de coeficientes, como

$$|0\rangle = \exp(\kappa) \left(\sum_i C_i |\phi_i\rangle \right) \quad (2.19)$$

Utilizando la nueva expansión de la ecuación (2.19), la energía se puede escribir como

$$E(C, \kappa) = \frac{\sum_{i,j} C_i \langle \phi_i | \exp(-\hat{\kappa}) \hat{H} \exp(\hat{\kappa}) | \phi_j \rangle C_j}{\sum_i C_i^2} \quad (2.20)$$

La energía electrónica no depende de la normalización de $|0\rangle$ y el espacio variacional contiene por tanto una variable redundante en el espacio CSF, que es incluida en el cálculo de la optimización de la energía en el algoritmo NEO.

La optimización de la energía se puede llevar a cabo mediante algoritmos de primer orden y algoritmos de segundo orden dependiendo del truncamiento que se haga del desarrollo de la energía, Ec.(2.9). El algoritmo NEO MCSCF es un algoritmo de segundo orden, y, por tanto, se trunca la expansión de la energía desarrollada mediante serie de Taylor hasta segundo orden utilizando información del Hessiano.

Consideremos un punto general de la hipersuperficie de energía en la base de los C_i y las κ_{rs} , representado por el vector \mathbf{X} . El vector, $\mathbf{X}^{(k)}$, representa el conjunto de parámetros de la iteración k -ésima, usados como un punto de la expansión de la energía. Entre cada iteración se realiza una transformación de las integrales y por este motivo el vector $\mathbf{X}^{(k)}$ tiene nula la componente de la transformación orbital $\kappa^{(k)}$.

Analogamente a la expresión de la energía Ec. (2.9), podemos expandir esta magnitud en series de Taylor respecto al vector, \mathbf{X} , esto es en el entorno de un punto dado. Truncando el desarrollo hasta segundo orden e introduciendo el

proyector P que elimina las variaciones redundantes relativas a la norma,

$$P = I - X^{(k)} X^{(k)T} = I - O \quad (2.21)$$

encontramos que

$$E_2^{(k+1)}(X^{(k)} + \Delta) = E(X^{(k)}) + (G^T P) \Delta + \frac{1}{2} \Delta^T K \Delta \quad (2.22)$$

donde Δ representa el vector paso ($\Delta = X - X^{(k)}$), G el vector gradiente (cuya expresión al igual que la del Hessiano son explicitadas en el anexo 1), y K la matriz Hessiano proyectado

$$K = PHP \quad (2.23)$$

Por otra parte, el gradiente es ortogonal en el punto de la expansión y por tanto se puede expresar

$$G = P G \quad (2.24)$$

por lo que aplicando la condición de punto estacionario $\delta E(\kappa C) = 0$, llegamos a la ecuación de Newton-Raphson

$$G + (PHP)\Delta = 0 \quad (2.25)$$

que podemos escribir como

$${}^{NR}\Delta = - (PHP)^{-1} G \quad (2.26)$$

Las matrices κ y C pueden ser determinadas en general mediante un proceso iterativo [42], con el que obtenemos una convergencia cuadrática.

En el algoritmo NEO, el uso de una matriz auxiliar permite convertir el problema de minimización directa de la energía en un problema de valores propios, como otra forma de obtener convergencia cuadrática. Para ello se define la matriz auxiliar L o matriz NEO

$$L = J - (X^{(k)} Y^T + Y X^{(k)T}) \quad (2.27)$$

donde el vector Y se expresa en función de la parte del gradiente orbital 0G

$$Y = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \ G \end{pmatrix} \quad (2.28)$$

y J representa la parte del Hessiano definida por

$$J = H + 2 (G X^T + X G^T) \quad (2.29)$$

De esta forma $LX^{(k)}$ es igual al gradiente y PLP es igual a PHP [42]. Podemos definir la ecuación de valores propios a partir de L

$$Ly_i = \lambda_i y_i \quad (2.30)$$

o, equivalentemente, utilizando O (Ec.(2.23))

$$O Ly_i = \lambda_i O y_i \quad (2.31)$$

$$PL (O+P) y_i = \lambda_i P y_i \quad (2.32)$$

de donde podemos llegar a las expresiones

$$\lambda_i = (X^{(k)T} y_i)^{-1} G^T y_i \quad (2.33)$$

y

$$(X^{(k)T} y_i)^{-1} P y_i = - (PHP - \lambda_i)^{-1} G \quad (2.34)$$

La ecuación (2.34) es equivalente a la de un procedimiento Newton–Raphson puro (Ec. (2.26)) en la que el Hessiano hubiera sufrido un desplazamiento λ_i y por tanto se define el algoritmo NEO según

$$X^{(k+1)} = X^{(k)} + \text{NEO} \Delta_i^{(k)} \quad (2.35)$$

siendo

$$\text{NEO} \Delta_i^{(k)} = (X^{(k)T} y_i)^{-1} P y_i \quad (2.36)$$

Como vemos, este algoritmo se basa en un desarrollo de Taylor de la



energía truncado hasta segundo orden [43-44], que solamente es válido en un cierto entorno de $\mathbf{X}^{(k)}$, y únicamente dentro de él será posible asegurar la validez del paso determinado en función de $E^{(2)}$. Mediante el algoritmo de Fletcher [45], se puede obtener una estimación razonable del tamaño de la hiperesfera de confianza. Además de estar contenido en esta hiperesfera los pasos aceptables deberán conducir a un punto en el que la matriz Hessiana tenga la estructura, esto es el número de valores propios negativos, correcta. Una búsqueda del punto estacionario cumpliendo las condiciones de contorno puede ser efectuada a través de una búsqueda de puntos estacionarios mediante el método de Lagrange [45]. El multiplicador de Lagrange garantiza que la norma es la deseada. La elección de este parámetro se escoge de forma que permita determinar la estructura de la matriz Hessiana proyectada, K .

Una forma de variar λ_i , de modo que implícitamente se determine el valor óptimo del parámetro de Lagrange, implica definir una nueva ecuación de valores propios en función de un parámetro β , que nos asegure que la norma del paso sea del orden del radio de confianza

$$L^\beta \mathbf{y}_i^\beta = \lambda_i^\beta \mathbf{y}_i^\beta \quad (2.37)$$

Con un desarrollo para L^β análogo al realizado para L (Ec. (2.27 - 2.31)) llegamos a

$$\lambda_i^\beta = \beta (\mathbf{X}^{(k)T} \mathbf{y}_i^\beta)^{-1} \mathbf{G}^T \mathbf{y}_i^\beta \quad (2.38)$$

y

$$\beta^{-1} (\mathbf{X}^{(k)T} \mathbf{y}_i^\beta)^{-1} \mathbf{P} \mathbf{y}_i^\beta = -(\mathbf{PHP} - \lambda_i^\beta \mathbf{P})^{-1} \mathbf{G} \quad (2.39)$$

El paso en el procedimiento NEO viene representado por la parte de la ecuación (2.39) situada a la izquierda del signo de igualdad, con el valor apropiado de β . De este modo la inclusión de este parámetro nos permite automáticamente situarnos en el intervalo adecuado para variaciones de β que van de 0 a ∞ [43].

Para determinar el paso en la iteración k -ésima se necesita calcular el vector \mathbf{y}_i^β , lo cual no puede hacerse por diagonalización directa de la matriz NEO, dado lo extremadamente grande de sus dimensiones. En este punto, se introduce una ligera modificación del algoritmo de Davidson y Liu [46-48], mediante el cual se puede determinar el vector propio que nos interesa a través de una matriz de dimensión m mucho menor que la original L^β , que llamaremos L^β reducida, y

representaremos por rL , de elementos

$${}^rL_{ij} = \mathbf{b}_i^T \boldsymbol{\sigma}_j \quad (2.40)$$

Los vectores $\boldsymbol{\sigma}$ se obtienen por transformaciones lineales de una serie de vectores de prueba ortogonales \mathbf{b} , usando la matriz NEO como matriz de transformación. De este modo podemos determinar las componentes de $\boldsymbol{\sigma}$ sin necesidad de calcular explícitamente los elementos de L^β . Conociendo los vectores $\boldsymbol{\sigma}$, la construcción de rL es inmediata, y puede ser fácilmente diagonalizada dada sus pequeñas dimensiones. El vector propio de rL , que llamamos \mathbf{a} , se usa para determinar el vector propio de L^β

$$y_i^\beta = \sum_{j=1}^m a_j \mathbf{b}_j \quad (2.41)$$

con lo que finalmente el paso de avance en el algoritmo NEO viene expresado por

$$NEO_\Delta = \gamma(\beta a_1)^{-1} \sum_{j=2}^m a_j \mathbf{b}_j \quad (2.42)$$

donde γ es un parámetro de reducción que sólo se usa en estados excitados siendo igual a la unidad para cálculos del estado fundamental.

Por último, la longitud del paso es

$$(\Delta^T \Delta)^{\frac{1}{2}} = \frac{\gamma}{\beta} \sqrt{a_1^{-2} - 1} \quad (2.43)$$

El método NEO-MCSCF, como hemos visto en el desarrollo de este apartado, es, por tanto, un algoritmo de segundo orden, de paso restringido y que incluye un MCSCF directo. Este método tiene un planteamiento análogo a cualquier otro algoritmo MCSCF de segundo orden. La aportación fundamental de dicho algoritmo consiste en que utiliza una parametrización lineal en los coeficientes, en cuyo subespacio existe una variable relacionada con la norma, y que resuelve de forma diferente la ecuación de Newton-Raphson, introduciendo la matriz NEO, que nos permite convertir el problema de minimización directa en un problema de

valores propios.

2.2.2. Métodos perturbacionales o de variaciones-perturbaciones.

Existe toda una serie de métodos que suponen una aproximación a la Interacción de Configuraciones completa, sin presentar los problemas propios de cualquier forma de CI truncado. Sin embargo el precio que se ha de pagar con estos métodos es que no son variacionales y por tanto las energías electrónicas obtenidas pueden ser más bajas que la energía total.

Entre estos métodos podemos destacar los que utilizan la Teoría Multielectrónica de Pares Acoplados (CPMET), la Aproximación de Cluster Acoplados (CCA), o, de forma más simplificada, la Aproximación de Pares Electrónicos Acoplados (CEPA) [49-51] para el estudio de estados excitados. Estas técnicas son adecuadas cuando la aproximación Hartree-Fock resulta ser un buen punto de partida. Otros métodos están basados en la teoría de Perturbaciones de Rayleigh-Schrödinger (RSPT) con ayuda de las representaciones diagramáticas [52]. La ventaja de estos métodos es que para cada orden de perturbación las propiedades calculadas son aditivas. La correcta dependencia del tamaño de los sistemas se expresa por el teorema de los diagramas ligados [53-55]. Estos métodos permiten tratar situaciones degeneradas o *cuasi* degeneradas, conservando las ventajas de los desarrollos de perturbación, y son particularmente apropiados para el estudio de estados excitados.

Otras posibilidades las representan otro tipo de algoritmos que, sin ser propiamente perturbativos, se asemejan fuertemente a este tipo de técnicas. Entre ellas, podemos citar el algoritmo CIPSI [56-59], y los métodos MRCI seleccionados [60-63], a los que dedicaremos fundamentalmente este apartado.

2.2.2.1. Algoritmo CIPSI

El método CIPSI, (Configuration Interaction by Perturbation with multiconfigurational zeroth-order wave function Selected by Iterative process) es, como su nombre indica, un programa de interacción de configuraciones que resuelve una matriz CI, construida a partir de un determinante de referencia capa cerrada, en la que se incluyen los determinantes más importantes de la expansión CI

completa y que se exigen compatibles con las simetrías espacial y de spin deseadas.

Este algoritmo consta de tres partes:

1) Una CI variacional, diagonalizando una matriz H construida en un subespacio restringido (S) de dimensión NCF. El espacio S, estará integrado por el determinante fundamental del sistema Ψ_0 , y por un conjunto de determinantes excitados D_k generados a partir de éste. Así para un estado m se obtiene una función de onda multireferencial de orden cero Φ_0^m , expandida en función de los determinantes de S y cuya energía es E_m

$$|\Phi_0^m\rangle = \sum_{k \in S} C_{mk}^0 |D_k\rangle \quad (2.44)$$

y

$$P_S H P_S |\Phi_0^m\rangle = E_m |\Phi_0^m\rangle \quad (2.45)$$

siendo P_S el proyector sobre el subespacio S.

El Hamiltoniano de orden cero se puede definir como

$$H_0 = \sum_{m=1}^{NCF} E_m^0 |\Phi_m^0\rangle \langle \Phi_m^0| + \sum_{I \notin S} E_I^0 |D_I\rangle \langle D_I| \quad (2.46)$$

en el que D_I corresponde a los determinantes no pertenecientes al subespacio S. Según la elección de las energías de orden cero, E_m^0 , y de las energías de los determinantes exteriores a S, E_I^0 , se definen tres tipos de particiones del Hamiltoniano:

a) Partición Møller-Plesset Baricéntrica (MP), en la que se utiliza el Hamiltoniano Hartree-Fock:

$$E_m^0 = \sum_{k \in S} |C_{mk}^0|^2 \langle D_k | H^{HF} | D_k \rangle \quad (2.47)$$

$$E_I^0 = \langle D_I | H^{HF} | D_I \rangle \quad \text{con } I \notin S \quad (2.48)$$

b) Partición Epstein-Nesbet Baricéntrica (BEN), en la que se utiliza el Hamiltoniano exacto

$$E_m^0 = \sum_{k \in S} |C_{mk}^0|^2 \langle D_k | H | D_k \rangle \quad (2.49)$$

$$E_I^0 = \langle D_I | H | D_I \rangle \quad \text{con } I \notin S \quad (2.50)$$

c) Partición Epstein-Nesbet Valor Propio (EN) que también utiliza el Hamiltoniano exacto

$$E_m^0 = E_m = \sum_{k \in S} \sum_{l \in S} C_{mk}^0 C_{ml}^0 \langle D_k | H | D_l \rangle \quad (2.51)$$

$$E_I^0 = \langle D_I | H | D_I \rangle \quad \text{con } I \notin S \quad (2.52)$$

2) Cálculo perturbacional de la energía hasta segundo orden. Cada partición define un operador perturbación V , de tal forma que podemos definir el Hamiltoniano como:

$$H = H_0 + V \quad (2.53)$$

La energía de cada estado m , se calcula por perturbación hasta segundo orden

$$E_m^2 = \langle \Phi_m^0 | H | \Phi_m^0 \rangle + \sum_{I \notin S} \frac{\langle \Phi_m^0 | V | D_I \rangle \langle D_I | V | \Phi_m^0 \rangle}{E_m^0 - E_I^0} \quad (2.54)$$

y la función de onda por perturbación hasta primer orden, quedando definida mediante la expresión

$$| \Phi_m^1 \rangle = | \Phi_m^0 \rangle + \sum_{I \notin S} C_{mI} | D_I \rangle \quad (2.55)$$

siendo C_{mI}

$$C_{mI} = \frac{\langle \Phi_m^0 | V | D_I \rangle}{E_m^0 - E_I^0} \quad (2.56)$$

Evidentemente los resultados dependerán del tipo de partición utilizada que, lógicamente, convergen a la misma solución en el límite.

Una medida de la calidad de la función de onda, viene dada por la norma de la corrección de la función de onda al primer orden, que se define como

$\sum_{I \notin S} (C_{mI})^2$, y que representa la diferencia entre Φ_m^1 y Φ_m^0 . A medida que ésta disminuye, la calidad de la función de onda aumenta

$$\langle \Phi_m^1 | \Phi_m^1 \rangle - \langle \Phi_m^0 | \Phi_m^0 \rangle = \sum_{I \notin S} (C_{mI})^2 \quad (2.57)$$

y, por tanto,

$$\langle \Phi_m^1 | \Phi_m^1 \rangle = 1 + \sum_{I \notin S} (C_{mI})^2 \quad (2.58)$$

3) Por último, la tercera parte la constituye el proceso iterativo. Los determinantes D_I son generados a partir de mono- y di-excitaciones de los determinantes pertenecientes a S. Un D_I dado, si tiene peso suficiente en la función

de onda, serán incluidos en el subespacio S en la iteración siguiente, convirtiéndose en generador. De este modo se posibilita la realización de un cálculo iterativo.

El criterio mediante el cual se seleccionan los determinantes a incluir en S es un criterio de precisión, TEST, que puede fijar el usuario y que se define como

$$C_{mI}^{ENVP} \geq \text{TEST} \times \max (C_{mk}^0)_{k \in S} = \eta \quad (2.59)$$

El proceso continuará hasta que se hayan incluido todas las contribuciones mayores que un límite prefijado, y se considerará convergido cuando la norma sea lo suficientemente pequeña y se mantenga constante a lo largo de la curva. De este modo, además, se asegura que la curva se ha descrito con el mismo nivel de calidad en todos los puntos mediante el criterio TEST.

Sin embargo en ocasiones no es posible conseguir la convergencia de la norma . En estos casos, otro criterio de convergencia nos lo proporcionaría la magnitud

$$\left(\frac{\Delta P}{\Delta V} \right) \quad (2.60)$$

De esta forma, evaluamos el incremento de la energía de perturbación entre un punto de la selección y el anterior, ΔP , en relación con el respectivo incremento de la energía variacional ΔV , para cada una de las selecciones a comparar. Cuando este cociente se mantiene constante para dos selecciones diferentes, significa que en ellas la relación entre los determinantes evaluados variacionalmente y el resto evaluados perturbacionalmente es la misma, independientemente del valor de la perturbación o de la variación para cada caso, y, por tanto, se puede considerar que son de calidad comparable. Obviamente, a medida que la perturbación se haga más pequeña, el tratamiento perturbacional sera más correcto.

Cualquiera de estos dos criterios o ambos, proporcionan una buena herramienta de trabajo para converger el proceso iterativo de la selección de los determinantes del subespacio S.

En problemas de pocos electrones el algoritmo CIPSI converge rápidamente con el tamaño del espacio S de referencia, manteniéndose este de un tamaño asequible. Sin embargo, cuando el número de electrones aumenta, las contribuciones de los determinantes excitados son más dispersas y la parte perturbacional de la energía de correlación se hace más importante.

En estos casos en el algoritmo CIPSI se define una tercera clase de determinantes intermedios [64], y que denominaremos M. Estos determinantes tienen un coeficiente en la función de onda de primer orden inferior a η , pero mayor que un segundo parámetro τ . Únicamente se mantienen como generadores los determinantes que constituyen el subespacio S. Así podemos representar el subespacio CIPSI como

$$\begin{aligned}\phi_k &\in \{S\}, \text{ si } \eta < |\langle \Psi | \phi_k \rangle| \\ \phi_j &\in \{M\}, \text{ si } \tau < |\langle \Psi | \phi_j \rangle| < \eta \\ \phi_i &\in \{s\}, \text{ si } |\langle \Psi | \phi_j \rangle| < \tau\end{aligned}$$

en la que Ψ representa la función de ondas de primer orden ENVP.

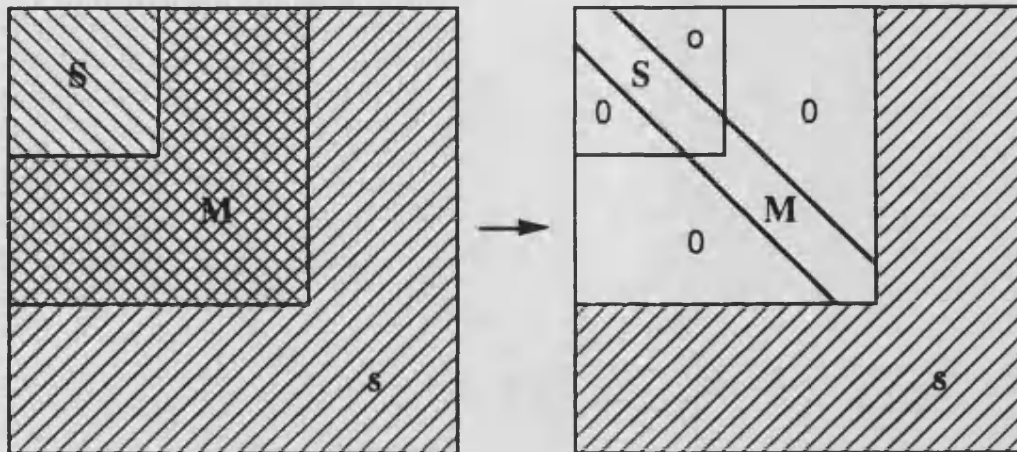
El conjunto de los determinantes pertenecientes a los subespacios S+M se tratan variacionalmente. El resto, que constituyen la totalidad del subespacio complementario s, es decir, la perturbación sobre S, será evaluado perturbacionalmente.




En la figura 2.1. mostramos el espacio CIPSI dividido en sus subespacios constituyentes.

La energía calculada mediante este algoritmo se puede definir como

$$E_m = E_{\text{Ref},m} + E_{S+M,m}^0 + E_{s,m}^2 \quad (2.61)$$

El primer término representa la energía que se toma como origen; el segundo, la energía variacional de la diagonalización del espacio S+M, y, finalmente el último es la contribución restante evaluada por perturbación sobre S de los determinantes que pertenecen al subespacio complementario s. Esta energía de segundo orden se calcula como diferencia de la contribución perturbacional de los determinantes generados (s+M) sobre S y aquella que produce el subespacio M sobre S.



 S generadores del espacio CI.
 M
 s } generados por mono- y di-excitaciones de S.

S+M se diagonaliza y se calcula la perturbación de s/S.

Figura 2.1. Representación esquemática de la matriz CI según el algoritmo CIPSI.

La diagonalización del espacio S+M puede introducir algunos efectos espúeos de normalización, que originan posibles problemas de N-dependencia incorrecta. Esto puede ser corregido mediante técnicas de extrapolación adecuadas [65], que incluyen un factor de corrección, λ , en la energía perturbacional. En una extrapolación lineal este parámetro se define

$$\lambda = \frac{E_{S+M,m}^0 - E_{S,m}^0}{E_{M,m}^2} \quad (2.62)$$

y la energía de segundo orden corregida

$$E_{s,m}^{2'} = \lambda E_{s,m}^2 \quad (2.63)$$

Adicionalmente, para tener en cuenta, de manera aproximada, las excitaciones de orden superior, se puede utilizar la corrección de Davidson [66], con lo cual la expresión final de la energía del estado considerado es:

$$E_m = E_{\text{Ref},m} + E_{\text{S+M},m}^0 + \left(E_{\text{S+M},m}^0 - E_{\text{S},m}^0 \right) \left(1 - \sum_{i \in \text{S}} C_{i(M)}^2 \right) + E_{\text{s},m}^{2'} \quad (2.64)$$

La convergencia del algoritmo CIPSI al *full CI*, aumenta al aumentar la dimensión del subespacio S. Ello significa que el número de determinantes generados en la expansión de segundo orden se incrementa rápidamente con el consiguiente aumento en el tiempo de cálculo. En cualquier caso, estos métodos de variaciones-perturbaciones presentan la enorme ventaja frente a los variacionales de que requieren menos esfuerzo de cálculo y optimizan la convergencia, pero conservan la deficiencia de la no optimización de los orbitales.

Los orbitales virtuales de valencia, provenientes de un cálculo RHF son en general demasiado difusos. Este hecho puede constituir un problema, especialmente, en el cálculo de energías de disociación en sistemas débilmente enlazados que disocian a capas cerradas, o en enlaces heteroatómicos, ya que los OM pueden estar muy deslocalizados a distancias interatómicas pequeñas, localizándose asintóticamente al aumentar la distancia. Los OM deslocalizados llevan a la dispersión de la energía de correlación en un número creciente de contribuciones cada vez más pequeñas, de tal forma que el uso de un criterio de selección independiente de la distancia, lleva a interacciones de configuraciones mal balanceadas, tratándose mejor el sistema a distancias internucleares largas.

Para asegurar tanto la extensividad como la consistencia en el tamaño, y sobre todo en la distancia, es conveniente asegurar que se mantenga el sentido físico de los orbitales moleculares de valencia -ocupados y virtuales- cualquiera que sea la distancia de enlace considerada, con lo que se evitan además los problemas enunciados anteriormente. De los procedimientos existentes para optimizar los orbitales, que ya nombramos al describir la Interacción de Configuraciones, nosotros hemos utilizado para los cálculos CIPSI el método HAO (Hibrydized Atomic Orbitals) [32], que es una variante del ya conocido método PAO (Polarized Atomic Orbitals) [31].

2.2.2.1.1. Métodos PAO y HAO

De entre los procedimientos computacionalmente accesibles para la optimización de los orbitales moleculares, resultan especialmente adecuados dada su sencillez, los métodos basados en transformaciones unitarias para la obtención de orbitales virtuales de valencia. Entre ellos podemos citar el método PAO[31] y su refinamiento posterior HAO [32].

El método PAO (Polarized Atomic Orbitals) fue propuesto por Lévy y col.[31] como un elegante formalismo que requiere simplemente la proyección de los orbitales atómicos Hartree-Fock del átomo, (χ_p), sobre el espacio de los orbitales moleculares virtuales HF de la molécula (ψ_i^*).

Para ello definimos el proyector sobre los OM ocupados SCF o espacio de Fock (F), como P_F , y el proyector sobre la base finita de orbitales atómicos como P_S . La diferencia entre estos dos operadores representará un nuevo operador proyector sobre los orbitales moleculares virtuales, espacio complementario de Fock (QF)

$$P_F = \sum_{i \in \infty} |\psi_i\rangle \langle \psi_i| \quad (2.65)$$

$$Q_F = P_S - P_F = \sum_{i^*} |\psi_i^*\rangle \langle \psi_i^*| \quad (2.66)$$

La proyección de los orbitales atómicos SCF de los fragmentos constituyentes de la molécula sobre el subespacio de los OM virtuales se realiza mediante este operador Q_F generando un nuevo conjunto de orbitales, χ_p' proyectados

$$(\chi')_P^A = Q_F \chi_P^A \quad (2.67)$$

De la diagonalización de la matriz de solapamiento, S, construida a partir de este nuevo conjunto de orbitales proyectados, se obtendrá un conjunto de vectores propios, donde aquéllos con valor propio más grande son combinación lineal de los orbitales atómicos proyectados, y, por tanto, son orbitales moleculares virtuales esencialmente de valencia ψ_i^*

$$S_{pq} = \langle \chi_p' | \chi_q' \rangle \quad (2.68)$$

$$S |\psi_i'^*\rangle = n_i |\psi_i'^*\rangle \quad (2.69)$$

para los cuales $n_i \approx 1$. Estos orbitales $\{\psi_i, \psi_i'^*\}$ definen un conjunto de OM de valencia que son adecuados para realizar o aproximar una CI completa de valencia. El sistema de OM oscilantes necesarios para el cálculo de la correlación dinámica puede obtenerse fácilmente mediante ortogonalización de Schmidt.

Los orbitales obtenidos mediante el proceso PAO son de calidad comparable a los obtenidos mediante un cálculo MCSCF. Sin embargo, los esfuerzos metodológicos, de memoria y tiempo de CPU invertidos son sensiblemente menores [31,32].

Una variante del procedimiento anterior propuesto por Illas et al. [32], consiste en la utilización de orbitales atómicos híbridos (HAO) en lugar de los OA Hartree-Fock del átomo para la proyección. Estos orbitales suponen una mejora del método ya que llevan información del enlace puesto que son orbitales obtenidos de cálculos moleculares.

Los HAOs se obtienen por combinación lineal de los orbitales atómicos que presentan una ocupación más alta en el espacio de Fock. Para ello se diagonaliza el bloque de la matriz densidad de la molécula asociada a cada átomo. Para el átomo A sería

$$\rho = 2 C C^+ \quad (2.70)$$

$$\rho_{pq} = 2 \sum_{i \in \text{oc}} C_{ip}^* C_{iq} \quad (2.71)$$

donde ρ es la matriz de densidad de la molécula, y C la matriz de los coeficientes de la expansión de los OM en la base de los OA. El bloque correspondiente al átomo A será:

$$\rho^A = 2 \sum_{p,q \in A} |p\rangle \rho_{pq} \langle q| \quad (2.72)$$

cuya diagonalización nos permite obtener los orbitales híbridos del átomo A

$$\rho^A |\chi^A\rangle = n_i |\chi^A\rangle \quad (2.73)$$

Los valores propios n_i se asocian a pseudonúmeros de ocupación y varían entre 0 y 2. Los valores próximos a 2 se corresponden con pares solitarios centrados sobre A, los próximos a 1 con híbridos de enlace y por último los próximos a 0 se corresponden con combinaciones lineales de OM vacíos en el determinante del estado fundamental y que generalmente no tienen carácter de valencia.

Se proyectan los pares solitarios y se ortogonalizan simétricamente estas proyecciones, obteniéndose el primer conjunto de OM correspondiente a los pares solitarios localizados. Los OM ocupados de enlace se obtienen del complementario ortogonal de los pares solitarios en el espacio de Fock, y finalmente los OA híbridos se usan como OA en el átomo libre en el procedimiento de Lévy, obteniéndose así los virtuales de valencia.

Para localizar los orbitales moleculares a lo largo de la curva, se proyectan los orbitales ocupados de los fragmentos en el espacio de Fock y los orbitales virtuales de los fragmentos en el complementario Q_F . Finalmente, tras un proceso de ortogonalización por el método de Schmidt obtenemos OM localizados.

Los orbitales moleculares que se obtienen mediante esta técnica constituyen un conjunto de orbitales linealmente dependientes que consta de los siguientes subconjuntos:

- 1) OM canónicos SCF simplemente ocupados del complejo.
- 2) Proyección de los HAOs con pseudonúmeros de ocupación próximos a 2 (pares solitarios).
- 3) Proyección de los OM ocupados del fragmento sobre el espacio de Fock del complejo, normalizados.
- 4) Orbitales canónicos SCF ocupados del complejo.
- 5) OM virtuales de valencia del fragmento obtenidos mediante el método HAO.
- 6) Proyección de los OA virtuales del metal sobre el espacio complementario de Fock del complejo.

7) Proyección de los OA virtuales del fragmento sobre el espacio complementario de Fock del complejo.

8) OM virtuales SCF del complejo.

La ortogonalización jerárquica en el orden indicado y la eliminación de los orbitales redundantes, nos conduce a un conjunto de OM localizados formados por los orbitales de valencia, ocupados y virtuales, y virtuales oscilantes. De este modo, al trabajar con OM localizados se consigue asegurar el mismo sentido físico de los orbitales moleculares a lo largo de la curva de energía potencial para un enlace dado. Este hecho es fundamental a la hora de trincar el espacio CI, consiguiéndose así espacios equivalentes a cualquier distancia y garantizando la invariabilidad en el contenido físico de la energía de correlación a lo largo de la curva de energía potencial.

2.2.2.2. Métodos MRCI

Los métodos CI multireferenciales, MRCI, constituyen un gran complemento para el cálculo preciso de la estructura electrónica. En la función de onda MRCI, se incluyen todas las configuraciones generadas por simples y dobles excitaciones de las configuraciones de referencia, y sus coeficientes son determinados variacionalmente.

La función de onda de referencia se optimiza usualmente mediante métodos MCSCF, lo que proporciona una correcta descripción de la disociación de enlaces, así como de los efectos debidos a las degeneraciones. Si la función de onda de referencia se elige adecuadamente, de modo que incluya las dobles excitaciones más importantes obtenidas a partir de los determinantes de Slater dominantes, la función MRCI contendrá triples y cuádruples excitaciones importantes que proporcionan una correcta descripción de propiedades moleculares. El principal inconveniente de los métodos MRCI es que el número de configuraciones y coeficientes de acoplamiento, aumenta rápidamente con el número de configuraciones de referencia, requiriendo un esfuerzo computacional considerable. En este sentido, se hace necesaria una selección del espacio como en los MRCI convencionales de Buenker y Peyerimhoff [60,67,68], o bien algoritmos eficientes que puedan manejar grandes espacios de configuraciones, como los CI directos propuestos por Roos y Siegbahn [69-71].

Otros MRCI fueron descritos por Brooks y Schaefer[72-73]; Duch y

Karwoski [74]; Duch [75]; Tavan y Schulten [76]; Taylor [77]; Liu y Yoshimine [78]; Lischka et al. [79] y Saxe et al.[80],

El método MRCI que hemos utilizado en éste trabajo, entra dentro de los métodos que seleccionan el espacio configuracional. Esta selección se hace mediante criterios perturbacionales haciendo uso del programa CIPSI, pero, no es iterativa. A esta aproximación le hemos llamado MRCI-PS (Multireference Configuration Interaction Perturbatively Selected), que es un algoritmo de variaciones perturbaciones, donde las contribuciones mas importantes son evaluadas variacionalmente y el resto por perturbación.

2.2.2.2.1. Aproximación MRCI-PS

En la aproximación MRCI-PS, la función de onda de orden cero es una función optimizada totalmente en un proceso MCSCF. Esta contendrá un conjunto de determinantes significativos para el problema que deseamos tratar. A partir de esta función de onda multireferencial se genera el subespacio MRCI por simples y dobles excitaciones de los determinantes de referencia. El subespacio generado contendrá muchos de los términos de la expansión CI cuya contribución a la función de onda es nula o muy pequeña [81,82]. Basándonos en este hecho, es posible seleccionar del espacio MRCI aquellos determinantes cuya contribución a la función de onda es más importante, con el fin de ser evaluados variacionalmente, considerando el resto perturbacionalmente. De este modo se agiliza enormemente los cálculos, limitando sólo el proceso variacional a unos pocos miles de determinantes.

La selección del espacio se lleva a cabo mediante la variante de tres clases, CIPSI-3 [64]. En este sentido, podemos descomponer el espacio MRCI por analogía a la matriz CI según el algoritmo CIPSI (Figura 2.1.), en dos subespacios, el subespacio M, que contendrá aquellos determinantes cuya contribución a la función de onda de primer orden sea mayor que un determinado umbral, τ , y el segundo subespacio s, que estará formado por el resto de determinantes del espacio MRCI no incluidos en M.

La selección de los determinantes incluidos en M se realiza de tal modo que el espacio contendrá aquellos determinantes que cumplan

$$C_{MI}^{ENVP} \geq \tau \quad (2.74)$$

Obviamente, cuando τ sea igual a cero ($\tau=0.00$) el subespacio M contendrá todos los determinantes del espacio MRCI, que serán evaluados variacionalmente, y el proceso será equivalente a los MRCI clásicos variacionales.

Esta aproximación tiene la ventaja de que ahorra tiempo de cálculo, pero presenta el inconveniente -al igual que cualquier método de selección de configuraciones- de como obtener, espacios de calidad similar, cuando se van a comparar diferentes situaciones moleculares, como por ejemplo, en el cálculo de energías de disociación.

Una forma de eliminar estos problemas sería la selección simultáneamente y con el mismo criterio, en las distintas situaciones moleculares a estudiar, reuniendo posteriormente el espacio y eliminando los determinantes redundantes, de modo que el espacio seleccionado describa con la misma bondad estas diferentes situaciones.

La energía se calcula, mediante la ecuación (2.61), o equivalentemente como

$$E_m = E_{MCSCF} + E_{M,m}^0 + E_{s,m}^2 \quad (2.75)$$

el primer término representa la energía MCSCF de la función de onda que se toma como referencia, el segundo la energía variacional de la diagonalización del espacio M, y finalmente el último es la contribución del resto de determinantes que constituyen el espacio MRCI, evaluados por perturbación sobre el espacio de referencia MC. Esta energía de segundo orden se calcula como diferencia de la contribución perturbacional de los determinantes generados (s+M) y M sobre el espacio de referencia.

Análogamente, se utilizan las tres particiones del Hamiltoniano, ya definidas anteriormente, Møller-Plesset Baricéntrica (MP), Epstein-Nesbet Baricéntrica (BEN) y Epstein-Nesbet Valor Propio (ENVP). La convergencia de las energías calculadas con las diferentes particiones, es un buen criterio de selección de los determinantes de M, ya que esto sucederá cuando la perturbación sea suficientemente pequeña.

Puesto que los orbitales moleculares utilizados para la aproximación MRCI-PS han sido optimizados mediante un cálculo MCSCF, no presentan los

defectos típicos de los OM SCF. Sin embargo, cuando se trabaja con una aproximación de variaciones-perturbaciones, es necesario redefinir el espacio de los OM [32], con objeto de poder identificar los orbitales para diferentes distancias y asegurar el que conserven el mismo sentido físico para una excitación dada.

Para ello los OM virtuales obtenidos a larga distancia mediante el cálculo MCSCF, se proyectan sobre el espacio de los OM virtuales a distancias cortas. El resultado de la proyección se ortogonaliza a los OM ocupados por el método de Schmidt, y el conjunto de orbitales obtenidos serán los utilizados en la etapa CI.

En general, en sistemas con un simple enlace, un pequeño CASSCF que permita la adecuada disociación del sistema, proporciona un conjunto de OM virtuales a larga distancia, adecuados para la proyección. Sin embargo, en moléculas con enlaces múltiples, puede ser conveniente localizar pares solitarios y enlaces, con objeto de evitar, posibles mezclas de orbitales con la misma simetría dentro del espacio de los OM ocupados. En estos casos resulta especialmente adecuado realizar un *pair-wise* MCSCF a largas distancias, que nos proporcione el conjunto de los OM para proyectarlos tanto a cortas como a largas distancias.

2.2.2.3. Métodos DCCI

El tratamiento de la correlación diferencial surge como método aproximado al cálculo de la energía de correlación y resulta de gran interés en sistemas donde el cálculo de ésta resulta inviable. El objetivo de este método es evaluar únicamente aquellas contribuciones que afectan de modo diferente a las distintas situaciones que estamos estudiando, obviando el cálculo del resto que, o bien, permanecen constantes, o simplemente no afectan.

Siguiendo el esquema propuesto por Goddard y col. [83-84] y su refinamiento posterior propuesto por Merchán *et al.* [85-86], el tratamiento de la correlación diferencial en sistemas donde existe un enlace químico en el sentido clásico, por apareamiento de electrones de cada subsistema, implica fundamentalmente incluir los efectos de la modificación de los electrones directamente implicados en el enlace, la relajación del entorno, esto es, la polarización de los orbitales moleculares adyacentes acoplados al enlace, y por último las contribuciones de dispersión entre los fragmentos.

Los orbitales moleculares ocupados se obtiene a partir de un pequeño cálculo MCSCF sobre las configuraciones del enlace, que permite la descripción de

la correcta disociación del sistema. Los orbitales moleculares virtuales se localizan proyectándolos sobre los orbitales virtuales de los fragmentos de manera que se mantenga el mismo sentido físico y puedan ser identificados a las diferentes distancias [32], ortogonalizándolos a los ocupados por el método de Schmidt.

El espacio configuracional, {DCCI}, estará constituido por:

- 1) Una CI restringida que comprende el espacio activo completo CAS formado a partir de los orbitales moleculares σ y σ^* , (obtenidos previamente mediante un cálculo MCSCF), es decir los determinantes: $|\sigma\bar{\sigma}|, |\sigma\bar{\sigma}^*|, |\bar{\sigma}\sigma^*|, |\sigma^*\bar{\sigma}^*|$.
- 2) La CI completa del orbital molecular σ , que incluye los determinantes del tipo: $\sigma^2 \rightarrow \sigma^*r, \sigma^2 \rightarrow rs, \sigma \rightarrow r$ para cualquier r y s .
- 3) La polarización de los orbitales, moleculares adyacentes acoplados al enlace, que incluye los determinantes del tipo: $a\sigma^2 \rightarrow \sigma^{*2}r, a\sigma^2 \rightarrow \sigma^{*2}r, a\sigma^2 \rightarrow \sigma^*rs, a\sigma \rightarrow rs$, para cualquier a, r y s .

Por último y con objeto de considerar todas las contribuciones que se anulan al disociar el enlace, se define el conjunto de configuraciones, que implican monoexcitaciones simultáneas sobre cada fragmento, que por analogía con las interacciones moleculares, se asocian a contribuciones de dispersión entre los dos fragmentos, {DISP}.

Utilizando las configuraciones incluidas en {DCCI} y {DISP}, se lleva a cabo un cálculo de interacción de configuraciones variacional-perturbacional, basado en el algoritmo CIPSI [56,57]. De esta forma se definen cuatro formalismos que se denominan CIPSI-2/DCCI, CIPSI-3/DCCI, CIPSI-2/DISP y CIPSI-3/DISP, donde CIPSI-2 indica que únicamente se consideran las dos clases de determinantes pertenecientes a los subespacios S y s , y en CIPSI-3 la tercera clase de determinantes medios M . Estos subespacios, obtenidos tal y como se explico en el método CIPSI, se definen lógicamente en los subespacios {DCCI} y {DISP} respectivamente. Las energías y función de onda se calculan, al igual que

antes, mediante las ecuaciones (2.54) y (2.55).

El comportamiento del método CIPSI/DCCI es pseudovariacional en el cálculo de D_e , puesto que al aumentar el número de determinantes tratados variacionalmente, el valor de D_e tiende al FCI, mientras que cuando se aumenta el tamaño del conjunto de base, tiende al valor experimental. Paralelamente la calidad de las curvas obtenidas son comparables, si no mejor, a las obtenidas con métodos tales como MRCI, mucho más costosos [85-86].

2.2.2.3.1. Tratamiento de la correlación diferencial en sistemas débilmente enlazados.

La energía de interacción entre dos sistemas, se puede expresar como la suma de diversas contribuciones [87-92]:

- Energía Coulombiana que resulta de la interacción electrostática entre las distribuciones de carga.
- Energía de polarización ligada a la inducción mutua y por tanto a la reorganización de la nube de electrostática.
- Energía de repulsión por intercambio.
- Energía de transferencia de carga.
- Energía de dispersión.

Todas ellas, con la salvedad de la última contribución, son conceptos derivados de la física clásica. Sin embargo la energía de dispersión sólo es interpretable en el contexto de la mecánica cuántica. De este modo se interpretan las importantes interacciones observadas entre sistemas no polares.

El origen de la energía de dispersión está en la interacción entre multipolos instantáneos. Estos multipolos se deben a las fluctuaciones de la posición del núcleo atómico y de los electrones, lo que hace que los sistemas apolares, incluso de simetría esférica, como los átomos aislados, presenten este tipo de multipolos instantáneos. Como consecuencia del acoplamiento entre los multipolos asociados a cada subsistema, los movimientos de los electrones de cada

subsistema dejan de ser independientes y la energía del sistema completo sufre una estabilización adicional, la cual está determinada por la naturaleza cuántica de los electrones. El valor de estos multipolos viene dado por la posición instantánea de núcleos y electrones, que varía con el tiempo, siendo, lógicamente, el valor medio sobre todas las posiciones, igual a cero.

El hecho de que la energía de dispersión sea consecuencia de interacciones entre multipolos instantáneos, hace que no se pueda obtener como una parte de la energía de interacción, cuando se emplea un método de cálculo que promedia el efecto de todos los electrones del sistema. En este sentido, la aproximación Hartree-Fock presenta una importante limitación cuando la energía de correlación del sistema iguala la energía de dispersión como ocurre a largas distancias internucleares.

La energía de dispersión es muy importante dentro del campo de las interacciones débiles y por este motivo en este tipo de sistemas una evaluación precisa de la energía de interacción requerirá, si se aplica un método SCF, que la energía de correlación sea calculada adecuadamente al final de dicho cálculo.

La evaluación de la energía de correlación puede llevarse a cabo mediante interacción de configuraciones de segundo orden Møller-Plesset, sobre el determinante fundamental RHF de referencia. La energía total por tanto vendría dada por la suma de tres términos: la energía del cálculo RHF, las contribuciones de segundo orden debidas a las mono-excitaciones y las contribuciones debidas a las di-excitaciones sobre el determinante fundamental.

Así podemos expresar la energía total en función de la distancia internuclear como:

$$E(R) = E_{\text{RHF}}(R) + \epsilon_s^{(2)}(R) + \epsilon_D^{(2)}(R) \quad (2.76)$$

El primer término, E_{RHF} , incluye las contribuciones Coulombianas, de intercambio, de polarización y de transferencia de carga [93]. El segundo término debido a las monoexcitaciones $\epsilon_s^{(2)}$, incluirá la polarización de spin, que únicamente afecta a sistemas capa abierta, anulándose este término en sistemas capa cerrada debido al teorema de Brillouin. En el último término $\epsilon_D^{(2)}$, que representa las diexcitaciones, es donde se encuentra la mayor parte de la energía de correlación. Este término alcanza especial interés cuando se calcula mediante el uso de orbitales localizados ya que en este caso se pueden diferenciar claramente dos contribuciones,

a saber, la correlación intramolecular o intrasistema, $\epsilon_{\text{intra}}^{(2)}$, y la correlación intermolecular o intersistema, que representamos por $\epsilon_{\text{dis}}^{(2)}$.

La correlación intramolecular se obtiene a partir de las diexcitaciones sobre orbitales del mismo fragmento, mientras que la correlación intermolecular se obtiene por las diexcitaciones sobre orbitales pertenecientes a fragmentos diferentes y es lo que se asocia a la energía de dispersión. Esta diferenciación solo es posible cuando se utilizan orbitales localizados.

La energía total para un sistema capa en cerrada se puede expresar, por tanto, como la energía RHF más las contribuciones de la correlación intra e intermolecular.

$$E(R) = E_{\text{RHF}}(R) + \epsilon_{\text{intra}}^{(2)}(R) + \epsilon_{\text{dis}}^{(2)}(R) \quad (2.77)$$

Paralelamente, podemos calcular la energía de interacción como diferencia entre las energías a la distancia de enlace y en el límite de disociación

$$\Delta E = \Delta E_{\text{RHF}}(R) + \Delta \epsilon_{\text{intra}}^{(2)}(R) + \epsilon_{\text{dis}}^{(2)} \quad (2.78)$$

con la peculiaridad de que la energía de dispersión a largas distancia se anula, y, por tanto, su contribución será únicamente la correspondiente a la distancia de equilibrio.

En el caso de interacciones débiles, donde la contribución fundamental es debida a las fuerzas de dispersión, el cálculo de energías de enlace mediante Interacción de Configuraciones es muy problemático, fundamentalmente cuando se utilizan orbitales deslocalizados. Este hecho se debe a que las contribuciones inter- e intra-moleculares se encuentran mezcladas. El uso de orbitales moleculares localizados, ayuda a resolver este problema, así y todo, las colas de ortogonalización pueden hacer difícil la separación. Por otro lado, la energía de dispersión es mucho más pequeña que la energía de correlación intramolecular, y, por tanto, se hace necesario calcular la energía de correlación con gran precisión.

La contribución intramolecular se mantiene usualmente constante con la distancia internuclear, es decir no varía prácticamente desde el mínimo al límite de disociación. Este hecho hace que, aunque su contribución a las energías absolutas sea muy importante, no afecte, sin embargo, a las energías de enlace, puesto que no

se incluye dentro de la energía de correlación diferencial que interviene en la formación de un enlace. Por tanto el término $\Delta \epsilon_{\text{intra}}^{(2)}$, será muy pequeño y su contribución a la energía de interacción será despreciable. Paradójicamente el término de dispersión, varios órdenes de magnitud más pequeño a la distancia de enlace, se anula en el límite de disociación, convirtiéndose de este modo en la principal contribución al enlace.

$$\Delta E = \Delta E_{\text{RHF}}(R) + \epsilon_{\text{dis}}^{(2)} \quad (2.79)$$

En este sentido, en el cálculo de energías de interacción en sistemas débilmente enlazados, donde la contribución fundamental es la energía de dispersión, se presentan tres posibilidades:

1) Calcular la energías absolutas exactas, dentro de la base empleada, de las dos conformaciones diferentes implicadas, ésto es, en el mínimo de la superficie de energía potencial y en el límite de disociación. Esto implicaría el cálculo de la Interacción de Configuraciones Completa, FCI, que dado el tamaño de los sistemas que estamos estudiando obviamente no es posible.

2) Truncar la expansión de configuraciones. Existen numerosos tratamientos y aproximaciones para ello, pero este planteamiento presenta el inconveniente de que dado el poco peso de las contribuciones de dispersión en la función de onda, el espacio seleccionado estaría constituido mayoritariamente por los términos de correlación intramolecular, y, por tanto, estaríamos dejando justamente las contribuciones de dispersión a las cuales se debe precisamente el enlace.

3) Evaluar las contribuciones diferenciales relevantes para el cálculo de la energía de interacción, ésto es, considerar únicamente la correlación diferencial. De este modo, incluimos precisamente estas pequeñas contribuciones que caracterizan el enlace directamente, sin considerar el resto, limitando nuestros esfuerzos de cálculo al tratamiento más extenso y adecuado posible de estas contribuciones. Lógicamente, la evaluación tan sólo de la correlación diferencial nos permite trabajar con una expansión de configuraciones de tamaño moderado, con el considerable ahorro de tiempo de CPU y memoria que ello supone.

Por todo ello, a lo largo de este trabajo, el estudio de interacciones débiles, lo hemos realizado evaluando únicamente la correlación diferencial como método aproximado, preciso y barato para estudiar este tipo de interacciones.

Muchos de los sistemas estudiados se caracterizan porque no contienen enlaces químicos en sentido estricto, de manera que la evaluación de la correlación diferencial se reduce únicamente a la evaluación de las contribuciones de dispersión entre los fragmentos, ya que el resto de las contribuciones no se dan. Este hecho hace que el procedimiento se simplifique enormemente.

Un primer paso para evaluar la correlación diferencial, evidentemente, consiste en localizar los orbitales moleculares. Por otro lado puesto que el proceso parte de un cálculo RHF, con objeto además de mejorar los orbitales moleculares virtuales de valencia el método utilizado ha sido el HAO [32], obteniendo así orbitales mejorados y localizados con los que realizar la CI.

La interacción de configuraciones se realiza a partir de un espacio seleccionado incluyendo, únicamente, y en el mayor número posible, las diexcitaciones del tipo $ab \rightarrow rs$, para cualquier a y b orbitales moleculares localizados sobre los fragmentos A y B respectivamente, y, en general, para cualquier orbital virtual r y s . Las contribuciones más importantes del espacio de configuraciones, que constituye el subconjunto {DISP}, son evaluadas variacionalmente y el resto hasta completar el espacio por perturbación. Las energías así calculadas representarán la contribución de las fuerzas de dispersión al enlace, mientras que el resto de contribuciones posibles, si las hay, serán evaluadas a nivel SCF.

2.2.2.3.2. Aproximación a la energía de interacción experimental.

Hasta aquí hemos tratado de cómo evaluar la energía de dispersión, y la conclusión más generalizada ha sido precisamente la dificultad que presenta el cálculo de esta magnitud. Con objeto de establecer los factores que dificultan su cálculo, vamos a analizar las magnitudes de las que depende y como pueden afectar a ésta desde un punto de vista teórico.

Siguiendo la fórmula de London, la energía de dispersión a largas distancias internucleares puede aproximarse como

$$\epsilon_{\text{dis}}^{\text{London}} = -\frac{3}{2} \frac{I_A I_B}{I_A + I_B} \frac{\alpha_A \alpha_B}{R^6} \quad (2.80)$$

donde α representan las polarizabilidades, I los potenciales de ionización de los fragmentos A y B, y R la distancia entre los centros de carga A y B.

Una descripción precisa de la energía de dispersión implica, la adecuada descripción de las polarizabilidades de los fragmentos, que como es sabido son magnitudes muy difíciles de reproducir desde un punto de vista teórico, siendo necesario el uso de conjuntos de base muy extensos. En este sentido, el cálculo de la energía de dispersión presenta una importante limitación, que es fundamentalmente, la descripción inadecuada de las polarizabilidades. Por este motivo el cálculo de la energía de dispersión, vendrá afectada por el error implícito en el cálculo de las polarizabilidades de los fragmentos.

Por otro lado, hay que considerar el problema del error desuperposición de base (BSSE) el cual, dadas los valores tan pequeños que estamos calculando, puede llegar a ser del mismo orden de magnitud que la energía de interacción [94].

Es por todo lo expuesto que aun con un tratamiento extenso de la correlación diferencial, es muy difícil evaluar correctamente la energía de dispersión, ya que no se trata únicamente de la dimensión del espacio configuracional. Nicolas y Spiegelman [95], proponen una aproximación a las energías de interacción experimentales para sistemas débilmente enlazados, mediante un procedimiento semiempírico corrigiendo las energías de dispersión mediante un factor calculado empíricamente, de modo que compense los defectos derivados de la incorrecta descripción de las polarizabilidades de los fragmentos.

Los autores [95], a partir de la fórmula de London, aplicada a largas distancias, donde tiene vigor, y mediante los datos más precisos -teóricos o experimentales-, de potenciales de ionización y polarizabilidades, calculan la energía de dispersión a largas distancias. Este valor semiempírico diferirá, lógicamente, del calculado teóricamente, pero la comparación de ambos resultados permite obtener un factor que corrija este valor teórico. Este factor lleva implícitos los defectos que se puedan derivar del conjunto de base, que aparecen en los potenciales de ionización, y las polarizabilidades. Puesto que dichos efectos no varían con la distancia se puede corregir toda la curva con el mismo factor. Lógicamente de esta forma únicamente se corrige el término de dispersión y por tanto el error de superposición de base producido en el cálculo SCF, se ha de evaluar por separado en este proceso.

De este modo, si consideramos despreciable el término de la correlación intramolecular $\Delta \epsilon_{\text{intra}}$, suposición muy usada en sistemas capa cerrada, podemos evaluar la energía de interacción ΔE como:

$$\Delta E = \Delta E_{\text{RHF}} + \delta_{\text{BSSE}} + \epsilon_{\text{dis}}^{\text{corr}} \quad (2.81)$$

en la que ΔE_{RHF} y δ_{BSSE} representan la energía de interacción y corrección del error de superposición de base RHF, respectivamente, y $\epsilon_{\text{dis}}^{\text{corr}}$ representa la energía de dispersión corregida.

2.4. BIBLIOGRAFIA

- 1.-P.Jørgensen y J. Simons, "*Second Quantization Based Methods in Quantum Chemistry*". Academic Press., New York (1981).
- 2.-J. Lindenberg e Y.Öhrm, "*Propagators in Quantum Chemistry*". Academic Press., New York (1973).
- 3.-P.E.M. Siegbahn, A. Heiberg, J. Almlöf y B.O. Roos, *J. Chem.Phys.* 74 (1981) 2384.
- 4.-E. Schrödinger, *Ann. Physik*, 79 (1926) 734.
- 5.-F. Hund, *Z. Physik*.51 (1928) 759; 73 (1931)1.
- 6.-R.S. Mulliken, *Phys. Rev.*, 32 (1928) 186; 32 (1928) 761; 41 (1932) 49.
- 7.-M. Born y J.R. Oppenheimer, *Ann.Physik*, 84 (1927) 457.
- 8.-V. Fock, *Z. Physik*.,61 (1930) 126.
- 9.-D.R. Hartree, *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, 24 (1928) 89.
- 10.-J.C. Slater, *Phys. Rev.*, 35 (1930) 210.
- 11.-J.Simons, P. Jørgensen y T.U. Helgaker, *Chem. Phys.*, 86 (1984) 413.
- 12.-R. Levy y G. Berthier, *Int J. Quantum Chem.*, 2 (1968) 307.
- 13.-A. Szabo y N.S. Otslund, "*Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic structure Theory*". Mc Millan, New York (1982).
- 14.-J. Hinze, *J. Chem. Phys.* 59 (1973) 6424.
- 15.-B.O. Roos, "*Proccedings of the Advanced Nato Study Institute*", Bad Windsheim (1982).
- 16.-B.O. Roos, "*Ab initio methods in Quantum Chemistry*" (K.P. Lawley, ed.) Wiley, New York (1987).
- 17.-C.C.J. Roothaan, *Rev. Mod.Phys.*, 23 (1951) 69; 32 (1960) 179.
- 18.-S. Huzinaga, *Phys. Rev.*, 120 (1960) 866.
- 19.-A.C. Hurley, "*Introduction to the Electron Theory of small Molecules*"., Academic Press., New York (1976).
- 20.-R. Carbó, Ll. Domingo y J. Gregorí, *Int J. Quantum Chem. Soc*, 90 (1968) 1953.
- 21.- V. Mckoy y O. Sinanoglu, "*Modern Quantum Chemistry*". (Ed.O. Sinanoglu) Academic Press., New York (1965) vol. 2.
- 22.-C.F. Bender y E.R. Davidson, *J. Chem. Phys.*, 47 (1967) 4172.
- 23.-P.O. Löwdin, *Phys. Rev.*, 97 (1955) 1474.
- 24.-W.A. Goddard III, T.H. Dunning Sr., W.J. Hunt y P.J. Hay , *Acc. Chem. Res.*, 6 (1973) 368.
- 25.-W.A. Goddard III y L.B. Harding, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 29 (1978) 363.
- 26.-H.P. Kelly, *Phys. Rev.* 136B (1964) 896.

- 27.-H.J. Silverstone y M.C. Yin, *J. Chem. Phys.*,49 (1968) 2026
- 28.-W.J. Hunt, W.A. Goddard III, *Chem. Phys. Lett.*, 3 (1969) 414.
- 29.-C.W. Bauschlicher Jr., *J. Chem. Phys.*,72 (1980) 880.
- 30.-S. Huzinaga y C. Arnau, *J. Chem. Phys.*, 54 (1971) 1948.
- 31.-G. Chambaud, M. Gerard-Aïn, E. Kassab, B. Lévy y P.Pernot, *Chem. Phys.*90 (1984) 271.
- 32.-F. Illas, M. Merchán, M. Pelisier y J.P. Malrieu, *Chem. Phys.* 107 (1986) 361.
- 33.-H.F. Schaefer y W. H. Miller Eds., "*Modern Theoretical Chemistry*",vol .III Plenum New York (1977).
- 34.-R.McWeeny, *Proc. R. Soc. (London)* A232 (1955) 114.
- 35.-W.H. Adams, *Phys. Rev.* 156 (1967) 2934.
- 36.-G. Das y A.C. Walh, *J. Chem. Phys.* 47 (1967) 2934.
- 37.-A.C. Walh y G. Das, *Adv. Quantum Chem.* 5 (1970) 271.
- 38.-R. Shepard y J.Simons, *Int. Quantum Chem.* S14 (1980) 211.
- 39.-B.H. Lengsfeld III, *J. Chem. Phys.* 73 (1980) 382.
- 40.-H.J. Werner y W. Meyer, *J. Chem. Phys.* 73 (1980) 2342.
- 41.-C.C.J. Roothaan, J. Detrich y D.G. Hopper, *Int. J. Quantum Chem.* S13 (1979) 93.
- 42.-H.J.Aa Jensen y P.Jørgensen, *J. Chem. Phys.* 80 (1984) 1204.
- 43.-P.Jørgensen y J. Linderberg, *Int. J. Quantum Chem.* 4 (1970) 587.
- 44.-B. Lévy, *Chem. Phys. Lett.* 4 (1969) 17.
- 45.-R. Fletcher, "*Practical Methods of Optimization*" Wiley, New York (1980).
- 46.-E.R. Davidson, *J. Comput. Phys.* 17 (1975) 87.
- 47.-E.R. Davidson, *J. Phys. A* 13 (1980) L179.
- 48.-B. Liu en "*Numerical Algorithms in Chemistry: Algebraic Methods*",
Proceedings from the workshop of the National Resource for Computation on
Chemistry Berkeley (1978).
- 49.-J. Cizek Y J. Paldus, *Phys. Scr.*, 21 (1980) 251.
- 50.-P.O. Löwdin y O. Gascinki, *Int. J. Quantum Chem.Symp.* 5 (1971) 685.
- 51.-B.H. Brandow, *Rew Mod. Phys.*39 (1967) 771. *Adv. Quantum Chem.* 10
(1977) 187; *Int. J. Quantum Chem.*15 (1979) 207.
- 52.-J. Paldus y J. Cizek, *Adv. Quantum Chem.* 15 (1979) 207.
- 53.-K.A. Brueckner, *Phys. Rev.* 97 (1955) 1353; 100 (1955) 36.
- 54.-J. Goldstone, *Proc. Roy. Soc. Scr.* A239 (1959) 267.
- 55.-K.A. Brueckner, "*The Many Body Problem*" New York, (1959).
- 56.-B. Huron , J. P. Malrieu Y P. Rancurel, *J. Chem. Phys.* 58 (1973) 5745.
- 57.-E. Oliveres, M. Rivière, J.P. Malrieu y Ch. Teichtel, *Chem. Phys. Lett.* 57
(1978)20.;*J. Am. Chem. Soc.* 101 (1978) 318.
- 58.-M. Pelissier, Tesis Doctoral (Toulouse, 1980).

- 59.-F. Spiegelmann y J.P. Malrieu, *Chem. Phys. Lett.* 57 (1980) 214.
- 60.-R.J. Buenker y S.D. Peyerimhoff, *J. Chem. Phys.* 55 (1971) 814; *Theor. Chim. Acta* 35 (1974) 33; *Chem. Phys.* 9 (1975) 75.
- 61.-P.J. Bruna, G. Hirsch y S.D. Peyerimhoff, *Mol. Phys.* 42 (1981) 875.
- 62.-P.J. Bruna, G. Hirsch, M. Peric y S.D. Peyerimhoff, *Mol. Phys.* 40 (1980) 521.
- 63.-W. Butscher, S.K. Shih, R.J. Buenker y S.D. Peyerimhoff, *Chem. Phys. Lett.* 52 (1977) 457.
- 64.-S. Evangelisti, J.P. Daudey y J.P. Malrieu, *Chem. Phys.*, 75 (1983) 91.
- 65.-F. Illas, J. Rubio y J.M. Ricart, *J. Chem. Phys.* 88 (1988) 260.
- 66.-S.R. Langhoff y E.R. Davidson, *Int. J. Quantum Chem. Soc.* 9 (1974) 61. E.R. Davidson "The world of Quantum Chemistry" , (eds. R. Daudel y B. Pullman, Reidel, Dordrecht, 1974); E. R. Davidson y D. W. Silver, *Chem. Phys.*, 52 (1977) 403.
- 67.-R.J. Buenker, S.D. Peyerimhoff y W. Butcher *Mol. Phys.* 35 (1978) 771.
- 68.-I. Shavitt en, "Modern Theoretical Chemistry", (Ed. H.F. Schaefer y W. H. Miller) Plenum, New York (1977).
- 69.-B.O. Roos, *Chem. Phys. Lett.*, 15 (1972) 153.
- 70.-B.O. Roos y P.E.M. Siegbhan, "Modern Theoretical Chemistry", (Ed. H.F. Schaefer y W. H. Miller) Plenum, New York (1977).
- 71.-P.E.M. Siegbhan, *J. Chem. Phys.* 72 (1980) 1647.
- 72.-R.B. Brooks, y H.F. Schaefer III, *J. Chem. Phys.*, 70 (1979) 5092.
- 73.-R.B. Brooks, W. D. Laidig, P. Saxe, N.C. Handy y H.F. Schaefer III, *Phys. Scr.* 21 (1980) 312.
- 74.-W. Duch y J. Karwowski, *Theor. Chim. Acta* 51 (1979) 175.
- 75.-W. Duch, *Theor. Chim. Acta* 57 (1980) 299
- 76.-P. Tavan y K. Schulten *J. Chem. Phys.* 72 (1980) 3547.
- 77.-P.R. Taylor, *J. Chem. Phys.* 74 (1981) 1256.
- 78.-B. Liu y M. Yoshimine, *J. Chem. Phys.* 74 (1981) 612.
- 79.-H. Lischka, R. Shepard, F.B. Brown y I. Shavitt, *Int. J. Quantum Chem. Symp.*, 15 (1981) 91.
- 80.-P. Saxe, D.J. Fox, H.F. Schaefer III y N.C. Handy, *J. Chem. Phys.* 77 (1982) 5584.
- 81.-P.J. Knowles y N.C. Handy, *Chem. Phys. Lett.* 155 (1989) 513.
- 82.-S. Zarrabian, C.R. Sarma y J. Paldus, *Chem. Phys. Lett.* 155 (1989) 183.
- 83.-E.A. Carter y W.A. Goddard III, *J. Phys. Chem.* 88 (1984) 1485.; 91 (1987) 4651; *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 2180; *J. Chem. Phys.* 86 (1986) 862; 88(1988) 1752; 88(1988) 3132.
- 84.-J.B. Schilling, W.A. Goddard III y J.L. Beauchamp, *J. Phys. Chem.* 91 (1987) 4470; 91 (1987) 5616; *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 5565; 109 (1987) 5573.

-
- 85.- M.Merchán, J.P. Daudey, R. Gonzalez-Luque e I. Nebot-Gil, *Chem. Phys.*, 141 (1990) 285.
- 86.-I. Nebot-Gil, R. Gonzalez-Luque, M.Merchán y J.P. Daudey, *Anal. de Fisica A*, 86 (1990) 85.
- 87.-J.M. Murell, M. Rindic y D.R. Williams, *Proc. Roy.Soc. A*, 284 (1965) 566.
- 88.-T. Fueno, S. Nagase, K.Tatsumi y K. Yamaguchi, *Theor. Chim. Acta* 26 (1972) 43.
- 89 .-J.P. Daudey, P.Claverie y J.P. Malrieu, *Int. J. Quantum Chem.* 8 (1974) 1.
- 90.-K. Fukui y H. Fujimoto, *Bull. Chem.Soc.Japan* 41 (1986)1989.
- 91.-H. Fugimoto, S.Kato, S. Yamabe Y K. Fukui, *J. Chem. Phys.*60 (1974) 572.
- 92.-M.V. Basilevsky y M.M. Berenfield, *Int. J. Quantum Chem.* 6 (1972) 555.
- 93.-K.J. Morokuma, *J. Chem. Phys* 55 (1971) 1236.
- 94.-J.H.van Lenthe, J.G.C.M. van Duijneveldt-van de Rijdt y F.B. van Duijneveldt en "*Ab initio methods in Quantum Chemistry*" (K.P. Lawley, ed.) Wiley, New York (1987), y referencias allí citadas.
- 95.-G. Nicolas y F. Spiegelman, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 5410.

INTERACCIONES DEBILES

En este capítulo vamos a desarrollar el estudio de algunos sistemas enlazados mediante interacciones débiles. Dentro de la gran variedad de sistemas que presentan este tipo de interacciones y dado que el objeto de esta tesis es el estudio de la interacción metal-molécula, hemos restringido el nuestro a una serie de sistemas característicos como son los formados por metales de transición y ligandos insaturados, como olefinas y acetilenos.

La necesidad de describir adecuadamente ciertos modelos de complejos superficiales presentes en el transcurso de algunas reacciones como las reacciones catalíticas, lleva a plantear el problema, aún no resuelto completamente, de una descripción rigurosa y sistemática del enlace entre átomos metálicos y ligandos orgánicos, de tal forma que los complejos formados disocien en los átomos metálicos neutros en su estado electrónico fundamental o en algunos de los estados excitados electrónicos más bajos.

Las dificultades surgidas en la descripción, siquiera cualitativa de este tipo de interacciones, aun en los casos más simples, nos ha llevado a abordar el estudio de algunos complejos representativos y de los que se disponen de datos experimentales y teóricos haciendo uso de una metodología sofisticada.

3.1 ANTECEDENTES HISTORICOS

El estudio de complejos entre metales de transición y ligandos insaturados tales como olefinas y acetilenos, estimulado por la existencia de datos experimentales precisos [1-8], ha sido objeto de gran interés durante muchos años [9-18]. La aplicación de estos sistemas a campos tales como la catálisis heterogénea u homogénea y la química de superficies, o simplemente la necesidad de entender a nivel de fundamentos el enlace metal-ligando justifica sobradamente dicho interés. Así el papel de numerosos complejos de transición como catalizadores de reacciones importantes como isomerización, dimerización, polimerización, oxidación o hidrogenación de olefinas y acetilenos [19-20], ha motivado el estudio y la síntesis [21] de muchos complejos organometálicos, considerados como modelos para los intermedios de estas reacciones.

Por otro lado, los complejos olefínicos se utilizan como agentes de partida en numerosas reacciones de catálisis homogénea [20,22-23], como son las reacciones de adición nucleofílica y las reacciones cíclicas. Por este motivo, la interacción de acetileno y etileno con superficies de metales de transición han sido extensamente estudiadas tanto desde un punto de vista experimental como teórico.

Como resultado de estos trabajos, se conocen hoy día fundamentalmente cuatro tipo de productos de reacción de la interacción entre átomos metálicos y acetileno en matriz inerte [2,24-33]. Estos son:

- Estructuras σ -enlazadas de tipo radicalario.
- Estructuras π -coordinadas débilmente enlazadas.
- Estructuras de pares iónicos $M^+ L^-$ que isomerizan a estructuras vinílicas.
- Estructuras con enlace metal-hidrógeno que dan lugar a un producto de fotoinserción después de la fotólisis.

De todos ellos, vamos a centrar nuestro estudio en las estructuras π -coordinadas. Este tipo de estructuras son las más débilmente enlazadas, y son las únicas que se producen en la reacción con etileno.

En las estructuras π -coordinadas, el metal se encuentra localizado sobre el plano molecular del ligando, y equidistante de los dos átomos de carbono. Tradicionalmente, este tipo de estructuras, con ligandos con enlaces σ y π de dos centros, ha sido atribuida a una interacción dador-aceptor según el modelo propuesto por Dewar [34] en el cual se produce una donación electrónica del tipo σ desde los orbitales del enlace π del ligando, al orbital s o d_z^2 del metal y, análogamente, una retrodonación π de los orbitales del metal d_π a los orbitales antienlazantes π^* del ligando. Desde que la teoría del complejo π metal olefina fue aplicada por Chatt y Duncanson [35] en el año 1953 para explicar la naturaleza del enlace químico de un complejo de plata y etileno, se ha hecho un gran esfuerzo para analizar el enlace metal molécula en términos de transferencia de carga σ - π . La extensión relativa de estas contribuciones ha sido objeto de numerosos estudios con resultados frecuentemente contradictorios.

La necesidad de caracterizar estructuralmente y describir la naturaleza del enlace en estos complejos π ha motivado numerosos estudios teóricos que se refleja en un gran número de publicaciones en los últimos años [9-18,36-39].

Con objeto de entender las características y la naturaleza del enlace en estos sistemas, así como los problemas que se plantean en su estudio desde un punto de vista metodológico, vamos a analizar brevemente algunos trabajos anteriores sobre algunos complejos con acetileno y etileno centrandó nuestra atención en los más recientes y precisos.

Dentro de éstos podemos citar el trabajo realizado por Miralles *et al.* [36] sobre AlC_2H_2 y AlC_2H_4 . En el se realiza un análisis de la naturaleza de la interacción a diferentes niveles de cálculo SCF, CI, CI-MRMP2. Las conclusiones obtenidas son de interés, ya que se pone de manifiesto el peso exagerado de las configuraciones iónicas en la función de onda calculada respecto a la función de onda exacta, resultando las energías de disociación SCF, una vez corregidas del error de superposición de base (BSSE), de 1.46 y 0.98 kcal/mol para los complejos de acetileno y etileno respectivamente. El cálculo CI truncado tenderá a compensar los defectos del cálculo SCF, aproximando el balance entre las configuraciones iónicas y covalentes al de la función de onda exacta. El resultado de todo ello es que a este último nivel de cálculo los sistemas aparecen como no enlazados. La única descripción fiable del sistema se tiene cuando las configuraciones iónicas son correctamente correlacionadas por el conjunto de configuraciones de pequeña contribución, al introducir la correlación dinámica a gran escala, como en el estudio CI-MRMP2, en el que todas esas pequeñas contribuciones son evaluadas perturbacionalmente. A este nivel de cálculo la energía de interacción para estos

sistemas es de 2.44 y 1.81 kcal/mol para los complejos de acetileno y etileno respectivamente. Un análisis de la función de onda multirreferencial muestra paralelamente que las contribuciones más grandes se atribuyen a la correlación intramolecular que disminuye el peso de las configuraciones iónicas *Valence Bond*. Existen también configuraciones que implican donación σ y retrodonación π , pero su contribución es muy pequeña, y, por supuesto, no son las responsables del enlace. Estos sistemas son pues, complejos de van der Waals, y la causa del enlace se debe a las fuerzas de dispersión, que sólo se pueden evaluar cuando se incluye un gran número de configuraciones, algunas de las cuales reproducen precisamente la interacción entre situaciones iónicas instantáneas favorables en los dos sistemas, es decir, la energía de dispersión.

Un estudio análogo fue realizado por Nicolas y Barthelat [18] para el sistema CuC_2H_4 en sus estados más bajos. El estudio realizado sobre el estado fundamental $^2\text{A}_1$ a nivel SCF y CI resultó en que dicho estado no estaba enlazado. Sólo cuando se introducía la correlación electrónica sobre una base multirreferencial mediante el algoritmo CIPSI, (CI-MRMP2), aparecía un mínimo de 8.3 kcal/mol. Para los estados excitados $^2\text{A}_1$, $^2\text{B}_1$ y $^2\text{B}_2$, de este mismo sistema las energías de enlace calculadas resultaron ser de 20.8, 28.8 y 36.4 kcal/mol respectivamente. El análisis de la función de onda del estado fundamental indicaba que la transferencia de carga era despreciable y por tanto no se podía explicar el enlace mediante el modelo Dewar, sino como una interacción de tipo van der Waals donde el enlace era debido a las fuerzas de dispersión.

Posteriormente Nicolas y Spiegelman [37] amplían el estudio a los complejos CuC_2H_4 , AgC_2H_4 y AuC_2H_4 , evaluando únicamente las contribuciones de dispersión corregidas de forma semiempírica. Las energías de enlace calculadas para el primer sistema citado fue de 3, 14, 27 y 33 kcal/mol para el estado fundamental y los estados excitados más bajos $^2\text{A}_1$, $^2\text{B}_1$ y $^2\text{B}_2$ respectivamente. El hecho de que estas energías sean de menor magnitud que las calculadas anteriormente, puede deberse a los problemas derivados de un diferente truncamiento del espacio CI a las distancias de equilibrio y de disociación. Este es el error al que nos enfrentamos en muchas ocasiones, lo que hace que se traten diferentes porciones de correlación en cada una de las situaciones a estudiar. Para el complejo de plata, AgC_2H_4 , las energías calculadas para el estado fundamental, $^2\text{A}_1$, y los estados excitados más próximos a éste, $^2\text{B}_1$ y $^2\text{B}_2$ fueron de 2, 19 y 25 kcal/mol, mientras que para el complejo de oro, AuC_2H_4 , resultó ser de 12, 42 y 66 kcal/mol, respectivamente.

A nivel SCF, la interacción en los tres complejos en su estado

fundamental resultó ser repulsiva, indicando ya este hecho la debilidad del enlace. El análisis de la función de onda dio como resultado que la transferencia de carga en el sentido que planteaba el modelo Dewar era muy débil para los tres sistemas y por tanto no era la causa del enlace, que se asocia nuevamente a las fuerzas de dispersión.

Otro estudio interesante en este mismo campo y en complejos análogos a los anteriores, es el debido a Widmark *et al.*[17] sobre los sistemas NiC_2H_2 y PdC_2H_2 . Estos autores realizan un estudio CASSCF y posteriormente una CCI en la estructura de los mínimos. Los resultados obtenidos fueron los siguientes: A nivel CASSCF la energía de enlace para el estado fundamental del complejo de níquel, 3F , fue de 3 kcal/mol; la inclusión de la correlación dinámica aumentó esta energía a 14 kcal/mol; finalmente, tras aplicar la corrección de Davidson, la energía resultó de 19.3 kcal/mol. El mecanismo predominante del enlace es la donación π , que da lugar a una modificación substancial de la estructura de la olefina. No se aprecia retrodonación σ . En el complejo de paladio a nivel CASSCF aparecen dos mínimos: el primero de ellos a la distancia esperada de enlace, con una profundidad del pozo de 2 kcal/mol; el segundo, a distancias mayores, no produce distorsión apreciable en la geometría del ligando. Este mínimo es de mayor profundidad, 2.5 kcal/mol. La inclusión de parte de la correlación dinámica mediante la CCI, afecta al primer mínimo aumentando el pozo de potencial a 9.1 kcal/mol, pero, sin embargo, deja prácticamente inalterado al segundo.

Con posterioridad un estudio sobre el mismo complejo de paladio, realizado a diferentes niveles de cálculo, SCF, CI, CAS-CI, CAS-MRMP2 y CI-MRMP2 [38], y con una base análoga, da resultados diferentes. Al igual que otros complejos estudiados, en los cálculos SCF corregido del error de superposición de base y con una CI truncada el sistema aparece como no enlazado. A nivel CAS-CI y CAS-MRMP2 las energías de enlace calculadas fueron de 0.49 y 0.36 kcal/mol, mientras que a nivel CI-MRMP2 fue de 1.77 kcal/mol con un error de superposición de base de ± 0.3 kcal/mol, todo ello con una base de calidad DZ aumentada con funciones de polarización. Esta diferencia de energías, fundamentalmente entre los valores CAS y CI son significativas, ya que implica la existencia de configuraciones importantes que no pertenecen al CAS, y, por tanto que han de ser consideradas. Este hecho hace que las energías CI-MRMP2, sean mayores que las calculadas mediante el CAS. En este sentido, un tratamiento CAS puede presentar problemas, fundamentalmente cuando la magnitud del enlace es tan pequeña como en estos casos. Por otro lado, el cálculo MP2 multirreferencial de la energía de segundo orden incluye únicamente contribuciones pequeñas y eso supone una correcta aplicación de la teoría de perturbaciones. Finalmente hemos de

señalar el uso, en este trabajo, de orbitales moleculares localizados lo que hace que no sean tan importantes las ventajas del CAS-CI. Recordemos además que, en muchos casos, la realización de un CAS-CI MRMP2 es impracticable, por el gran número de mono- y di-excitaciones que se generan, con el inconveniente adicional de que algunas de ellas contribuyen substancialmente a la función de onda. Respecto a la naturaleza del enlace, se produce una contribución muy débil de transferencia de carga, por lo que nuevamente esta interacción no puede explicarse únicamente en base al modelo Dewar.

Para finalizar mencionaremos los estudios sobre el sistema PdC_2H_4 realizados por Jarque *et al.* [39]. Un trabajo preliminar de estos mismos autores a nivel SCF indicaba ya que la interacción era muy débil [13]. Un tratamiento posterior, incluyendo parte de la energía de correlación dinámica a nivel CI, fue realizado mediante el programa CIPSI, con un espacio de referencia de 10 determinantes. La energía de enlace, después de la optimización de la geometría resultó ser de 11.23 kcal/mol y, del análisis de la función de onda, los autores encuentran transferencia en el sentido que describe el modelo Dewar.

De todos los trabajos revisados en este capítulo, podemos concluir que este tipo de sistemas π coordinados presentan un enlace débil, el cual sólo es posible evaluar mediante un tratamiento exhaustivo de la correlación electrónica. Un tratamiento de la correlación de valencia, o correlación estática, únicamente no es suficiente para describir este tipo de interacciones, resultando en la mayoría de los casos estudiados a este nivel que no hay enlace. Paralelamente, las contribuciones de transferencia de carga en el sentido donación σ y retrodonación π , en los casos en que se dan, son muy débiles y no justifican el enlace, que se debe, fundamentalmente, al acoplamiento de las fluctuaciones instantáneas de carga en los fragmentos, que dan lugar a las fuerzas de dispersión, y que sólo se pueden reproducir por un gran número de configuraciones, todas ellas de peso muy pequeño.

Con esta exposición de algunos de los resultados más interesantes publicados hasta el momento para este tipo de sistemas débilmente enlazados, hemos establecido las características más importantes del enlace y los problemas que presenta su estudio desde un punto de vista teórico.

A lo largo de este capítulo, desarrollaremos el estudio de dos sistemas típicos de este tipo de interacciones, PdC_2H_2 y PdC_2H_4 .

De todos los metales del grupo del Pt, el paladio es el más efectivo catalizador en el importante área de la conversión de hidrocarburos. La superficies

de paladio proporcionan un sustrato en el que se pueden llevar a cabo reacciones con mayor precisión y selectividad que la que es posible en cualquier otro metal de transición, como por ejemplo la hidrogenación parcial y selectiva de dienos y alquenos [40]. En este sentido este metal es un perfecto modelo para el resto de los metales del grupo VIII. De hecho la capacidad del paladio para adsorber especies orgánicas con la suficiente fuerza para permitir reacciones, pero sin apenas distorsionar la estructura molecular de éstas [41], ha supuesto, desde el punto de vista de mecanismos de reacción, que sea considerado como un sustrato particularmente interesante en la química del acetileno.

El estudio de la adsorción y descomposición térmica de acetileno sobre superficies de metales de transición (Fe[42,43], Ni[44-50], Cu[49,51,52], Ru[53-55], Rh[56,57], Pd[58-61], Ag[62], W[63-65], Ir[66], Pt[67,68]) ha posibilitado la identificación y el estudio de la reactividad de los hidrocarburos intermedios formados en estas reacciones, y ha servido para dilucidar tanto estados de quimisorción del acetileno como mecanismos de desorción térmica. Paralelamente, el avance realizado en técnicas espectroscópicas precisas ha posibilitado el desarrollo en este campo.

Tysoe *et al.*[69,70], ya en 1983, obtuvieron que la adsorción de acetileno sobre Pd(111) a baja temperatura (~150K), se realizaba con el eje C-C paralelo a la superficie y que, tras un proceso de calentamiento, se podían observar dos caminos de reacción alternativos, dando productos gaseosos diferentes: la formación de benceno, y como reacción competitiva, la hidrogenación para formar etileno. La formación de benceno fue confirmada independientemente por otros autores [71,72], y también se observa como producto de la adsorción de acetileno sobre níquel mediante HREELS¹ [73], aunque, en este caso, la desorción no era posible. A temperatura ambiente, sin embargo, fueron identificados distintos productos. Mediante UPS² se observa la formación de vinilideno [70], mientras que mediante HREELS se observó que esta especie coexiste con etilidino [58,59].

Experiencias posteriores demostraron, mediante cinéticas de adsorción y UPS de acetileno sobre una superficie hidrogenada de paladio a 175K, que la adsorción se producía paralela a la superficie, y que, al aumentar la temperatura, el principal producto de desorción era etileno. Experimentos con deuterio sugirieron que el vinilideno podría ser el precursor en la formación de etileno mientras que el acetileno sería el responsable de la formación de benceno [74].

¹ High-Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy.

² Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy

Otros estudios análogos se realizaron sobre Pd(110). Brandy *et al.* [49] realizaron experiencias a 110K mediante EELS de las que deducen que el acetileno se adsorbe en la posición μ_3 y, forma enlaces σ con dos átomos metálicos y un enlace π con un tercero. Sin embargo, estas conclusiones son demasiado ambiciosas y sería necesario un estudio más sistemático y detallado para apoyarlas [81]. En este contexto Gentle y Muetterties realizan un estudio sobre la adsorción de C_2D_2 sobre Pd(110) a 143K mediante TDS³ [72], encontrando como productos de desorción mayoritarios C_2D_2 , a 208 y 323K, y D_2 a 358 y 473K, a bajas temperaturas, mientras que se observa la formación de una pequeña cantidad de benceno a 298K por desplazamiento químico .

Finalmente Rucker *et al.* [75] obtuvieron como productos de desorción de acetileno sobre Pd(110), C_2H_2 a 180K (con un amplio hombro hasta 500K), C_2H_4 a 260K, C_6H_6 a 250 y 420K y por último H_2 a 490K, lo que está en contradicción con los resultados obtenidos mediante TDS por Gentles y Muetterties. Los mismos autores [75] estudian la adsorción de C_2H_2 sobre Pd(111), los resultados son análogos, cambiando ligeramente el rango de temperaturas: se desorbe C_2H_2 a 190K , C_2H_4 a 350K, C_6H_6 a 250,490, 420K y por último H_2 a 450K (con un amplio hombro de 430-830K). En tercer lugar para la superficie de Pd(100), se desorbe C_2H_2 a 180K (con un amplio hombro hasta 250K), C_2H_4 a 305K, C_6H_6 a 260,380,470 y finalmente H_2 a 420K (con un amplio hombro de 495-625K). Experiencias análogas fueron realizadas para la adsorción de etileno y benceno sobre diferentes superficies de paladio, dando como productos etileno y benceno e hidrógeno respectivamente. En todos los procesos se detallan las energías de desorción de las que podemos concluir que, en general, el mas fuertemente enlazado a la superficie de paladio es el hidrógeno; después el etileno y por último el acetileno. Respecto al benceno, depende mucho del empaquetamiento del sustrato y de la temperatura.

Estudios equivalentes [76] realizados para la adsorción de etileno sobre una superficie de paladio dieron como productos de desorción, además de los ya nombrados compuestos C_4 y C_6 a ~ 300 y ~ 500 K respectivamente. Estos resultados contrastan con los obtenidos por Wang *et al.* [41] quienes encontraron que la desorción de etileno a 300K, era una proceso directo sin conversión en otras especies. Este comportamiento es totalmente diferente al de otros metales como Pt(111), Rh(111) y Ni(111) [56,77,78], donde se produce una mayor hibridación orbital y un acortamiento del enlace C-C, favoreciendo la resonancia y descomposición molecular.

³ Thermal Desorption Spectroscopy

De todas estas experiencias podemos concluir en primer lugar que acetileno y etileno se adsorben paralelos a la superficie del metal, sin apenas distorsión de la estructura molecular. Los productos de desorción de estas reacciones, que pueden ser los dos, dependiendo de la temperatura, se obtienen sin distorsión de la geometría, lo que caracteriza al paladio como un perfecto catalizador. Las energías de desorción son en cualquier caso mayores en el etileno que en el acetileno y la fortaleza de esta interacción sugiere que estos ligandos están π -enlazados a la superficie.

Precisamente, la numerosa bibliografía que existe al respecto, y, las grandes discrepancia que aparecen en la evaluación del enlace para estos sistemas, entre químicos experimentales y químicos teóricos, nos ha impulsado al estudio de los mismos desde una perspectiva diferente, mediante un tratamiento exclusivo de la correlación diferencial que interviene en la formación del enlace, obviando de esta forma todas aquellas contribuciones de la energía de correlación de mayor magnitud, que no afectan directamente al enlace, y que enmascaran las pequeñas contribuciones que son las responsables precisamente de la formación de éste.

3.2. SISTEMA PdC₂H₂

El complejo de paladio y acetileno en su estado fundamental 1A_1 deriva de la interacción entre acetileno en su estado fundamental $^1\Sigma^+$ y paladio en su estado fundamental 1S . El átomo de paladio, a diferencia del resto de metales que constituyen la denominada triada del níquel (Ni, Pd, Pt), presenta un estado fundamental 1S , correspondiente a la configuración $4d^{10}$. Este estado se encuentra claramente diferenciado del resto de estados excitados más próximos 3D , 3P y 3F . En efecto, el estado 3D ($4d^9 5s^1$) aparece 14.5 kcal/mol por encima y los estados 3P ($4d^9 5p^1$) y 3F ($4d^8 5s^2$) 69.2 y 93.9 kcal/mol, respectivamente. La presencia de estados tan diferentes desde un punto de vista energético llama la atención, más si consideramos que sus homólogos Ni y Pt presentan estados muy próximos en torno al estado fundamental [79].

El sistema paladio-acetileno en su estructura π -coordinada pertenece al grupo de simetría C_{2v} , si consideramos el átomo de paladio en el eje Z, equidistante de los dos átomos de carbono del ligando acetileno situado sobre el eje X, tal y como se muestra en la figura 3.1.

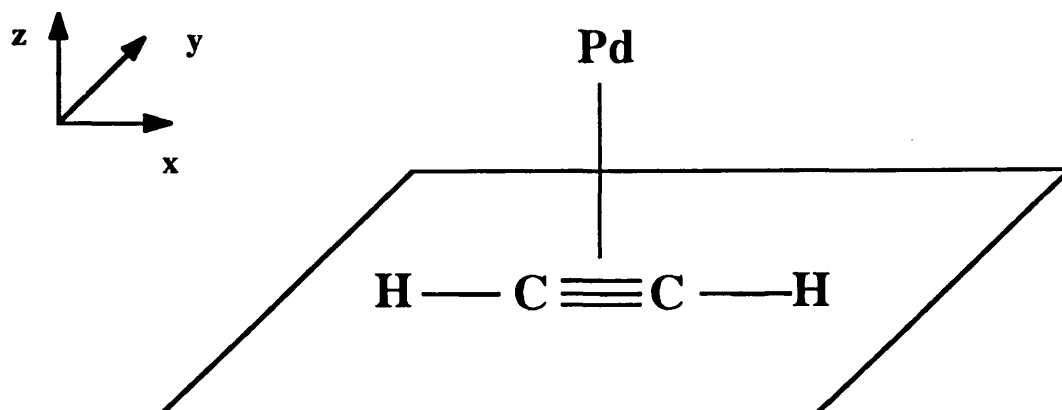


Figura 3.1. Estructura considerada de simetría C_{2v} para el sistema PdC_2H_2 .

La geometría inicial utilizada para el acetileno en todos los cálculos ha sido la geometría experimental del ligando aislado [80]. Estos parámetros se detallan en la tabla 3.1. La geometría del ligando se ha mantenido constante a lo largo de las curvas, variando únicamente la distancia paladio-acetileno, que hemos denominado r , ya que como se ha puesto de manifiesto en trabajos experimentales previos, la estructura molecular del ligando prácticamente no se distorsiona en la interacción con la superficie [41,81,82].

Tabla 3.1. Parámetros geométricos^a del acetileno.

	Distancias (a.u.)	Angulo (°)
C-C	2.273	-
C-H	2.003	-
H-C-C	4.276	180

^aRef [80].

El conjunto de base empleado es un conjunto de funciones gaussianas contraídas CGTO, de valencia, que representan los electrones más externos, a saber, para el átomo de paladio la capa 4d, y para los átomos de carbono las capas 2s y 2p. Los electrones de core se representan por pseudopotenciales no empíricos que incluyen parámetros *standard* [79,83,84]. La base ha sido optimizada para los estados fundamentales de los átomos con estos pseudopotenciales específicos [14]. La calidad de la base es doble- ζ aumentada para los átomos de paladio e hidrógeno por un conjunto de funciones de polarización p, y para los átomos de carbono por un conjunto de funciones de polarización d [85,86]. La contracción utilizada es (4s,1p,4d / 4s,4p,1d / 4s,1p) a [2s,1p,2d / 2s,2p,1d / 2s,1p], donde la información separada por barras se refiere a los átomos de paladio, carbono e hidrógeno respectivamente. Los parámetros de los pseudopotenciales utilizados para los átomos de carbono y paladio se detallan en la tabla 3.2. y los parámetros referentes a los conjuntos de base utilizados se detallan en la tabla 3.3.

Tabla 3.2. Parámetros de pseudopotenciales para los átomos de C y Pd.

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

Atomo	Z	l	α/a_0^2	n_i	C_i
C *	4	0	5.230460	-1	1.369250
				0	21.035110
		1	14.061160	0	-6.052010
Pd*	10	0	0.535080	-2	10.788350
				2	-0.210210
		1	0.522430	-2	12.492520
				2	-0.050410
		2	1.723880	-2	1.089130
				2	-8.479930

* Ref [14] .

Tabla 3.3. Parámetros de los conjuntos de base Gaussiana para los átomos de hidrógeno carbono y paladio.

Atomo	Estado	Orbital	Exponente	Coficiente
H *	² S	s	13.247900	0.019250
			2.003130	0.134420
			0.455867	0.469565
			0.124695	1.000000
		p	1.100000	1.000000
C *	³ P	s	2.382013	-0.242140
			1.443065	0.185265
			0.405847	0.591283
			0.138427	1.000000
		p	8.609570	0.043653
			1.943550	0.209497
			0.542798	0.502761
			0.152496	1.000000
		d	0.700000	1.000000
		Pd #	¹ S	s
0.020200	0.381700			
0.052800	0.826600			
0.017000	1.000000			
p	0.016000			1.000000
d	5.220200			0.034000
	1.779400			0.391300
	0.661200			0.509200
	0.188900			1.000000

* Ref [85] # Ref [86]

3.2.1. Cálculo de la energía de interacción

Los cálculos SCF han sido realizados mediante el programa PSHONDO [87], el cual incorpora el formalismo de pseudopotenciales de Durand y Barthelat [88,89] en el programa HONDO [90]. El error de superposición de base (BSSE) se ha calculado mediante la técnica de counterpoise (CP) [91], que consiste en calcular el límite de disociación para cada punto de la curva como la suma de la energía del subsistema A, al que se le ha añadido la base de B a una distancia R de A igual a la distancia A-B en el punto considerado, $E_A^{(B)}(R)$, y la energía del subsistema B con la base de A a la distancia R. Por tanto si definimos la energía de enlace como:

$$E_b = E_{AB}(R_\infty) - E_{AB}(R) \quad (3.1)$$

La energía de enlace corregida CP se define como:

$$E_b^{CP} = \left[E_A^{(B)}(R) + E_B^{(A)}(R) \right] - E_{AB}(R) \quad (3.2)$$

De este modo se pretende eliminar el error causado por la diferente calidad de la base o, al menos, poner un límite superior a la energía SCF. En efecto, la mayor extensión de la base en el complejo proporciona una mejor descripción de éste respecto a la que se obtiene de los fragmentos por separado a los que disocia, y por tanto la energía de enlace se ve afectada por este defecto en lo que se conoce como BSSE. Ante este problema, Boys y Bernardi [91] sugieren que se produce una máxima cancelación de errores cuando se calcula el efecto de una perturbación, si, los otros parámetros se mantienen constantes. A la hora del cálculo de la energía de enlace de un complejo, dicha sugerencia se traduce en la introducción de la corrección counterpoise explicada anteriormente.

Los resultados obtenidos del tratamiento SCF se muestran en la tabla 3.4. En ella hemos incluido las energías absolutas SCF, el límite de disociación corregido CP para cada punto (definido como la expresión encerrada entre corchetes en la fórmula (3.2.)) y las energías de enlace con y sin corrección de counterpoise.

En la figura 3.2. hemos representado estas energías de enlace frente a la distancia.

En ella se puede observar cómo, en la curva sin corregir (curva 1), aparece un mínimo muy débil a la distancia de 6.00 a.u. de 2.1 kJ/mol. Este mínimo desaparece cuando corregimos la curva del error de superposición de base (curva 2). El artefacto debido al error de superposición de base es del orden de la magnitud del enlace, y, por este motivo, a este nivel de cálculo, es difícil saber si el sistema está o no enlazado. En cualquier caso, hay que tener en cuenta que la corrección de counterpoise proporciona una estimación grosera de la magnitud del error [92,93] por lo que la única conclusión posible es que es necesario incluir la correlación electrónica.

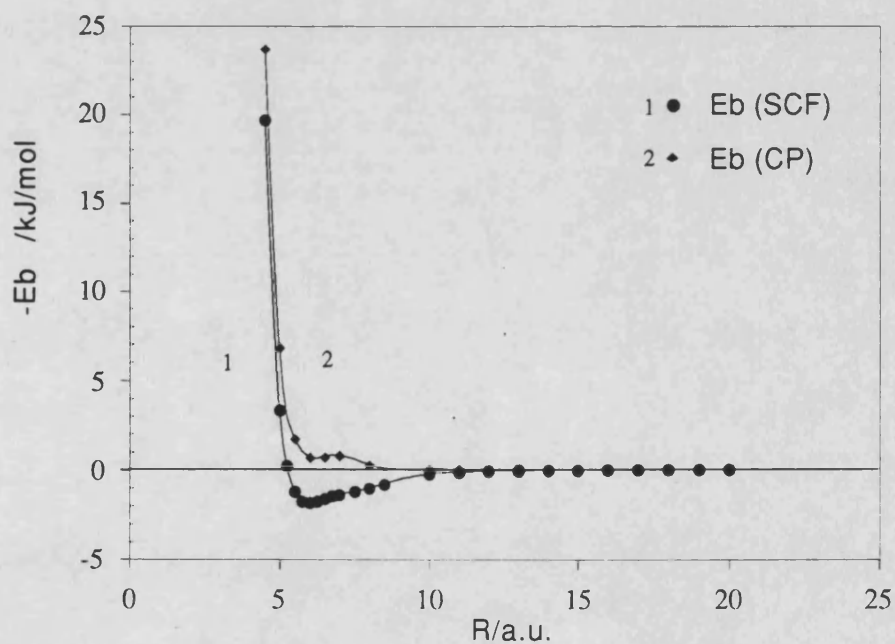


Figura 3.2. Curvas de energía potencial SCF de PdC_2H_2 , con y sin la corrección de counterpoise. Las energías son relativas al límite de disociación $\text{Pd}(^1\text{S})$ y $\text{C}_2\text{H}_2(^1\Sigma^+)$.

La pequeña magnitud de la energía de enlace y la larga distancia de equilibrio son características de complejos van der Waals. Sin embargo, resulta muy difícil justificar una posible doble transferencia de carga en el sentido que plantea el modelo Dewar, dado que no hemos establecido la existencia de un enlace. Únicamente podemos concluir que las contribuciones coulombianas, de polarización, y de transferencia de carga son del mismo orden que los efectos de repulsión por intercambio, y, por tanto, a este nivel de cálculo resulta muy difícil hablar de enlace y lógicamente mucho más encontrar las posibles contribuciones al mismo.

Trabajos previos [38,102] sobre este sistema con la misma base analizaron la población de recubrimiento de átomos, enlaces y orbitales, mediante Análisis de Población de Mulliken para la función de onda SCF, considerando los efectos de error de superposición de base. Las conclusiones de estos trabajos fueron que existe una pequeña transferencia de carga del orbital π del acetileno al orbital virtual s del paladio y, paralelamente, una retrodonación del orbital d_{xz} del paladio al orbital virtual π^* del acetileno. Aunque ambos fenómenos se producían muy débilmente, este esquema de donación y retrodonación se mantiene al corregir el defecto de extensión de base. Obviamente, estas conclusiones son sólo válidas desde un punto de vista cualitativo, ya que, como es sabido [103], el método de Mulliken hace una división de la población de recubrimiento en cierta medida arbitraria.

El cálculo SCF nos proporciona, sin embargo, la función de onda de referencia a partir de la cual generar la CI. A fin de evitar los posibles problemas de inconsistencia con la distancia que se podrían presentar del uso de OM SCF, hemos optimizado los orbitales virtuales de valencia mediante la técnica de Lévy [94]. Adicionalmente se ha efectuado una proyección de los orbitales de los fragmentos sobre el espacio molecular ocupado y virtual del complejo, tal y como se explicó en el capítulo dedicado al método de cálculo, con el fin de mantener el mismo contenido físico de la energía de correlación en todo el rango de distancias metal molécula [95]. El uso de OM localizados nos posibilita además de un tratamiento consistente y continuo de la correlación a lo largo de la curva, a pesar de truncar el espacio CI, la partición de la energía en sus diferentes contribuciones físicas, y, por tanto, un tratamiento específico de la correlación interelectrónica que representa las contribuciones de dispersión. Paralelamente el uso de OM virtuales de valencia localizados mejora la convergencia del proceso CI [96,97].

El cálculo de la energía de correlación electrónica, o más concretamente de la parte de ésta que afecta directamente a la formación del enlace, [37] esto es, la correlación diferencial debida a las fuerzas de dispersión, se ha llevado a cabo

mediante el programa CIPSI[98,99]: CIPSI2/DISP y CIPSI3/DISP [100,101].

El subespacio {DISP} se genera a una distancia próxima a la distancia de enlace, 5.25 a.u., puesto que el peso de estas configuraciones en la función de onda disminuye al aumentar la distancia, anulándose en el límite de disociación. Del espacio total {DISP} generado a partir de la función de onda de referencia, y constituido por 31844 determinantes, se han seleccionado dos espacios diferentes con objeto de analizar cómo afecta la perturbación en las diferentes truncaciones. El primero de ellos incluye un pequeño número de determinantes, 8447, que son aquéllos con un coeficiente mayor que $\tau = 4 \cdot 10^{-3}$. Este espacio representan un 26% del espacio total generado y serán evaluados variacionalmente. La perturbación del resto de determinantes no seleccionados es de $1.1 \cdot 10^{-4}$ a.u., para las particiones ENB y ENVP. El segundo espacio generado incluye a aquellos determinantes con un coeficiente mayor que $\tau = 1.6 \cdot 10^{-5}$, lo que supone 21125 determinantes que representa un 66% del espacio total {DISP}. La perturbación del resto de determinantes no incluidos en el espacio tratado variacionalmente es tan pequeña que prácticamente no afecta a la energía. Estos valores son de $2.2 \cdot 10^{-6}$, $2.4 \cdot 10^{-6}$ y $2.4 \cdot 10^{-6}$ a.u. para cada una de las particiones MP, ENB y ENVP respectivamente.

Las energías absolutas obtenidas para cada partición y las energías aproximadas de enlace a 5.25 a.u., para ambos espacios selecciones se detallan en la tabla 3.5

Obviamente, para el segundo espacio de 21125 determinantes la selección está totalmente convergida, siendo la contribución del resto de determinantes no incluidos en este espacio tan pequeña que no afecta prácticamente a los resultados y todas las energías calculadas convergen en el valor variacional CI. Esto demuestra que con un 66% del espacio total evaluado variacionalmente y el resto por perturbación obtenemos una buena aproximación al valor que obtendríamos evaluando la totalidad del espacio variacionalmente. Sin embargo conviene detenernos en los resultados obtenidos para la primera selección. Con este espacio que sólo representa un 26% del espacio total, el error de las energías obtenidas es del 2%, un error muy pequeño para el espacio seleccionado. Este resultado es importante puesto que nos proporciona una herramienta de trabajo para tratar grandes espacios CI con un error aceptable.

En nuestro caso, puesto que no nos enfrentamos a esta limitación de recursos y dado que nuestro objetivo es obtener energías de enlace muy precisas, hemos elegido el segundo espacio constituido por 21125 determinantes.

Tabla 3.5. Selección del espacio CI. Energías absolutas y energías aproximadas de enlace para los espacios seleccionados.

	$E^{5.25}$ (a.u.)	$E^{20.00}$ (a.u.)	$\Delta E(\text{kJ/mol})^a$
$\tau = 0.004, \text{NCF} = 8447^b$			
E_{CI}	-41.653941	-41.648222	15.00
E_{MP}	-41.654045	-41.648222	15.00
E_{ENB}	-41.654051	-41.648222	15.29
E_{EN}	-41.654051	-41.648222	15.29
$\tau = 1.6 \cdot 10^{-5}, \text{NCF} = 21125^b$			
E_{CI}	-41.654184	-41.648222	15.64
E_{MP}	-41.654186	-41.648222	15.64
E_{ENB}	-41.654186	-41.648224	15.64
E_{EN}	-41.654186	-41.648224	15.64

^a $\Delta E = E^{5.25} - E^{20.00}$.

^b Para $\tau = 0.00, \text{NCF} = 31844$

En la tabla 3.6. resumimos algunas energías absolutas y energías de enlace a diferentes distancias, con y sin la corrección CP de la función de onda SCF.

La distancia óptima de enlace calculada a partir de esos datos para el sistema paladio-acetileno es de 4.85 a.u., y la energía de enlace 17.36kJ/mol. La corrección del error de superposición de base rebaja la energía a 13.88 kJ/mol aunque no afecta a la distancia de enlace. Estos valores son sensiblemente distintos a los calculados a nivel SCF, las energías son mucho mayores incluso despues de la correccion del problema de extensión de base, lo que indica que la contribución de dispersión es la componente fundamental del enlace. Las distancias se acortan

sensiblemente, ya que este método tiende a contrarrestar las contribuciones iónicas que a nivel SCF se sobrevaloraban, afectando directamente a las distancias de enlace. Este hecho hace que nos encontramos en la zona de la curva SCF de mayor pendiente, donde las contribuciones repulsivas son muy grandes, y, puesto que la energía se calcula como suma de las distintas contribuciones SCF y CI (Ec.2.79.), la corrección de counterpoise es fundamental. A estas distancias el cálculo SCF subestima la energía de repulsión por intercambio y con la corrección de BSSE se tiende a compensar este error.

Tabla 3.6. Energías absolutas y energías de enlace, para algunas distancias de enlace, con y sin la corrección CP de la función de onda SCF para el sistema PdC₂H₂.

R/a.u.	E_{EN} / E_h	E_{EN}^{CP} / E_h	$E_b / \text{kJ/mol}$	$E_b^{CP} / \text{kJ/mol}$
4.75	-41.654787	-41.649551	17.21	13.74
4.85	-41.654844	-41.649551	17.36	13.87
5.00	-41.654730	-41.649541	17.06	13.61
5.25	-41.654186	-41.649496	15.64	12.30
5.50	-41.653424	-41.649353	13.64	10.67
15.00	-41.648219	-41.648219	0.00	0.00
20.00	-41.648224	-41.648224	0.00	0.00

En la tabla 3.7. resumimos las energías absolutas optimizadas en el mínimo y límite de disociación así como los valores calculados de las energías y distancias óptimas de enlace.

Tabla 3.7. Energías y distancias de enlace optimizadas

PdC ₂ H ₂	
r_e (a.u.)	4.85
$E(r_e)$ (a.u.)	-41.654844
$E(r_\infty)$ (a.u.)	-41.649551
D_e (kJ/mol)	13.88

De lo expuesto podemos concluir que el sistema paladio-acetileno está enlazado con una energía de 13.88 kJ/mol y que este enlace se debe a las fuerzas de dispersión que estabilizan la molécula. Los efectos de transferencia de carga son muy débiles y no los responsables del enlace, así como tampoco lo son el resto de contribuciones (coulombianas, de polarización, etc). El enlace es, por tanto, debido a la interacción entre los multipolos instantáneos que proporcionan una estabilización adicional del sistema determinada por la naturaleza cuántica de los electrones.

Estos resultados contrastan con los de trabajos anteriores en los que el sistema aparecía como no enlazado a nivel SCF o con una CI truncada y, también, con los obtenidos mediante las aproximaciones CIPSI, CASCI y CASCI/MRMP2 que condujeron a energías de enlace de 7.4 kJ/mol a la distancia de 5.2 a.u., 2.0 kJ/mol a 5.9 a.u. y 1.5 kJ/mol a 5.2 a.u., respectivamente [38,102]. En estos últimos casos sólo se estimaba una pequeña parte de las contribuciones de dispersión, dado los problemas que este cálculo supone. Sin embargo ya se atribuye el enlace a dichas contribuciones de dispersión. La evaluación exhaustiva de la correlación intermolecular, como se deduce de los resultados obtenidos, aumenta la energía de enlace considerablemente y disminuye las distancias. En ambos casos el error de superposición de base es importante.

Otros trabajos sobre este mismo sistema son los realizados por Widmark *et al.* [17], quienes obtienen con un tratamiento CASSCF y una base análoga una energía de 8.4 kJ/mol, que tras realizar una CCI aumenta a 38.038 kJ/mol. Los

autores no han evaluado el error de extensión de base. Parece ser que, en principio, mediante este método, se recupera una fracción mayor de la energía de correlación sin embargo, el espacio activo para el proceso CASSCF ha sido elegido para la adecuada descripción del enlace en términos de transferencia de carga [17], y en este sentido se puede haber excluido parte de la correlación intermolecular que por otra parte parece ser fundamental para la descripción de estos sistemas.

La diversidad de resultados, así como de las metodologías empleadas, pone de manifiesto la dificultad que presenta el tratamiento de sistemas débilmente enlazados aun en el caso en que únicamente se evalúe la dispersión. Sin embargo, para estos sistemas resulta especialmente adecuado el algoritmo CIPSI/DISP, ya que se consigue una muy buena aproximación a la CI/DISP variacional con un error despreciable frente a la magnitud que se determina. Este último aspecto es muy importante dadas las pequeñas magnitudes a las que nos referimos. Así, podemos decir que, dentro de las limitaciones que presenta la base, el cálculo de la energía de enlace es correcto y preciso, en el sentido de que se evalúa totalmente la correlación diferencial, evitándose así los problemas de desbalanceamiento que se pudieran presentar en otro caso.

A pesar de todo, los valores calculados siguen estando lejos de las energías experimentales ya que el cálculo de la energía de dispersión está condicionado fundamentalmente por la correcta representación de las polarizabilidades de los fragmentos lo que implica -entre otras cosas- la presencia de un número importante de funciones de polarización. Esto no supone un problema en el caso del metal, pero sí en el caso del ligando donde se hace necesaria una base más extensa y un mayor número de funciones de polarización que permiten una descripción más flexible del movimiento de los electrones [37].

3.2.2. Cálculo semiempírica de la energía de interacción.

El primero de nuestros objetivos en este apartado será analizar la calidad de la base empleada, calculando la polarizabilidad del ligando, para poder estimar cómo este defecto podrá afectar a las energías calculadas anteriormente y plantear la necesidad o no de corregirlas.

Este cálculo de esta magnitud se ha realizado a nivel SCF, ya que, la correlación intermolecular no afecta a la distribución electrónica que se mantiene igual que en el tratamiento SCF. Por todo ello la evaluación de la polarizabilidad a



este nivel nos proporcionará una medida del error que se comete en el cálculo de la energía de dispersión a nivel CIPSI/DISP.

Podemos evaluar la energía de dispersión como la diferencia de energías entre el fragmento neutro y el fragmento con una carga positiva situada a larga distancia, que producirá multipolos instantáneos. Para ello hemos considerado la energía de dispersión aproximada por:

$$E^{\text{Disp}} = \frac{\alpha e^2}{2R^4} \quad (3.8)$$

de donde podemos despejar α . La polarizabilidad calculada para el acetileno mediante este método resultó ser de 8.86 a.u.³. Si comparamos con la polarizabilidad experimental (tabla 3.8.) el valor calculado es sensiblemente diferente, y este error lógicamente afectará al cálculo de la energía de dispersión. Estos defectos, debidos fundamentalmente a la insuficiencia de la base para calcular esta propiedad, se mantienen en el cálculo CI y por tanto estas energías también vendrán afectadas de este error.

Para corregir este error utilizaremos la aproximación propuesta por Nicolas y Spiegelman [37] que ya describimos en el capítulo dedicado al método de cálculo. Para ello hemos calculado la energía de dispersión a nivel CIPSI/DISP con el espacio seleccionado anteriormente a largas distancias. En este punto la energía de dispersión se puede aproximar por la fórmula de London (2.80). Por tanto la energía calculada vendrá afectada por el error que se comete en el cálculo de la polarizabilidad fundamentalmente y en menor medida el error producido en la estimación de potenciales de ionización, que son intrínsecos al método de cálculo fundamentalmente por efecto de la base. En la tabla 3.8. resumimos las magnitudes tabuladas necesarias para el cálculo de la energía de dispersión para el paladio acetileno según la fórmula de London.

La energía de dispersión calculada a partir de estos parámetros a la distancia de 20.00 a.u. resultó ser de $3.09 \cdot 10^{-6}$ a.u., mientras que la energía calculada teóricamente mediante MRCI/DISP resultó de $1.25 \cdot 10^{-6}$ a.u.. Esta diferencia nos da una idea del error que se comete en el cálculo de las energías de dispersión. Con el error, que se puede determinar a distancias largas, podemos corregir las energías en toda la curva, mediante un factor calculado como el cociente entre las energías obtenidas por ambos métodos a largas distancias. Obviamente, este factor únicamente afecta a la energía de dispersión, y, para este sistema, resultó

ser de 2.47. Hemos de señalar que en nuestro caso este factor es sensiblemente menor que el calculado para los sistemas CuC_2H_4 , AgC_2H_4 y AuC_2H_4 [37], ya que se ha hecho un tratamiento exhaustivo de la correlación intermolecular lo que evidentemente reduce este factor haciendo que la corrección sea principalmente debida a los defectos de la base.

Tabla 3.8. Polarizabilidades y Potenciales de ionización de paladio y acetileno.

	C_2H_2	Pd
α (a.u. ³)	23.01 ^a	32.39 ^b
IP (eV)	11.4 ^b	8.33 ^b

^aRef [104]. ^b Ref [105].

Es claro que el uso de una base de mayores dimensiones reduciría aún más este factor, pero el truncamiento que habría que hacer en el espacio CI sería mayor y el error debido a la contribución de la energía calculada por perturbación aumentaría, pudiendo llegar a límites peligrosos dadas las magnitudes tan pequeñas que estamos tratando. Por otro lado, mientras que el error debido a la base se puede contrarrestar mediante este factor, el error producido al truncar el espacio no se soslayaría así, ya que en el límite de disociación -donde calculamos este factor- las contribuciones de los determinantes que constituyen el espacio CI prácticamente se anulan. En este sentido, dadas las limitaciones técnicas que aumentan con el tamaño del sistema a tratar, hemos de llegar a un equilibrio entre ambos factores.

Con las energías de dispersión corregidas y mediante la ecuación 2.78 obtenemos una nueva energía y distancia de enlace. Los valores de estas magnitudes y las energías absolutas a la distancia de equilibrio y en el límite de disociación se resumen en la tabla 3.9.

Tabla 3.9. Energías y distancias de enlace optimizadas

PdC ₂ H ₂	
r_e (a.u.)	4.85
$E(r_e)$ (a.u.)	-41.668200
$E(r_\infty)$ (a.u.)	-41.649510
D_e (kJ/mol)	48.93

Las energías calculadas son sensiblemente mayores que las obtenidas anteriormente, lo que nos demuestra hasta que punto puede influir la mala descripción de la polarizabilidad del ligando. Sin embargo, mediante este método se obtiene una muy buena aproximación a las energías de enlace medidas experimentalmente. Así las energías de enlace para acetileno sobre una superficie de paladio con tres tipos de empaquetamiento diferente Pd(111), Pd(110), Pd (100), medidas en alto vacío [75], resultaron ser de 45.1, 42.6 y 42.6 kJ/mol que son del mismo orden de magnitud que la energía calculada teóricamente. Por otro lado, dado que nosotros estudiamos la interacción entre un único átomo de metal y el ligando, cabe suponer que la interacción es más fuerte puesto que la nube electrónica del metal está más localizada y por tanto será más activo. Este hecho se corresponde con los resultados obtenidos, donde la energía calculada es algo mayor que las medidas experimentalmente.

3.3. SISTEMA PdC₂H₄

El complejo π de paladio acetileno en su estado fundamental 1A_1 deriva de la interacción entre etileno en su estado fundamental (1A_g) y Pd (1S). Para su estudio hemos situado el metal en el eje Z y el ligando en el plano XY con en el enlace C-C sobre el eje X. En la figura 3.3. se muestra la geometría considerada.

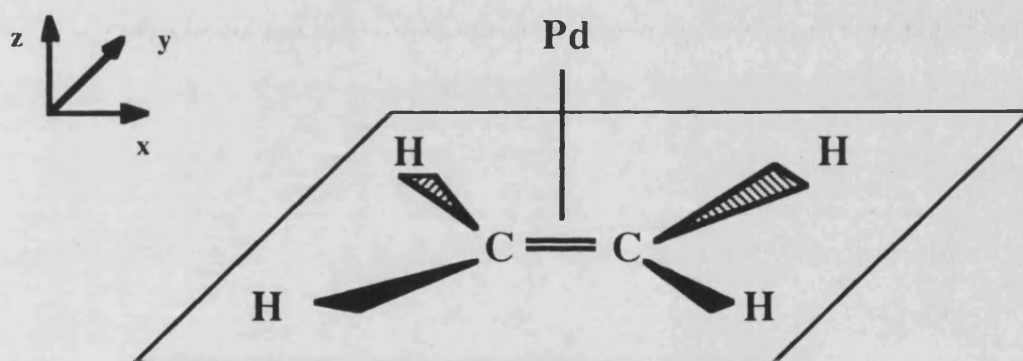


Figura 3.3. Estructura considerada de simetría C_{2v} para el sistema PdC₂H₄.

Los parámetros de los pseudopotenciales y los conjunto de base empleados son los mismos utilizados para el sistema anterior y por tanto se detallan en las tablas 3.2. y 3.3, respectivamente.

Los parámetros de la geometría inicial considerada para el etileno en todos los cálculos se detalla en la tabla 3.10., y se corresponden con los del ligando aislado. Esta geometría se ha mantenido constante variando únicamente la distancia paladio etileno puesto que, al igual que sucedía con el acetileno en el sistema anterior, este ligando tampoco presenta distorsión significativa al interaccionar con la superficie de paladio, según ha sido determinado experimentalmente [77,78,84].

Tabla 3.10. Parámetros geométricos^a de la molécula de etileno.

	Distancias (a.u.)	Angulo (°)
C-C	2.527	-
C-H	2.052	-
H-C-C	-	117.3;

^aRef [80].

3.3.1. Cálculo de la energía de interacción.

De forma análoga al proceso seguido en el estudio del sistema anterior, se ha realizado un estudio preliminar a nivel SCF, el cual nos proporciona una función de onda de orden cero a partir de la cual generar la CI, así como una parte de las diversas contribuciones a la energía de interacción como pueden ser la energía de Coulomb, la energía de intercambio, la contribución debida a la polarización y la posible transferencia de carga.

Las energías así calculadas han sido corregidas del error de superposición de base mediante la técnica de counterpoise, como explicamos anteriormente. En la tabla 3.11 resumimos algunas energías absolutas SCF, calculadas a distintas distancias de interacción paladio-etileno, y, las energías corregidas en el límite de disociación. También hemos incluido las energías de enlace para estas distancias con y sin corrección CP.

Analogamente a lo que sucedía en el sistema paladio-acetileno el defecto debido a BSSE sobreestima las energías de enlace calculadas a nivel SCF, sin embargo, hemos de decir que la corrección CP únicamente nos proporciona una estimación grosera de la magnitud del error, y, por tanto, un límite superior para las energías.

Tabla 3.11. Energías absolutas SCF, corrección CP y energías de enlace con y sin corrección CP, para el sistema PdC₂H₄

R (a.u.)	E _{SCF} (a.u.)	E ^{CP} (a.u.)	E _b ^{SCF} (kJ/mol)	E _b ^{CP} (kJ/mol)
4.50	-42.859104	-42.865127	-10.58	-15.80
4.75	-42.862389	-42.864982	-1.96	-6.80
5.00	-42.864064	-42.864815	2.43	-1.97
5.25	-42.864767	-42.864637	4.27	0.34
5.50	-42.864925	-42.864470	4.69	1.19
6.00	-42.864610	-42.864228	3.86	1.00
7.00	-42.863968	-42.864039	2.18	0.19
8.00	-42.863708	-42.863808	1.49	0.26
10.00	-42.863285	-42.863291	0.39	0.02
12.00	-42.863183		0.12	
14.00	-42.863152		0.04	
20.00	-42.863138		0.00	

En la figura 3.4 hemos representado las energías de enlace frente a la distancia, con y sin la corrección de superposición de base, estas energías han sido referidas a las energías de los fragmentos. Se puede observar cómo a diferencia de lo que sucedía en el sistema PdC₂H₂, aun cuando tenemos en cuenta la corrección de base aparece un pequeño pozo de potencial.

Mediante este tratamiento el sistema resulta enlazado por 4.69 kJ/mol a una distancia de equilibrio de 5.48 a.u. La corrección del problema de extensión de base reduce la energía a 1.26 kJ/mol y aumenta ligeramente la distancia de enlace a 5.62 a.u. El error de superposición de base rebaja la energía en un 73%, y, por tanto, al igual que en el caso anterior, resulta muy difícil hablar de un enlace químico sólo a partir de los datos obtenidos con el cálculo SCF, ya que las pequeñas magnitudes que se manejan están dentro del rango de error del método utilizado.

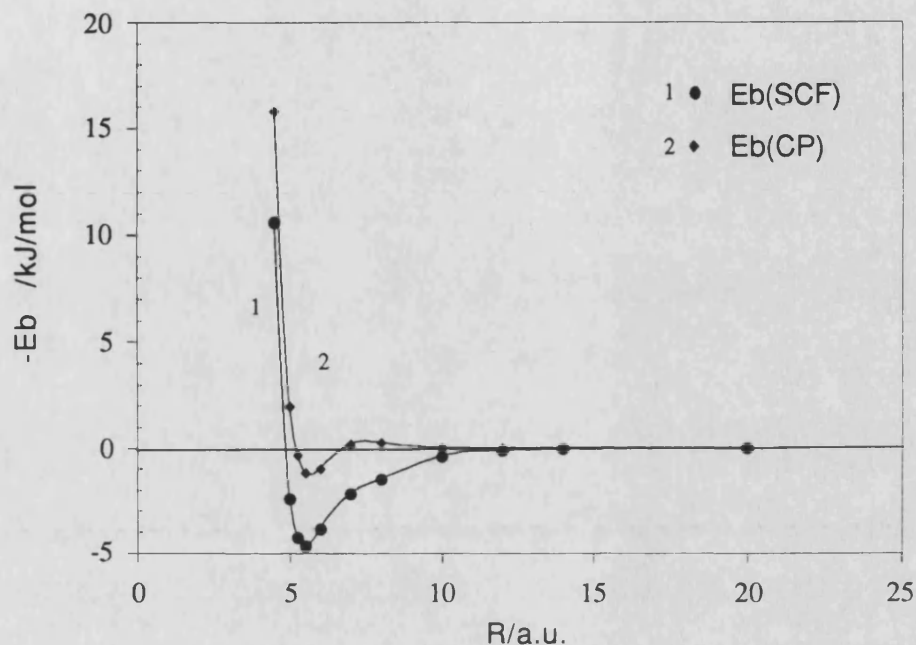


Figura 3.4. Curvas de energía potencial SCF de PdC_2H_4 , con y sin la corrección counterpoise. Las energías son relativas al límite de disociación Pd (^1S) y C_2H_4 ($^1\text{A}_g$).

Estos resultados contradicen en principio, los obtenidos por Jarque *et al.*[39], los cuales encontraban al mismo nivel de cálculo una energía de interacción de 35.6 kJ/mol. La gran diferencia puede deberse a la calidad de la base, ya que, estos autores utilizaban una base DZ, lo que pondría de manifiesto, la necesidad de utilizar funciones de polarización, que, para este tipo de sistemas es fundamental. Sin embargo, en ambos casos, la corrección del defecto de extensión de base disminuye sensiblemente la energía de enlace, o incluso la anula [39]. En este sentido coincidimos con los autores antes mencionados.

En cualquier caso, parece ser que la interacción paladio-etileno es más fuerte que la interacción entre paladio y acetileno, ya que a nivel SCF no desaparece

completamente el enlace. Sin embargo, es necesario incluir la correlación electrónica para establecer la existencia real o no de enlace.

El proceso seguido para el cálculo de la energía de correlación ha sido el mismo que en el caso anterior, evaluando únicamente la correlación intermolecular que en este caso representa la correlación diferencial. Los programas utilizados han sido CIPSI[98,99]: CIPSI2/DISP y CIPSI3/DISP [100,101]

La selección del espacio CI se ha realizado a 5.00 a.u. ya que como hemos visto para este sistema las distancias de interacción son más cortas que en el caso anterior. El espacio generado a partir de la función de onda de referencia incluyendo únicamente las diexcitaciones simultáneas de ambos fragmentos, supone para esta base 56022 determinantes, de los cuales hemos seleccionado para tratar variacionalmente los más importantes ($\tau > 3 \cdot 10^{-5}$) y el resto, cuya contribución es muy pequeña, han sido considerados perturbacionalmente. El espacio seleccionado está constituido por 25125 determinantes, lo que representa un 45% del espacio total. La perturbación del resto tiene un peso de $3.5 \cdot 10^{-4}$, $4.3 \cdot 10^{-4}$, $4.3 \cdot 10^{-4}$ a.u. para las particiones MP, ENB, ENVP que es suficientemente pequeña frente al resto.

Usando este espacio, se ha calculado la energía paladio-etileno a diferentes distancias entorno a la distancia de equilibrio, que se resumen en la tabla 3.11. Dado que en la selección se utiliza el coeficiente ENVP únicamente se ha incluido las energías calculadas mediante esta partición del Hamiltoniano. Evidentemente, la convergencia alcanzada en la selección garantiza que todas las particiones tienden a este valor. También hemos incluido las energías corregidas CP para la referencia SCF, y las energías de enlace calculadas a esas distancias.

La energía y distancia de enlace optimizada ENVP sin corrección de counterpoise resulta ser de 30.6 kJ/mol y 4.41 a.u. respectivamente. Puesto que la energía se calcula a partir de la energía de la referencia SCF, a estas distancias tan cortas si no se corrige el BSSE se tiende a sobreestimar en exceso las energías, de ahí la importancia de considerar este factor aun a nivel SCF. En la tabla 3.13. resumimos las energías absolutas en el mínimo y en el límite de disociación corregido CP, así como las distancias y energías de enlace optimizadas.

Comparando ambos resultados, observamos que la corrección CP disminuye la energía de enlace aproximadamente 5kJ/mol y aumenta ligeramente la distancia de enlace.

Tabla 3.12. Energías absolutas y energías de enlace, para algunas distancias de enlace, con y sin la corrección CP de la función de onda SCF para el sistema PdC₂H₄.

R/a.u.	E_{EN} / E_h	E_{EN}^{CP} / E_h	$E_b / \text{kJ/mol}$	$E_b^{CP} / \text{kJ/mol}$
4.00	-42.872492	-42.865428	24.53	18.52
4.48	-42.874778	-42.865137	30.53	25.29
4.50	-42.874753	-42.865127	30.46	25.25
4.55	-42.874670	-42.865099	30.24	25.10
4.75	-42.874108	-42.864982	28.77	23.94
5.25	-42.871725	-42.864637	22.59	19.59
20.00	-42.863139	-42.863139	0.00	0.00

Tabla 3.13. Energías y distancias de enlace optimizadas para el sistema PdC₂H₄.

PdC ₂ H ₄	
r_e (a.u.)	4.48
$E(r_e)$ (a.u.)	-42.874778
$E(r_\infty)$ (a.u.)	-42.865137
D_e (kJ/mol)	25.28

Si comparamos los valores obtenidos hasta ahora con los diferentes niveles de cálculo, se observa cómo las contribuciones de dispersión que incluimos a nivel CI, parecen ser fundamentalmente, las responsables del enlace para la interacción de paladio-etileno. Este tipo de interacción no se puede describir mediante un cálculo SCF o CI de valencia y, por tanto, el sistema aparece como no enlazado o muy débilmente enlazado, con estos niveles de cálculo.

Con objeto, sin embargo, de analizar de una forma más cualitativa las contribuciones que aparecen a nivel SCF, y a su vez, la influencia del defecto de la base en las mismas, se ha llevado a cabo un análisis de población de Mulliken con y sin corrección counterpoise. En la tabla 3.14. resumimos los valores de las cargas atómicas netas en los fragmentos Pd, C₂H₄, y en el complejo PdC₂H₄. Los valores corregidos mediante el método de counterpoise son aquéllos en los que se indica el otro fragmento entre paréntesis. Las conclusiones obtenidas sólo tienen un valor cualitativo y meramente descriptivo, debido a la arbitrariedad, ya expuesta anteriormente, con que el método de Mulliken atribuye los electrones a un átomo u otro.

Tabla 3.14. Cargas atómicas netas de los fragmentos Pd y C₂H₄ y del complejo Pd-C₂H₄ a la distancia óptima de interacción a nivel CI.

Atomo	C ₂ H ₄	Pd(C ₂ H ₄)	C ₂ H ₄ (Pd)	Pd-C ₂ H ₄
C	-0.172	+0.007	-0.168	-0.210
Pd	-	+0.007	-0.013	+0.028
H	+0.086	-0.005	+0.087	+0.098

Del análisis de las cargas sobre los átomos se deduce que la presencia del átomo de paladio produce una variación en las cargas netas de los átomos de carbono e hidrógeno, respecto a la que presentan en el etileno libre. La densidad electrónica en torno a los hidrógenos disminuye, acumulándose en los átomos de carbono, y, produciéndose una transferencia H → C superior a la que se produce en el ligando libre en 0.012e. La densidad electrónica en torno al átomo de paladio

también se ve afectada por la presencia de ligando, observándose una transferencia de carga desde el paladio hacia el etileno de 0.028 electrones. Sin embargo, a través del análisis de las cargas netas sólo podemos hablar de variaciones totales de carga pero no de transferencias parciales, por lo que únicamente se puede concluir una transferencia de carga neta del átomo de paladio al etileno.

El efecto del error de superposición de base, que afecta a las energías, también afecta a las cargas, de modo que parte de los efectos antes descritos bien podrían deberse a este problema. Para analizar este efecto, hemos determinado la variación de la carga de cada fragmento en presencia de la base del otro. Para el etileno (columnas 1 y 3 de la tabla 3.12.) se puede observar como el efecto de la base cambia sensiblemente la carga sobre los átomos de carbono, manteniéndose prácticamente constante la carga de los hidrógenos. Este hecho puede indicar que, de la posible transferencia de carga del etileno al paladio, 0.013e serían debidos a BSSE. Del mismo modo, analizando la carga sobre el paladio (columna 2), la transferencia de carga en dirección al etileno tendrá una componente BSSE de 0.007 e. Por tanto, el efecto global será una transferencia de 0.022e del paladio al etileno.

En la tabla 3.15 presentamos la población total sobre los orbitales atómicos, lo que nos ayudará a interpretar más detalladamente los cambios que se producen en los fragmentos en la interacción paladio-etileno.

En el átomo de paladio, se produce una disminución de la densidad electrónica en los orbitales d_{z^2} , d_{xz} y un aumento en el orbital virtual s. En el etileno, sin embargo, se produce un aumento de la densidad electrónica de los orbitales p respecto de la que tenía en el fragmento libre. En este caso, podemos diferenciar el cambio sufrido por los orbitales atómicos del carbono p_x y p_y , ambos implicados en los orbitales moleculares del etileno σ_{C-H} y σ_{C-C} , y los orbitales atómicos p_y implicados en el orbital molecular π_{C-C} . Para los primeros, este cambio puede ser debido a la repolarización que se produce en los hidrógenos en presencia de paladio, aunque también se puede esperar una pequeña transferencia de carga de los orbitales d del paladio compatibles por simetría, que se produciría al romperse la ortogonalidad de los orbitales del etileno σ_{C-C} y π_{C-C} en presencia del metal. Para los p_z este cambio va acompañado de una disminución de la densidad electrónica del orbital d_{xz} del paladio, por lo que podemos suponer una transferencia de carga de éste al orbital virtual π^* . El error de superposición de base afecta fundamentalmente a los orbitales atómicos s y p_x del carbono, en definitiva, a los orbitales σ del etileno, pero para el resto cambia muy poco la población de los orbitales.

Tabla 3.15. Población total sobre orbitales atómicos de Pd y C₂H₄ en el complejo y en los fragmentos libres, a la distancia de interacción óptima a nivel CI.

Orbital	C ₂ H ₄	C ₂ H ₄ (Pd)	Pd (C ₂ H ₄)	Pd-C ₂ H ₄
C(s)	1.136	1.116	-	1.135
C(p _x)	1.007	1.017	-	1.108
C(p _y)	1.001	1.002	-	1.016
C(p _z)	0.985	0.990	-	1.007
Pd(s)	-	-	0.000	0.079
Pd(d _{x²-y²})	-	-	1.999	1.998
Pd(d _{z²})	-	-	1.999	1.981
Pd(d _{xy})	-	-	1.999	2.000
Pd(d _{xz})	-	-	2.000	1.932
Pd(d _{yz})	-	-	1.997	2.000

En resumen, podemos hablar de una posible donación σ del orbital π del etileno hacia los orbitales s y d_{z2} del paladio de 0.06e, que justificaría el aumento que se produce en la densidad electrónica de esos orbitales. Y, paralelamente, de una retrodonación π del orbital d_{xz} del paladio al orbital π^* del etileno de 0.068e en el sentido que plantea el modelo Dewar. Sin embargo, como hemos visto estas magnitudes son muy pequeñas, en este nivel de cálculo SCF, implicaría como máximo, una energía inferior a 1.26 kJ/mol que es la energía de enlace evaluada SCF, y que representa menos del 5% de la energía total de enlace incluyendo la correlación electrónica.

Paralelamente hemos analizado los determinantes más importantes de la función de onda total CI, con objeto de encontrar posibles contribuciones de transferencia de carga, que, lógicamente no aparecen cuando únicamente incluimos las contribuciones de dispersión. De este análisis resultó que, los determinantes de transferencia de carga tenían una contribución pequeña a la función de onda, del

orden de magnitud, muchas veces, de las contribuciones de dispersión, pero, en número sensiblemente menor. Por todo ello, como dijimos anteriormente el enlace es debido principalmente a las fuerzas de dispersión, al igual que sucede para otros complejos π de etileno como CuC_2H_4 , AgC_2H_4 , AuC_2H_4 [37].

Estos resultados contradicen sin embargo, los obtenidos por Jarque *et al.*[39], quienes encontraron una transferencia de carga de $0.66e$, $\pi \rightarrow d_{z^2}$ y una retrodonación de $0.28e$ $d_{yz} \rightarrow \pi^*$. Sin embargo estos valores podrían estar afectados por una deficiencia de base al no utilizar funciones de polarización, como se pone de manifiesto a nivel SCF.

3.3.2. Cálculo de la energía de interacción semiempírica.

Al igual que en el sistema anterior y ante la similitud de los ligandos y la demostrada influencia de la base hemos considerado conveniente estimar el posible error que afecta a las energías calculadas debido a la descripción incorrecta de la polarizabilidad del ligando.

Por este motivo, hemos calculado a nivel SCF la polarizabilidad del etileno, tal y como hicimos en el sistema anterior para el acetileno. El valor calculado resultó ser de 11.86 a.u.^3 . En la tabla 3.16 hemos incluido los valores tabulados para las polarizabilidades de paladio y etileno, así como los potenciales de ionización. Si comparamos ambos valores de la polarizabilidad, se observa cómo, con esta base, se obtiene una mala descripción de dicha magnitud, la cual afectará a las energías de dispersión calculadas. Sin embargo, podemos decir que se obtiene un error algo menor que el que obteníamos para la polarizabilidad del acetileno.

La corrección de las energías de dispersión se ha hecho mediante un proceso análogo al utilizado en el sistema anterior. Así, calculamos las energías de dispersión a largas distancias (20.0 a.u.) mediante CIPSI/DISP, para obtener $1.51 \cdot 10^{-6}$, mientras que el valor calculado de esta misma magnitud mediante los parámetros experimentales de la tabla 3.14 y con la fórmula de London fue de $3.69 \cdot 10^{-6}$. El factor obtenido de comparar ambas magnitudes fue de 2.44, que es algo menor que el calculado para el sistema paladio-acetileno, tal y como cabría esperar de la mejor descripción de la polarizabilidad del etileno. Comparando con los factores obtenidos por otros autores para los complejos de etileno con Cu, Ag y Au, que fueron de 3.8, 4 y 4.6 [37], podemos decir, puesto que el ligando es el mismo

y la base análoga, que un tratamiento exhaustivo de la correlación intermolecular, como explicamos en el apartado anterior, mejora sensiblemente la descripción de los sistemas. Este hecho nos reafirma en la bondad del método utilizado.

Tabla 3.16. Polarizabilidades y potenciales de ionización de paladio y etileno.

	C ₂ H ₄	Pd
α (a.u. ³)	28.47 ^a	32.39 ^b
IP (eV)	10.5 ^b	8.33 ^b

^aRef [106]. ^b Ref [105].

Mediante este factor hemos corregido las energías en la zona de la distancia de equilibrio. Los valores obtenidos de distancia y energía de enlace, así como las energías absolutas en el mínimo y en el límite de disociación se resumen en la tabla 3.17, y serán los definitivos calculados para la interacción entre paladio y etileno.

Tabla 3.17. Energías y distancias de enlace optimizadas

	PdC ₂ H ₄
r_e (a.u.)	4.48
$E(r_e)$ (a.u.)	-42.897866
$E(r_\infty)$ (a.u.)	-42.865137
D_e (kJ/mol)	85.85

Análogamente al caso anterior, la energía calculada es del orden de los valores experimentales. Así Rucker *et al.*[75], en condiciones alto vacío, midieron las energías de enlace de etileno sobre paladio para tres tipos de empaquetamientos diferentes, Pd(111), Pd(110) y Pd(100), los cuales resultaron ser 84.85, 73.57 y 62.3 kJ/mol respectivamente. La magnitud teórica calculada, es, en cualquier caso, superior a los valores experimentales, aunque hemos de considerar que nosotros evaluamos la interacción entre un átomo de paladio y una molécula de etileno, y, por tanto, cabe esperar, que la interacción sea más fuerte que la que se presentaría al interaccionar con una superficie.

De este modo, mediante este método, se obtiene una buena aproximación de las energías de interacción en sistemas débilmente enlazados, como se ha puesto de manifiesto, primero en la interacción paladio-acetileno, y después, paladio-etileno.

3.4. BIBLIOGRAFIA

- 1.-S.F. Parker, C.H.F. Peden, P.H. Barrett y R.G. Pearson, *Inorg. Chem.*, 22 (1983) 2813.
- 2.-J.H.B. Chenier, J.A. Howard, B. Mile y R. Sutcliffe, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 788.
- 3.-P.H. Kasai, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 6704.
- 4.-J.A. Howard, R. Sutcliffe, J.S. Tse y B. Mile, *Organometallics*, 3 (1984) 859.
- 5.-P.H. Kasai, *J. Am. Chem. Soc.*, 106 (1984) 3069.
- 6.-R.W. Zoellner y K.J. Klabunde, *Chem. Rev.*, 84 (1984) 545.
- 7.-Z.H. Kafafi, R.H. Hauge y J.L. Margrave *J. Am. Chem. Soc.*, 107 (1985) 7550 y referencias allí citadas.
- 8.-E.S. Kline, Z.H. Kafai, R.H. Hauge, y J.L. Margrave, *J. Am. Chem. Soc.*, 107 (1985) 7559.
- 9.-W.C. Swope y H.F. Schaefer III, *Mol. Phys.*, 34 (1977) 1037.
- 10.-G.A. Ozin, W.J. Power, T.H. Upton y W.A. Goddard III, *J. Am. Chem. Soc.*, 100 (1978) 4750.
- 11.-O. Novaro, E. Blaistein-Barojas, E. Clementi, G. Giunchí y M.E. Ruiz-Vizcaya, *J. Chem. Phys.*, 68 (1978) 2337.
- 12.-R.M. Pitzer y H.F. Schaefer III, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1978) 7176.
- 13.-J. García-Prieto y O. Novaro, *Mol. Phys.*, 41 (1980) 205.
- 14.-J.P. Daudey, G. Jeung, M.E. Ruiz, O. Novaro, *Mol. Phys.*, 46 (1982) 67.
- 15.-D. Cohen, H. Basch *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 6980.
- 16.-P.O. Widmark, B.O. Roos y P.E.M. Siegbahn, *J. Phys. Chem.*, 89 (1985) 2180.
- 17.-P.O. Widmark, G.J. Sexton y B.O. Roos, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, 135 (1986) 235.
- 18.-G. Nicolas y J.C. Barthelat, *J. Phys. Chem.*, 90 (1986) 2870.
- 19.-G.W. Bird, *Transition Metal Intermediates in Organic Synthesis* (Academic Press. New York, 1967).
- 20.-R.F. Heck, *Organotransition Metal Chemistry: A mechanistic Approach Vol. 2* (Academic Press. New York, 1974).
- 21.-M.L.M. Green *Organometallic Compounds: The transition Elements Vol. 2* (Methuen, London, 1968).
- 22.-F.D. Mango, *Coord. Chem. Rev.*, 15 (1975) 109.
- 23.-M.M.T. Whan y A.E. Martell, *Homogeneous Catalysis by Metal Complexes, Vol. 2* (Academic Press. New York, 1974).
- 24.-P.H. Kasai, *J. Phys. Chem.*, 86 (1982) 3684; 86 (1982) 4092.

- 25.-L.Marceron y L. Andrews, *J. Am. Chem. Soc.*, 107 (1985) 563; *J. Chem. Phys.*, 93 (1989) 2964.
- 26.-P.H. Kasai y D.Mc. Leord Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, 97 (1975) 5609.
- 27.-P.H. Kasai, D.Mc. Leord Jr. y T. Watanabe *J. Am. Chem. Soc.*, 99 (1977) 3521.
- 28.-P.H. Kasai, *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (1982) 1165.
- 29.-J.H.B. Chenier, J.A. Howard y B. Mile, *J. Am. Chem. Soc.*, 109 (1987) 4109
- 30.-K.J. Kabunde, T. Groshens, M. Brezinski y W. Kennelly, *J. Am. Chem. Soc.*, 100 (1987) 4437.
- 31.-G.A. Ozin, H. Huber y D. McIntosh, *Inor. Chem.*, 16 (1977) 3070.
- 32.-G.A. Ozin, D. McIntosh, W.J. Power, R.P. Messmer, *Inor. Chem.*, 20 (1981) 1782.
- 33.-G.A. Ozin, *Coord Chem. Rev.*, 28 (1979) 117.
- 34.-M.J.S. Dewar, *Bull Soc. Chim. Fr.*, 18 (1951) C71.
- 35.-J. Chatt y L.A. Duncanson, *J.Chem.Soc.*, 29 (1953) 39.
- 36.-J. Miralles-Sabater, M. Merchán, I. Nebot-Gil, *Chem. Phys. Lett.*, 142 (1987) 136.
- 37.-G. Nicolas y F. Spiegelman, *J. Am. Chem. Soc.*, 112 (1990) 5410.
- 38.-I. García-Cuesta, J.Miralles-Sabater, A.M. Sánchez-de-Merás, M.Merchán e I.Nebot-Gil, *Mol. Phys.*, 66 (1989) 659.
- 39.-C. Jarque, O. Novaro, *Mol. Phys.*, 62 (1987) 129.
- 40.-J.E. Germain, *Catalytic of Conversión of Hydrocarbons*, (Academic Press. London, 1969: Capítulo 3).
- 41.-L.P. Wang, W.T. Tysoe, R.M. Ormedrod, R.M. Lambert, H. Hoffmann y F. Zaera, *J. Phys. Chem.*, 94 (1990) 4236.
- 42.-W. Erley, A.M. Baró, H. Ibach, *Surf. Sci.*, 120 (1982) 273.
- 43.-U. Seip, M.C. Tsai, J. Küppers, G. Ertl, *Surf. Sci.*, 147 (1984) 65.
- 44.-J.E. Demuth, H. Ibach, *Surf. Sci.*, 85 (1979) 365.
- 45.-S. Lehwald, H. Ibach, *Surf. Sci.*, 89 (1979) 425.
- 46.-H. Ibach, S. Lehwald, *J. Vac. Sci. Technol.* 18 (1981) 625.
- 47.-N.J. DiNardo, J.E. Demuth, Ph. Avouris, *Phys. Rev. B* 27 (1983) 5832.
- 48.-J.A. Stroscio, S.R. Bare, W. Ho, *Surf. Sci.*, 148 (1984) 499.
- 49.- B.J. Bandy, M.A. Chesters, M.E. Pemble, G.S. McDougall, N. Sheppard, *Surf. Sci.*, 139 (1984) 87.
- 50.-F. Zaera, R.B. Hall, *J. Phys. Chem.*, 91 (1987) 4318.
- 51.-N.R. Avery, *J. Am. Chem. Soc.*, 107 (1985) 6711.
- 52.-Ts.S. Marinova, P.K. Stefanov, *Surf. Sci.*, 191 (1987) 66.
- 53.-J.E. Parmeter, M.M. Hills, W.H. Weinberg, *J. Am. Chem. Soc.*, 108 (1986) 3563
- 54.-J.E. Parmeter, M.M. Hills, W.H. Weinberg, *J. Am. Chem. Soc.*, 109 (1987)

72.

- 55.-P. Jakob, A. Cassuto, D. Menzel, *Surf. Sci.*, 187 (1987) 407.
- 56.-L.H. Dubois, D.G. Castner, G.A. Somorjai, *J. Chem. Phys.*, 72 (1980) 5234.
- 57.-C.M. Mate, C.-T. Kao, B.E. Bent, G.A. Somorjai, *Surf. Sci.*, 197 (1988) 183.
- 58.-J.A. Gates, L.L. Kesmodel, *J. Chem. Phys.*, 76 (1982) 4281.
- 59.-J.A. Gates, L.L. Kesmodel, *J. Chem. Phys.*, 124 (1983) 68.
- 60.-L.L. Kesmodel, *J. Chem. Phys.*, 79 (1983) 4646.
- 61.-L.L. Kesmodel, G.D. Waddill, J.A. Gates, *Surf. Sci.*, 138 (1984) 464.
- 62.- E.M. Stuve, R.J. Madix, B.A. Sexton, *Surf. Sci.*, 123 (1982) 491.
- 63.-C. Backx, B. Feuerbacher, B. Fitton, R.F. Willis, *Surf. Sci.*, 63 (1977) 193.
- 64.-C. Backx, R.F. Willis, *Chem. Phys. Lett.*, 53 (1978) 471.
- 65.- J.C. Hamilton, N. Swanson, B.J. Wacławski, R.J. Celotta, *J. Chem. Phys.*, 74 (1981) 4156.
- 66.-Ts.S. Marinova, K.L. Kostov, *Surf. Sci.*, 181 (1987) 573.
- 67.-H. Ibach, H. Hopster, B.A. Sexton, *Appl Surf. Sci.* 1 (1977) 1.
- 68.-H. Ibach, S.J. Lehwald, *J. Vac. Sci. Technol.* 15 (1978) 407.
- 69.-W.T. Tysoe, G.L. Nyberg, R.M. Lambert, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1983) 632.
- 70.-W.T. Tysoe, G.L. Nyberg, R.M. Lambert, *Surf. Sci.*, 135 (1983) 128.
- 71.-W. Sesselmann, B. Woratschek, G. Ertl, J. Küppers, H. Haberland, *Surf. Sci.*, 130 (1983) 245.
- 72.-T.M. Gentle, E.L. Muettterties, *J. Phys. Chem.*, 87 (1983) 2469.
- 73.-J.C. Bertolini, J. Massardier, G. Dalmai-Imelik, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 74 (1978) 1720.
- 74.-W.T. Tysoe, G.L. Nyberg, R.M. Lambert, *J. Phys. Chem.*, 90 (1986) 3188.
- 75.-T.G. Rucker, M.A. Logan, T.M. Gentle, E.L. Muettterties, G.A. Somorjai, *J. Phys. Chem.*, 90 (1986) 2703.
- 76.-W.T. Tysoe, G.L. Nyberg, R.M. Lambert, *J. Phys. Chem.*, 88 (1984) 1960.
- 77.-M.R. Albert, L.G. Sneddon, W. Eberhardt, F. Greuter, T. Gustafsson, E.W. Plummer, *Surf. Sci.*, 120 (1982) 19.
- 78.-L.L. Kesmodel, L.H. Dubois, G.A. Somorjai, *Chem. Phys. Lett.* 56 (1978) 267.
- 79.-A. Serafini, J.C. Barthelat y Ph. Durand, *Mol. Phys.* 36 (1978) 1341.
- 80.- G. Herzberg, *Electronic Spectra of polyatomic Molecules* (Van Nostrand Princton, New York 1966).
- 81.-J. Yoshinobu, T. Sekitani, M. Onchi, M. Nishijima, *J. Phys. Chem.*, 94 (1990) 4269.
- 82.-J.A. Gates, L.L. Kesmodel, *Surf. Sci.*, 120 (1982) L461.
- 83.-J.C. Barthelat, Ph. Durand y A. Serafini, *Mol. Phys.* 33 (1977) 159.
- 84.-H. Hellmann, *J. Chem. Phys.* 3 (1935) 61.

- 85.-J.C. Barthelat, comunicación personal.
- 86.-M.E. Ruiz, J.D. Daudey y O. Novaro, *Mol. Phys.* 46 (1982) 853.
- 87.-R.K. Nesbet, *Rev. Mod. Phys.* 33 (1961) 28; 35 (1963) 552.
- 88.-Ph. Durand y J.C. Barthelat, *Theoret. Chim. Acta* 38 (1975) 283.
- 89.-J.C. Barthelat y Ph. Durand, *Gazz Chim. Ital.* 108 (1978) 225.
- 90.-M. Dupuis, J. Rys y H.F. King, *J. Chem. Phys.* 65 (1976) 111.
- 91.-B.Liu y A.D. McLean, *J.Chem.Phys.*, 59 (1973) 4557; S.F. Boys, F. Bernardi, *Mol. Phys.* 19 (1970) 553.
- 92.-M.J. Frisch, J.E. Del Bene, J.S. Binkley y H.F. Schaefer III. *J. Chem. Phys.*, 84 (1986) 2279.
- 93.-D.W. Schwenke y D.G. Truhlar, *J. Chem. Phys.*, 82 (1985) 2418.
- 94.-G. Chambaud, M. Gerard-Ain, E. Kassab, B. Lévy y P.Pernot, *Chem. Phys.*, 90 (1984) 271
- 95.-F.Illas, M. Merchán, M. Pelissier y J.P. Malrieu, *Chem. Phys* 107 (1986) 361.
- 96.-M.Pelissier, *J. Chem. Phys.*, 75 (1981) 775.
- 97.-J.C. Barthelat, comunicación personal.
- 98.-B.Huron, J.P. Malrieu, P. Rancurel, *J. Chem. Phys.*, 58 (1973) 5745.
- 99.-S. Evangelisti, J.P. Daudey, J.P. Malrieu, *Chem.Phys.* 75 (1983) 91.
- 100.- M.Merchán, J.P. Daudey, R. Gonzalez-Luque e I. Nebot-Gil, *Chem. Phys.* 141 (1990) 285.
- 101.-I. Nebot-Gil, R. Gonzalez-Luque, M.Merchán y J.P. Daudey, *Anales de Física A* 86 (1990) 85.
- 102.-J. Miralles-Sabater, Tesis Doctoral , Valencia 1990.
- 103.-R.S. Mulliken, *J. Chem. Phys.*, 23 (1955) 1833.
- 104.-R.J.W. Le Fèvre, B.J. Orr, G.L.D. Ritchie, *J. Chem. Soc. B* (1966) 281.
- 105 -Handbook of Chemistry and Physics, 68Th. 1987-1988.
- 106.-G.W.Hills, W.J.Jones, *J Chem Soc Faraday trans II* 71 (1975) 812.

INTERACCIONES FUERTES I

En este capítulo vamos a estudiar otro tipo de interacciones moleculares caracterizadas por un enlace químico en el sentido clásico de intercambio de electrones. Como modelo simple para este tipo de interacciones hemos elegido la interacción en una molécula diatómica pequeñas como el LiF, ampliando posteriormente el estudio a una molécula de iguales características, pero de mayor tamaño como el es MgO. Este sistema es un compuesto representativo de los óxidos de metales alcalinotérreos cuyo estudio ha sido y es una de las líneas preferentes de investigación dadas sus singulares características.

4.1. ANTECEDENTES HISTORICOS

Los monóxidos de metales alcalinotérreos han estado sujetos durante muchos años a numerosas investigaciones espectroscópicas por su interés en astrofísica y termoquímica [1-16]. Durante un largo período de tiempo, sólo se conocían tres estados electrónicos, ya que eran los que estaban involucrados en las únicas transiciones observadas, una de ellas en la zona del verde del espectro, $B^1\Sigma^+ \rightarrow X^1\Sigma^+$, y la otra en la zona del rojo, $B^1\Sigma^+ \rightarrow A^1\Pi$ [17,18]. No obstante, se preveía, siguiendo las reglas de Hund, la existencia de dos tripletes $^3\Pi$ y $^3\Sigma^+$ asociados a cada uno de los singuletes $A^1\Pi$ y $B^1\Sigma^+$, y de energía más baja, que no habían podido ser caracterizados experimentalmente.

Para los óxidos de Sr, Ba y Be había una fuerte evidencia experimental de la existencia de un estado fundamental $^1\Sigma^+$ [19-22]. Para el óxido de berilio se pudo describir este estado mediante calculos Hartree-Fock, que se suponía como estado fundamental más probable [19-22].

De toda la serie, el óxido de magnesio aparecía como una excepción: la proximidad del estado $A^1\Pi$ (3563 cm^{-1}) con el $X^1\Sigma^+$ [1] y el acoplamiento existente entre singulete Π y triplete de la misma simetría, unido al hecho de la no existencia en ese momento de evidencias experimentales de este último estado $^3\Pi$, hacía suponer que el acoplamiento de estados Π pudiera ser lo suficientemente importante para que el estado fundamental de esta molécula fuera el estado $^3\Pi$ [23,24]. Por otro lado el estado $X^1\Sigma^+$ no disocia adiabáticamente a los estados fundamentales de los átomos $\text{Mg}(^1S)$ y $\text{O}(^3P)$, a diferencia de lo que sucedía con los estados tripletes. Este hecho es común en todos los óxidos alcalinotérreos [22], pero se hacía especialmente importante en el óxido de magnesio, dada la proximidad de los estados $X^1\Sigma^+$ y $A^1\Pi$ o, equivalentemente, $^3\Pi$.

Para resolver este problema, Brewer y Trajmar [23], en un trabajo publicado en 1962, consideraron que el acoplamiento $^3\Pi-^1\Pi$ en el MgO era aproximadamente el mismo que en el C_2 , para el que se había encontrado un valor experimental de 7758 cm^{-1} . Esta aproximación se basa en la similitud que existe entre los estados Π para ambas moléculas, los cuales resultan de la excitación de una electron p_π al orbital σ^* más próximo. Esto supondría que el estado fundamental para el MgO sería el $^3\Pi$. Sin embargo esta extrapolación es demasiado

aproximada y empírica, para determinar la verdadera naturaleza del estado fundamental de la molécula MgO.

En este mismo contexto, Richards *et al.* [24], en un trabajo publicado en 1966, calculan las energías de los estados más bajos enlazados para el MgO mediante LCAO-MO-SCF *closed-shell* y *open-shell*, seguida de una estimación semiempírica de la diferencia de energía de correlación entre los estados. De esta forma, encontraron que el estado $^3\Pi$ se sitúa 2300 cm^{-1} por encima del $X^1\Sigma^+$. Paralelamente, el estado $^3\Sigma^+$ más bajo resultaba de la misma energía que el $^3\Pi$ y así se explica la no aparición de bandas triplete en la región visible del espectro. Este hallazgo hizo replantearse a estos autores el cálculo de la energía de disociación incluyendo el efecto de estos dos estados triplete en la función de partición. El valor obtenido de D_0 disminuye en 4.5 kcal/mol , respecto al calculado mediante espectrometría de masas de presión de vapor, considerando la tercera ley de la termodinámica, y que únicamente incluye los estados $X^1\Sigma^+$ y $A^1\Pi$ [22]. El valor calculado de $D_0^\circ(\text{MgO})$ por estos autores fue de 3.5 eV [24]. Desafortunadamente en este trabajo se utilizan demasiados truncamientos y un conjunto de funciones de base nada adecuado para el tratamiento de capas abiertas, por lo que no se consideraron como demasiado fiables [25].

En los años que siguieron se realizaron numerosos estudios espectroscópicos en la zona del UV cercano, encontrándose una serie de bandas entre 3750 y 3850 \AA , de las cuales se pudieron caracterizar los estados más altos observados hasta el momento para este sistema, $C^1\Sigma^-$ [7] y $D^1\Delta$ [8]. En la región 2600 a 4000 \AA , fueron observadas otras bandas débiles, algunas pertenecientes a la transición $D^1\Delta-A^1\Pi$, pero la mayoría no pudieron identificarse debido a la baja intensidad y poca definición de las líneas.

En este contexto de nuevos hallazgos experimentales, motivados por la falta de trabajos teóricos adecuados que reprodujeran los citados valores, Schamps y Lèfevre-Brion [25] publicaron un trabajo en 1972 en el que se estudia, mediante LCAO-MO-SCF a la distancia de equilibrio, empleando una base extendida DZ, los seis estados más bajos para este sistema. El objetivo de este trabajo era reproducir el espectro experimental, de modo que se pudieran hacer predicciones sobre el mismo y averiguar la naturaleza del estado fundamental. Los resultados obtenidos son, al igual que Richards *et al.* [24], que el cálculo de las energías de transición no es satisfactorio a nivel HF y que la inclusión de la correlación electrónica afecta directamente a la determinación del estado fundamental. Asimismo, obtienen una reducción del acoplamiento triplete-singulete de las capas abiertas y un aumento al doble, de la diferencia energética de los estados $^3\Pi$ y $^1\Sigma^+$, respecto al calculado por

los autores antes citados, debido lógicamente, a la base empleada.

La caracterización de los estados $C^1\Sigma^-$ [7] y $D^1\Delta$ [8] replantea nuevamente el problema de la energía de disociación del estado fundamental. El valor de la energía de disociación, calculado mediante una extrapolación de Birger-Sponer en los estados $C^1\Sigma^-$ y $D^1\Delta$ es del orden de 2.3eV. Por otra parte, el límite de disociación del estado $D^1\Delta$ es el mismo que el del estado fundamental $X^1\Sigma^+$ - $Mg(3s^2,^1S)$ y $O(2p^4,^1D)$ - por lo que, si el valor espectroscópico de D_e para el estado fundamental fuera correcto (3.69 eV), dado que el valor de T_e es 29835 cm⁻¹ significa que el límite de disociación aparecería ligeramente debajo del mínimo de la curva de potencial del estado $D^1\Delta$.

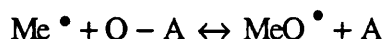
Después de varios experimentos termoquímicos, Drowart et al [26]. predicen un valor de la energía de disociación mediante espectroscopía de masas de 5.68 eV, que, considerando la influencia del estado triplete Π más bajo, se reduce a 5.48 eV. Este valor obtenido sin técnicas de extrapolación parece más fiable que el obtenido espectroscópicamente. Otros estudios de espectrometría de llama parecen prever un valor algo más elevado.

La limitación de la aproximación Hartree-Fock para reproducir los valores experimentales en los óxidos de metales alcalinotérreos y, entre ellos, el MgO, había sido puesta de manifiesto [27-32], y aunque se incluía de alguna manera la energía de correlación para el cálculo de diferencia de energía, no se había podido reproducir energías absolutas. Obviamente, un buen tratamiento de la energía de correlación implica métodos multiconfiguracionales o interacción de configuraciones extensos.

Los primeros cálculos realizados mediante interacción de configuraciones por perturbación fueron los de Huron y Rancurel [33] y Huron, Malrieu y Rancurel [34], donde, a partir de una función multiconfiguracional de orden cero construida por un proceso iterativo, y evaluando el resto de configuraciones por perturbación hasta segundo orden, caracterizan bastante bien el espectro experimental.

El desarrollo de nuevas técnicas experimentales posibilita el estudio de nuevos tipos de reacciones hasta entonces poco estudiadas. Este hecho provoca un nuevo interés por los óxidos de alcalinotérreos, ya que en una gran variedad de experimentos de dinámica molecular se observa, tanto por emisión como por absorción, la presencia de monóxidos de alcalinotérreos en estados excitados [35-38].

Las reacciones que tienen lugar son del tipo:



en la que Me es un metal alcalinotérreo. Esas reacciones se caracterizan por poseer una gran sección eficaz de luminescencia. Sin embargo, la interpretación de los mecanismos de transferencia de energía en esas reacciones va acompañado por un desconocimiento de las propiedades electrónicas del producto MeO. Estos nuevos hallazgos provocaron nuevamente numerosos estudios experimentales [14,39 y referencias ahí citadas] y teóricos [39-43].

Dentro de estos últimos destacan los de Bauschlicher *et al.* que, en 1980 [42], realizan un estudio SCF para los estados $^3\Sigma^+$ y $^3,^1\Pi$, obteniendo una descripción aceptable de los mismos, y un estudio MCSCF para los estados $1,2^1\Sigma^+$. En estos momentos, se tiene la herramienta para cálculos correlacionados de calidad aceptable. Los avances en la teoría MCSCF ha favorecido mucho la utilización de estos métodos, posibilitando la descripción de raíces altas de una simetría dada, con una precisión similar con la que se describe las raíces más bajas. Por este motivo, las técnicas MCSCF se ha convertido en un punto de partida para el cálculo de propiedades en moléculas polares y, en particular, en los óxidos del grupo 2A. No obstante, la necesidad de tratar diferentes situaciones electrónicas requería algunas veces la descripción de dos o más estados de la misma simetría, lo que plantea un nuevo problema, cómo tratar de forma equivalente todos los estados a estudiar.

Una aproximación utilizada para resolver este problema fue la usada por Bauschlicher *et al.* en 1981 [41], quienes a partir de una función MCSCF de grandes dimensiones (full valence) seleccionan un conjunto compacto de configuraciones -las más relevantes- y el conjunto de orbitales moleculares optimizados a partir de los cuales se realiza una SDCI. Mediante este tratamiento, se consigue una descripción equivalente de todos los estados, y los valores de las propiedades espectroscópicas calculadas resultan una buena aproximación de los resultados experimentales. La aplicabilidad de esta aproximación, cuyos resultados han sido bastante alentadores, está restringida por la determinación de una función de onda MCSFC compacta como descripción de orden cero de los estados en cuestión. Este requerimiento puede resultar prohibitivo cuando por ejemplo se produce un colapso variacional (root flipping) que impide la optimización orbital para una descripción configuracional de una raíz más alta de una cierta simetría [44]. Este es el caso del CaO, donde un tratamiento preliminar encuentra que ninguno de

los estados $2,3\ ^1\Sigma^+$, $2\ ^3\Sigma^+$ y $2\ ^3,1\Pi$ son susceptibles de ser estudiados mediante este método [45,46].

Este problema unido, a la necesidad de tratar transiciones radiativas en estos sistemas sugiere el uso de SA-MCSCF¹ para obtener los orbitales correspondientes a la expansión CI [47-51]. Mediante esta aproximación, se consigue una buena descripción de momentos dipolares de transición entre $1^1\Sigma^+(A) \rightarrow 2^1\Sigma^+(B)$, así como predicciones aceptables de vida media vibracional [52,53].

En ese mismo año Maclagan realiza un análisis Valence-Bond de los estados mas bajos singulete y triplete Π [43], obteniendo que la contribución más importante se corresponde con la configuración neutra $Mg_s Mg_x O_s^2 O_x O_y^2 O_z$, a diferencia de lo que sucede con el BeO donde esta configuración ocupa el segundo lugar. La siguiente en importancia, $Mg^+ O^-$, se corresponde con $Mg_s O_s^2 O_x^2 O_y^2 O_z$ y, por último, la configuración que ocupa el tercer lugar, y que se corresponde también con $Mg^+ O^-$, es $Mg_x O_s^2 O_x O_y^2 O_z^2$, que es la más importante para el óxido de berilio. Se observa también como las configuraciones correspondientes a $Mg^{+2} O^{-2}$ son de poca importancia.

Sin embargo, a pesar de los avances conseguidos en la reproducción de otras propiedades, la energía de disociación del estado fundamental del óxido de magnesio constituye un problema aún sin resolver definitivamente. A diferencia de lo que sucede para los óxidos de metales alcalinos [54-56], donde las D_0 calculadas concuerdan razonablemente bien con las estimadas por analogía con los fluoruros por Herm y Herschbach [57], las energías de disociación para los óxidos de metales alcalinotérreos presentan grandes discrepancias aun en las determinaciones experimentales.

La estimación de las energías de disociación para los óxidos de metales alcalinotérreos ha sido realizada usando una gran variedad de métodos experimentales, incluyendo la extrapolación de Birger-Sponer mediante constantes espectroscópicas del estado fundamental [58], evaluando ciclos termodinámicos [58], mediante medidas directas de equilibrios en fase gas por detección espectroscópica a la llama [58-60], espectrometría de masas por efusión [26,58,61] o estudios de quimiluminescencia de haces moleculares [62-64]. Los resultados obtenidos son tan variados como las técnicas empleadas.

¹State-Averaged MCSCF procedure

Algo semejante ocurre con los estudios teóricos, donde además de los ya citados trabajos de Richards *et al.* [24] y Schamps *et al.* [25], podemos citar el trabajo de Bauschlicher, publicado en 1981 [65], donde calcula la energía de disociación del estado fundamental indirectamente a partir de cálculos CI sobre el estado $a^3\Pi$, el cual disocia a los estados fundamentales de los fragmentos. De este modo, las energías de enlace para ambos estados referidas al mismo límite de disociación difieren en la separación experimental (X-a) que es de 0.326 eV [14]. La energía así calculada fue de 2.65 ± 0.16 eV. En un trabajo posterior Langhoff, Bauschlicher y Partridge [66], recalculan este valor mediante una SDCI más extensa obteniendo un valor de 2.750.17 eV. Ambos resultados referidos al estado fundamental de los fragmentos. Algunos años después, Witko y Bonacic-Koutecky [67] obtienen, mediante un MRCI (full CI) análogo al propuesto por Buenker y Peyerimhoff [68] usando pseudopotenciales de Durand y Barthelat, un valor para D_e de 3.34 eV. Por último citaremos el trabajo realizado por Peyerimhoff y col. [69] sobre los estados más bajos del MgO, en el que se obtiene, para el estado fundamental calculado mediante un MRCI de 34 referencias, una energía aproximadamente de 4eV, tal y como se puede deducir de la figura 2 de ese trabajo.

El problema fundamental que presentan la mayoría de este tipo de óxidos, al igual que otras moléculas de las mismas características, es el cambio que se produce en el carácter del enlace con la distancia, pasando de iónico en la zona del mínimo a covalente en el límite de disociación. Esto es un hecho conocido, implica un cambio en el carácter de los orbitales moleculares, así como de las configuraciones más importantes de la función de onda [25,41,42,70 entre otras]. Por este motivo, una descripción adecuada de este sistema supone una descripción multirreferencial que, como tal, conlleva todos los problemas derivados de la elección adecuada y balanceada de las configuraciones más importantes en ambas situaciones, R_e y R_∞ , y del truncamiento del espacio cuando no es posible hacer full CI. Todo ello, unido al problema de la disociación del estado fundamental del óxido de magnesio que no disocia a los fragmentos en su estado fundamental sino a $Mg(1S_g)$ y $O(1D_g)$, ha generado grandes discrepancias en torno al cálculo de la energías de disociación.

En el presente capítulo, vamos a estudiar la energía de disociación para el estado fundamental del óxido de magnesio, así como otras propiedades espectroscópicas, haciendo un tratamiento paralelo CASSCF y MRCI-PS. De este modo proponemos dos caminos alternativos para obtener buenas energías de disociación, centrando nuestros esfuerzos en la selección del espacio activo. La filosofía en ambos tratamientos es la misma, seleccionar el óptimo espacio para la descripción adecuada de la magnitud que se desea medir, asegurando así la

obtención de curvas de potencial bien balanceadas.

El capítulo lo hemos dividido en diferentes secciones; en el apartado 4.2. estudiamos una molécula pequeña como el LiF, de características análogas al MgO, con la cual comprobaremos la viabilidad del método utilizado, MRCI-PS. El apartado 4.3. lo dedicamos al estudio del MgO, donde diferenciamos el apartado 4.3.1. dedicado al tratamientos CASSCF y el 4.3.2. dedicado al tratamiento MRCI-PS. En el apartado 4.3.3. analizamos los resultados obtenidos con ambos procedimientos.

4.2. SISTEMA LiF.

Se ha probado la aproximación MRCI-PS en la determinación de la energía de disociación del estado fundamental del LiF, para el cual existe en la literatura una gran variedad de datos teóricos, incluyendo resultados FCI [51,71-73].

Los cálculos han sido realizados a la distancia internuclear de 3.085 a.u. y en el límite de disociación considerado a 25.000 a.u. El conjunto de base empleado ha sido: para el litio la base de 9s primitivas propuesta por Huzinaga [74], aumentada con 4 funciones p optimizadas para el estado $2P$ [75]. Las primitivas s y p son contraídas a (5 2 1 1) y (3 1) respectivamente. Para el flúor, se ha utilizado la base de Dunning [76], (4s 2p) contraída de la base de primitivas de Huzinaga [74] [9s 5p], ampliada con una función difusa 2p para la descripción del anión F^- y una función de polarización 3d. La base utilizada se encuentra detallada en la ref [73].

La función de onda de orden cero, a partir de la cual se genera el espacio CI, nos la proporciona un tratamiento CASSCF sencillo de dos configuraciones, con el que obtenemos una razonable descripción del estado fundamental de este sistema en las dos situaciones a estudiar, a la distancia de enlace y en el límite de disociación[73]. Hemos de señalar que esta descripción no es adecuada en la zona de la curva correspondiente al cruce con otros estados de la misma simetría [77], pero dado que queremos calcular energías de disociación no necesitamos una adecuada descripción de esta zona.

El espacio activo en el CAS incluye los orbitales 4 y 5 σ , los cuales han sido incluidos en el subespacio S como generadores del espacio CI. Dado que los tres orbitales σ más internos no han sido correlacionados en el proceso CASSCF,

se han congelado en el MRCI-PS.

El espacio MRCI ha sido generado mediante el programa CIPSI [78,79], e incluye todas las simples y dobles excitaciones a partir de la función de onda CASSCF. Este espacio está formado por 3659 determinantes. Con objeto de analizar la aproximación MRCI-PS se han seleccionado tres espacios diferentes, que hemos denominado ND1, ND2, ND3, y que representan el 25.6%, 35.1% y 53.7% del espacio total (NDT), respectivamente.

En la tabla 4.1 se incluyen los resultados obtenidos en el proceso de selección del espacio. En ella hemos recogido las energías absolutas en el mínimo y en el límite de disociación, así como las energías de disociación calculadas para cada espacio. Con objeto de analizar más detenidamente el proceso de convergencia del método, hemos incluido las energías calculadas con cada una de las distintas particiones del Hamiltoniano utilizadas, MP, ENB, ENVP [80], de modo que la similitud entre estos valores nos indicará cuando el proceso ha convergido. Paralelamente, para establecer la contribución de los determinantes que evaluamos perturbacionalmente, incluimos las energías obtenidas únicamente de la diagonalización del espacio seleccionado, E_{CI} .

Para el primer espacio seleccionado, ND1, que únicamente incluye un 25.6% del espacio total, se obtiene ya una buena aproximación a la energía de disociación, calculada mediante el proceso totalmente variacional (NDT). El error que se comete mediante esta aproximación es del 0.65%, error muy pequeño si consideramos el espacio evaluado variacionalmente. Para el segundo subespacio (35.1% del espacio total) que se ha incrementado en un 9.5% respecto del espacio anterior, el error obtenido se reduce sensiblemente más, resultando ser del 0.46%, y análogamente para el tercer caso donde el espacio seleccionado representa el 53.7% del espacio total, el error en la energía de disociación es del 0.17%.

Como vemos, los errores obtenidos con cualquiera de los subespacios seleccionados -que no incluye en ningún caso más del 55% del espacio total- no superan el 0.75%. Este hecho resulta fácilmente justificable si consideramos la contribución de los determinantes externos a S+M, es decir (NDT-ND1) para el primer subespacio, (NDT-ND2) para el segundo y (NDT-ND3) para el tercero. Esta contribución, en todos los casos es muy pequeña, independientemente de la partición del Hamiltoniano que elijamos y de las distancias consideradas, aunque hemos de señalar que la convergencia es más rápida en el infinito.

Tabla 4.1. Energías variacionales E_{CI} , totales E , incluyendo corrección hasta segundo orden (en a.u.), y energías de disociación para el estado fundamental $X^1\Sigma^+$ del LiF en el proceso de selección del espacio activo

Calculos	R_e	R_∞	$D_e(\text{eV})$
$\tau = 1 \cdot 10^{-3}$ (ND1 = 936)			
E_{CI}	-107.107216	-106.918326	5.14
E_{MP}	-107.107817	-106.918414	5.15
E_{BEN}	-107.107914	-106.918401	5.16
E_{EN}	-107.107909	-106.918401	5.16
$\tau = 4 \cdot 10^{-4}$ (ND2=1285)			
E_{CI}	-107.108135	-106.918416	5.16
E_{MP}	-107.108301	-106.918441	5.17
E_{BEN}	-107.108326	-106.918442	5.17
E_{EN}	-107.108325	-106.918442	5.17
$\tau = 8 \cdot 10^{-5}$ (ND3=1965)			
E_{CI}	-107.108846	-106.918428	5.18
E_{MP}	-107.108856	-106.918438	5.18
E_{BEN}	-107.108855	-106.918438	5.18
E_{EN}	-107.108855	-106.918438	5.18
(NDT=3659) ^a			
E_T	-107.109259	-106.918487	5.19

^a Espacio total MRCI.

En el primer subespacio seleccionado a la distancia de equilibrio, la contribución a la energía de los determinantes evaluados por perturbación es de $6 \cdot 10^{-4}$, $7 \cdot 10^{-4}$, $7 \cdot 10^{-4}$ a.u. para las particiones MP, ENB, ENVP respectivamente, lo que afectaría a la segunda cifra decimal de la energía de disociación expresada en eV. Para el segundo espacio seleccionado, la contribución de (NDT-ND2) se redujo a $2 \cdot 10^{-4}$ a.u. para las tres particiones. Y, por último, en el tercer subespacio la contribución de (NDT-ND3) a la energía fue de $8 \cdot 10^{-6}$, $9 \cdot 10^{-6}$, $9 \cdot 10^{-6}$ a.u. Al aumentar el espacio aumenta rápidamente la convergencia de las energías calculadas con las tres particiones, y se reducen las diferencias entre los valores variacionales y perturbacionales. Sin embargo, aun cuando ésta diferencia es grande, la evaluación perturbacional de parte del espacio, supone una buena aproximación a los valores totalmente variacionales.

Todos estos hechos, es decir la pequeña contribución de la perturbación, la convergencia entre las diferentes particiones utilizadas, que, obviamente en el límite tienden al mismo valor, y, por supuesto, la proximidad entre energía variacional y total son indicativos de la calidad de la selección realizada. Por otro lado, se debe esperar un comportamiento análogo en las dos distancias: una convergencia excesivamente rápida de una de ellas podría ser indicativo de una selección mal balanceada, aunque, en este caso, no convergería la energías de enlace.

Un hecho significativo, que se observa en el proceso de convergencia a la distancia de equilibrio, es que la corrección perturbacional, al aumentar el espacio, recupera cada vez un tanto por ciento menor de correlación. Así, para los distintos espacios se recuperaría el 34% en el primer caso, 17% en el segundo y 2.2% en el tercero, del error que se produce al truncar para $\tau=1.1 \cdot 10^{-3}$, $4 \cdot 10^{-4}$, $8 \cdot 10^{-5}$, respectivamente. Sin embargo, el valor de la energía de disociación sólo se ve afectado por los valores netos para ambas distancias, que varían desde 0,04 eV para $\tau=1.1 \cdot 10^{-3}$ hasta 0.01 eV para $\tau=8 \cdot 10^{-5}$ a Re y, similarmente, para largas distancias desde 0.002 a 0.01 eV para $\tau=1.1 \cdot 10^{-3}$ y $8 \cdot 10^{-5}$, respectivamente.

En la tabla 4.2., hemos resumido las energías de enlace a diferentes niveles de cálculo, incluyendo resultados FCI [73] y MRCI-PS para los diferentes espacios seleccionados. En ella incluimos también el porcentaje recuperado de correlación con las diferentes aproximaciones utilizadas.

Cuando comparamos el proceso MRCI en el sentido clásico, totalmente variacional, se observa como con la aproximación MRCI-PS se recupera el 97.6%, 98.3% y 99.3% de correlación para los diferentes subespacios. Igualmente,

comparando con la interacción de configuraciones completa, los resultados obtenidos son también una buena aproximación. Así, el error obtenido por ejemplo diagonalizando únicamente un 35% del espacio total es de 1.5% respecto al *full CI*. Por todo ello, podemos decir que tenemos una buena herramienta de trabajo para calcular energías de disociación para sistemas donde el espacio configuracional es de grandes dimensiones.

Tabla 4.2. Energías de disociación y contribución de la correlación incluida en las mismas mediante diferentes tratamientos teóricos, para el estado fundamental de la molécula de LiF.

Metodo	ND	%Var	De (eV)	Correlación(%)
SCF	1	-	3.74	0.0
CASSCF	2	-	4.12	25.2
MRCI-PS	936	26	5.16	93.9
	1285	35	5.17	94.6
	1965	54	5.18	95.5
	3659	100	5.19	96.2
FCI ^a	all	-	5.249	100.0

^a Ref. [73]

Por último, hemos evaluado el efecto de la inclusión de la corrección de Davidson multirreferencial [81-83], en la aproximación MRCI-PS, con objeto de

evaluar el efecto de las excitaciones de orden superior no incluidas en el espacio completo MRCI, así como de examinar la influencia del truncamiento del espacio en tal corrección.

Los valores obtenidos para MRCI-PS+Q fueron para D_e de 5.22, 5.23 y 5.25 eV para los subespacios ND1, ND2, ND3. Para NDT este valor fue de 5.26 eV, que se aproxima mucho al full CI, aunque, como ya es conocido en otros muchos casos [84,85], la corrección de Davidson sobreestima ligeramente la energía de disociación. Sin embargo, en este sentido, es remarcable que la aproximación MRCI-PS+Q tiende al valor FCI para las diferentes espacios sin sobreestimar este valor. Obviamente esta corrección que carece de un fundamento teórico contrastado, no siempre se comporta bien, sino que sólo se puede hablar de un comportamiento adecuado para sistemas de pequeño tamaño y para estados no degenerados con configuraciones capa cerrada, que es para los que en principio fue diseñada esta corrección.

De este modo, mediante este ejemplo, hemos visto las posibilidades de la aproximación MRCI-PS. Obviamente, el truncar el espacio y utilizar el criterio perturbacional tiene sentido cuando las contribuciones que vamos a evaluar así son muy pequeñas, o incluso se anulan al permanecer constante su peso a las distintas distancias. Pero, afortunadamente, este es el caso de muchos sistemas que, aunque presentan grandes espacios CI, contienen numerosas contribuciones pequeñas. En consecuencia, mediante la aproximación MRCI-PS, obtenemos una vía que nos permite tratamientos MRCI en sistemas incluso de 'gran tamaño', con un pequeño margen de error, simplificando bastante las necesidades de recursos.

En los apartados siguientes estudiaremos la viabilidad de esta aproximación con el sistema MgO.

4.3. SISTEMA MgO

En este apartado, estudiaremos algunas propiedades espectroscópicas para el estado fundamental del óxido de magnesio en su disociación adiabática, centrando nuestros esfuerzos en el cálculo de la energía de disociación. Para ello nuestro primer objetivo es la construcción de la función de onda óptima para el cálculo de esta propiedad. Dedicaremos gran parte de este capítulo a ese tema.

Los cálculos han sido realizados usando la base propuesta por McLean para el magnesio [86], contraída a (631111/5111) y aumentada con una función de polarización 3d de exponente 1.75, y la base propuesta por Dunning para el oxígeno [76], contraída a (62111/911) [87] y aumentada por una función de polarización 3d de exponente 1.2.

El estudio se ha realizado mediante dos tratamientos distintos, CASSCF y MRCI-PS. En el primero de ellos hemos utilizado la aproximación NEO-MCSCF [88] implementada en el programa SIRIUS [89]. Únicamente se han correlacionado seis electrones, manteniéndose como inactivos los cinco primeros orbitales σ y el primer π . La selección del espacio activo ha sido realizada utilizando el criterio propuesto por Merchán, Malmqvist y Roos [90], en el que se busca la saturación de los subespacios σ , π , δ , utilizando como criterio de convergencia la estabilidad de la propiedad que se desea medir. Estos autores utilizaron este criterio para calcular momentos de transición dipolares, con excelentes resultados. Nosotros lo hemos aplicado para el cálculo de energías de disociación.

Debido a las restricciones impuestas por el algoritmo MOLECULE de Almlöf [91], en el cálculo de las integrales electrónicas se ha utilizado la simetría C_{2v} y funciones cartesianas GTO.

La nomenclatura seguida para los orbitales activos refleja la clase de simetría de acuerdo con el esquema (a_1 b_1 b_2 a_2). En la base que usamos, todos los orbitales primarios a_1 se comportan como los σ y todos los a_2 como los δ , en el grupo $C_{\infty v}$; lógicamente b_1 y b_2 se corresponden con los π .

En el tratamiento MRCI-PS, el criterio de selección es el criterio perturbacional, pero, al igual que en el caso anterior, se busca la estabilidad de la magnitud a medir, obteniéndose así el óptimo espacio para ella. Al trabajar con una aproximación de variaciones-perturbaciones se crea la necesidad de redefinir el espacio virtual, tal y como describimos en el método de cálculo.

4.3.1. Tratamiento CASSCF

El MgO, como la mayoría de las moléculas diatómicas polares que disocian en sus fragmentos neutros, sufre una drástica variación en la descripción orbital con la distancia [69]. En el equilibrio, la función de onda adopta un carácter de transferencia de carga (Mg^+O^-), y los orbitales localizados sobre el oxígeno

presentan un carácter difuso adecuado para la descripción del anión, mientras que los orbitales localizados sobre el magnesio adquieren un carácter más contraído adecuado para la descripción del catión. A cortas distancias, la función de onda que describe la molécula se encuentra representada por dos configuraciones que representan un peso superior al 90% de la totalidad de la función. Estas configuraciones son

$$\begin{aligned}\varphi_1 &= [\text{core}] 6\sigma^2 2\pi^4 \\ \varphi_2 &= [\text{core}] 7\sigma^2 2\pi^4\end{aligned}$$

donde los orbitales moleculares 6σ y 7σ se corresponden con las combinaciones simétrica y antisimétrica de los orbitales atómicos $2p_z$ del oxígeno y $3s$ del magnesio.

Sin embargo, a largas distancias internucleares, los orbitales deben describir los fragmentos neutros $\text{Mg}(^1S_g)$ y $\text{O}(^1D_g)$, y los coeficientes CI de la expansión multiconfiguracional cambian dramáticamente, siendo en este caso las configuraciones más representativas

$$\begin{aligned}\varphi_1 &= [\text{core}] 6\sigma^2 2\pi^4 \\ \varphi_3 &= [\text{core}] 6\sigma^2 7\sigma^2 2\pi^2\end{aligned}$$

donde los orbitales moleculares σ ya no tienen la mismo sentido físico que en el caso anterior. Para esta distancia, la mayor contribución al orbital molecular 7σ la constituye el orbital atómico $2p_z$, mientras que el 6σ es fundamentalmente el $3s$ del magnesio.

Por todo ello, es esencial una adecuada selección del espacio activo que proporcione la suficiente flexibilidad a la función de onda como para describir estos cambios bruscos. De entre los muchos criterios existentes en la bibliografía, hemos elegido el propuesto por Merchán *et al.* [90], ya que proporciona una función de onda mejor balanceada para calcular propiedades moleculares.

La selección del espacio activo se ha realizado a una distancia próxima a la distancia de enlace y en el límite de disociación. Por ello, la magnitud que estabilizamos no es exactamente D_e sino una aproximación a ésta, que representamos por ΔE . El umbral de convergencia elegido para la estabilización de esta magnitud a sido de 0.02eV .

El proceso de selección se inicia con el mínimo espacio activo que describe el cambio que se producen en la función de onda al aumentar la distancia de enlace tal y como explicamos anteriormente. En este caso es el (3 2 2 0) que implica tres orbitales en el subespacio σ (6σ , 7σ y 8σ), dos en el subespacio π (2π , 3π), y ninguno en el δ .

Los resultados obtenidos del incremento sistemático por simetrías de los orbitales activos en el espacio activo se resume en la tabla 4.3. En ella hemos incluido las energías absolutas para las dos distancias internucleares 3.5 a.u. y 20.0 a.u. para los distintos espacios en el proceso de selección, así como las energías de enlace aproximadas a lo largo del proceso. El espacio marcado con un asterisco significa que es el espacio convergido para esa simetría, tal y cómo se ve al analizar las energías de enlace, y, por tanto, el utilizado como punto de partida para el siguiente subespacio.

Analizando los resultados que se muestran en la tabla 4.3 podemos destacar la rápida saturación del subespacio orbital σ , el cual únicamente requiere tres orbitales para alcanzar la constancia en ΔE con un umbral de convergencia inferior a 0.009eV respecto a los siguientes espacios seleccionados (entradas 3 y 4). Este hecho es significativo ya que indica que con sólo tres orbitales de esta simetría se consigue correlacionar adecuadamente los dos electrones σ de valencia correspondientes a este subespacio.

El subespacio orbital π sin embargo requiere para su saturación un mayor número de orbitales, siendo necesarios cinco orbitales π para la estabilización de la magnitud buscada. El umbral de convergencia tampoco alcanza los límites del caso anterior siendo algo mayor, no obstante, se llega a oscilaciones de ΔE inferiores a 0.02 eV para los dos últimos espacios seleccionados (entradas 6 y 7), lo cual significa una variación bastante pequeña, más aún si consideramos que el proceso no está terminado.

Dentro de este subespacio π hemos de señalar la importancia de tratar adecuadamente el límite de disociación, ya que, en este punto, los orbitales virtuales del oxígeno son más externos que los de magnesio, y, por tanto, un espacio activo demasiado pequeño (entradas 4 y 5 de la tabla 4.3.) correlacionaría mejor este átomo, dando una descripción desbalanceada del sistema. Al aumentar el espacio (entradas 5 y 6) se produce un descenso en las energías absolutas de 0.85 eV y la estabilización de la energía de enlace.

Tabla 4.3. Selección del espacio activo a las distancias internucleares de 3.50 y 20.00 a_0 .

Etapa	CAS	E(3.5) (a.u.)	E(20.0) (a.u.)	ΔE (eV)
σ - selección				
1	3 2 2 0*	-274.524048	-274.364205	4.35
2	4 2 2 0	-274.525670	-274.365496	4.36
3	5 2 2 0	-274.525713	-274.365520	4.36
π -selección				
4	3 3 3 0	-274.535465	-274.364296	4.67
5	3 4 4 0	-274.543039	-274.364607	4.85
6	3 5 5 0*	-274.545294	-274.395790	4.07
7	3 6 6 0	-274.546024	-274.397231	4.05
δ - selección				
8	3 5 5 1	-274.552012	-274.395942	4.25
9	<u>3 5 5 2*</u>	-274.552434	-274.399926	4.15

(*) Espacio activo seleccionado en cada simetría. El espacio subrayado es el espacio seleccionado al final del proceso.

Finalmente, se concluye el proceso de selección cuando se satura el subespacio δ . A pesar de que este tipo de orbitales no están presentes en el determinante Hartree-Fock, trabajos previos [91] han demostrado que la inclusión de estos orbitales en el espacio activo puede modificar sensiblemente los resultados. En nuestro caso, la saturación del subespacio orbital δ requiere la inclusión de los orbitales atómicos d_{xy} de ambos fragmentos magnesio y oxígeno, los cuales constituyen la totalidad del subespacio a_2 en el grupo de simetría C_{2v} , en el que se

ha llevado a cabo la selección. El efecto de estos orbitales modifica ΔE en 0.1 eV, mostrándose la necesidad de considerarlos para la adecuada descripción de la correlación molecular.

De todo lo expuesto, podemos concluir que el mínimo espacio activo orbital óptimo para describir la energía de disociación del estado fundamental del óxido de magnesio es (3 5 5 2), restringido obviamente a seis electrones de valencia. Con este espacio, se obtiene una curva de potencial perfectamente balanceada, dada la forma en que se ha seleccionado el espacio, y, en este sentido, cabe esperar un valor adecuado para la energía de disociación.

Para este espacio activo hemos analizado las contribuciones más importantes en la función de onda que resumimos en la tabla 4.4. En ella incluimos la variación que se produce en sus coeficientes CI con la distancia.

En la tabla 4.4. observamos, además de la configuración fundamental en el sentido Hartree-Fock, tres clases claramente diferenciadas de configuraciones en función de la distancia. En primer lugar, aquéllas cuya contribución más importante tiene lugar a distancias cortas y que prácticamente se anulan en el límite de disociación; dentro de este subconjunto se encuentran φ_2 , φ_4 y φ_5 , que corresponden todas ellas a configuraciones iónicas del tipo $Mg^{+\delta} O^{-\delta}$. El segundo tipo de configuraciones son las que representan el sistema en el infinito y, obviamente, son configuraciones neutras; dentro de éstas se encuentran φ_3 , φ_7 y φ_8 , que lógicamente sólo tienen un peso importante a largas distancias, anulándose en la zona del mínimo. Por último, la mayoría de configuraciones estarán en una tercera clase, caracterizada por un peso muy pequeño a lo largo de toda la curva.

No obstante, podemos observar cómo se siguen manteniendo las proporciones que mencionábamos al principio: las configuraciones más importante a la función de onda son φ_1 , φ_2 y φ_3 , representando un peso superior al 90% del total. Hemos de señalar que, para espacios activos pequeños y mal balanceados, la imposibilidad de describir otras configuraciones aumentaría el peso de φ_2 a cortas distancias y de φ_3 a largas distancias, frente al de φ_1 , lo que se traduciría en una mala descripción de las energías absolutas y, por tanto, llevaría a energías de disociación erróneas.

Tabla 4.4. Configuraciones dominantes en la función de onda para MgO ($X^1\Sigma^+$) y su variación relativa en (%) con la distancia.

CSF	Distancias (a.u.)			
	3.0	3.5	4.0	20.0
$6\sigma^2 2\pi^4 (\varphi_1)$	82.75	79.80	76.72	69.79
$7\sigma^2 2\pi^4 (\varphi_2)$	9.29	11.77	15.08	0 ^a
$6\sigma^1 7\sigma^1 2\pi^3 3\pi^1 (\varphi_4)$	3.37	3.43	3.11	0
$6\sigma^2 2\pi^2 3\pi^2 (\varphi_5)$	1.61	1.67	1.59	0
$7\sigma^2 2\pi^2 3\pi^2 (\varphi_6)$	0	0	0.26	1.12
$8\sigma^2 2\pi^4 (\varphi_7)$	0	0	0	1.79
$2\pi^4 3\pi^2 (\varphi_8)$	0	0	0	3.56
$6\sigma^2 7\sigma^2 2\pi^2 (\varphi_3)$	0	0	0	22.02

a) 0 representa contribuciones menores del 0.25%

Estas configuraciones implican diferentes orbitales en el mínimo y en el límite de disociación, debido al cambio en la naturaleza de los orbitales que se produce con la distancia. Este hecho hace que las excitaciones con las que se corresponden estas configuraciones sean distintas. En la tabla 4.5. detallamos las excitaciones implicadas en estas configuraciones en la distancia de enlace y en el límite de disociación. El cambio fundamental lo presentan los orbitales σ y σ^* , cuya representación asintótica es varía con la distancia.

Tabla 4.5. Excitaciones implicadas en las configuraciones más importantes en la función de onda. Variación de la naturaleza de los orbitales con la distancia.

Configuraciones	Excitaciones	R=3.5a.u.	R=20.0a.u.
$6\sigma^2 2\pi^4$	-	$(2p_{zO}+3s_{Mg})^2$	$(3s_{Mg})^2$
$7\sigma^2 2\pi^4$	$\sigma^2 \rightarrow \sigma^{*2}$	$(2p_{zO}+3s_{Mg})^2 \rightarrow (2p_{zO}-3s_{Mg})^2$	$(3s_{Mg})^2 \rightarrow (2p_{zO})^2$
$6\sigma^2 7\sigma^2 2\pi^2$	$\pi^2 \rightarrow \sigma^{*2}$	$(2p_{\pi O})^2 \rightarrow (2p_{zO}-3s_{Mg})^2$	$(2p_{x,yO})^2 \rightarrow (2p_{zO})^2$
$6\sigma^1 7\sigma^1 2\pi^3 3\pi^1$	$\sigma\pi \rightarrow \sigma^*\pi^*$	$(2p_{zO}+3s_{Mg})(2p_{\pi O}) \rightarrow (2p_{zO}-3s_{Mg})(3p_{\pi Mg})$	$(3s_{Mg})(2p_{x,yO}) \rightarrow (2p_{zO})(3p_{x,yMg})$
$6\sigma^2 2\pi^2 3\pi^2$	$\pi^2 \rightarrow \pi^{*2}$	$(2p_{\pi O})^2 \rightarrow (3p_{\pi Mg})^2$	$(2p_{x,yO})^2 \rightarrow (3p_{x,yMg})^2$
$7\sigma^2 2\pi^2 3\pi^2$	$\sigma^2\pi^2 \rightarrow \pi^{*2}\pi^{*2}$	$(2p_{zO}+3s_{Mg})^2(2p_{\pi O})^2 \rightarrow (2p_{zO}-3s_{Mg})^2(3p_{\pi Mg})^2$	$(3s_{Mg})^2(2p_{x,yO})^2 \rightarrow (2p_{zO})^2(3p_{x,yMg})^2$
$8\sigma^2 2\pi^4$	$\sigma^2 \rightarrow 3p_{zMg}^2$	$(2p_{zO}+3s_{Mg})^2 \rightarrow (3p_{zMg})^2$	$(3s_{Mg})^2 \rightarrow (3p_{zMg})^2$
$2\pi^4 3\pi^2$	$\sigma^2 \rightarrow \pi^{*2}$	$(2p_{zO}+3s_{Mg})^2 \rightarrow (2p_{\pi Mg})^2$	$(3s_{Mg})^2 \rightarrow (3p_{x,yMg})^2$

Hasta aquí hemos hablado de unas cuantas configuraciones, las de mayor peso, del espacio total, sin embargo, éste está constituido por 16123 configuraciones que han sido optimizadas junto con los orbitales. De este modo, obtenemos un espacio mínimo óptimo para la descripción de la energía de disociación, así como de otras propiedades espectroscópicas que detallaremos más adelante.

4.3.2. Tratamiento MRCI-PS.

El proceso seguido para la selección del espacio activo en el tratamiento MRCI-PS es, en líneas generales, análogo al desarrollado a nivel CASSCF. Se pretende buscar el mínimo espacio óptimo que nos permita una adecuada descripción de la magnitud que deseamos medir, en este caso D_e . El mecanismo, sin embargo, difiere en que la selección del espacio se realiza buscando la constancia en la energía de disociación a través de las diferentes particiones del Hamiltoniano, MP, ENB y ENVP [80]. Al mismo tiempo -puesto que se utiliza una aproximación de variaciones perturbaciones- se requiere que la contribución por perturbación sea pequeña, de modo que sólo se evalúen variacionalmente aquéllas contribuciones de mayor peso, mientras que el resto son estimadas por perturbación. Esta aproximación sólo tiene sentido cuando las contribuciones evaluadas mediante el segundo mecanismo son muy pequeñas y en este caso todas las energías evaluadas E_{CI} , E_{MP} , E_{ENB} , E_{EN} , tenderán al mismo valor. En este punto, la selección estará convergida.

Para los cálculos MRCI-PS, hemos elegido como función de onda de orden cero a partir de la cual se genera el espacio, una función MCSCF que únicamente incluye las configuraciones más importantes. Estas, como hemos visto en el apartado anterior, son ϕ_1 , ϕ_2 y ϕ_3 , que representan más del 90% del peso total, y que describen adecuadamente los cambios que se procesan en la misma con la distancia. A partir de esta función de onda, se ha generado mediante el programa CIPSI [78,79], el espacio MRCI-PS, formado por los determinantes mono y diexcitados respecto de los cuatro de referencia.

Del espacio total, constituido por 153261 determinantes, se han seleccionado aquéllos cuya contribución a la función de onda es más importante para ser evaluados variacionalmente. El criterio utilizado ha sido el coeficiente Epstein-Nesbet Valor Propio, que en definitiva nos da la contribución de estos

determinantes en la función de onda de primer orden. Esta selección, análogamente al proceso anterior, se ha realizado a una distancia próxima a la distancia de enlace y en el límite de disociación uniendo ambos espacios al final del proceso. De este modo, nos aseguramos una descripción de igual calidad a ambas distancias.

Los resultados obtenidos a lo largo del proceso de selección se detallan en la tabla 4.6. En ella hemos incluido las energías obtenidas mediante las distintas particiones del Hamiltoniano, así como el valor calculado de la diagonalización del espacio seleccionado a las distancias elegidas para la selección, 3.5 a.u. y 20.0 a.u. Asimismo, hemos incluido las energías de disociación aproximadas ΔE . Los determinantes seleccionados (ND) son aquéllos cuya contribución a la función de onda es mayor que un determinado umbral que hemos denominado τ .

Mediante estos criterios, se han seleccionado tres espacios diferentes que representan un 5.7%, 8.3% y 13.6% del espacio total, respectivamente. Este último espacio engloba todos aquéllos determinantes con un coeficiente mayor que $\tau=0.00008$, lo que nos indica que el resto de determinantes no evaluados variacionalmente tienen una contribución individual muy pequeña.

Para el primer espacio seleccionado (ND1=8722) en el que los determinantes evaluados variacionalmente representan una muy pequeña porción del espacio total, se observa ya cómo las energías calculadas con las tres particiones del Hamiltoniano convergen al mismo valor. La contribución a la energía del resto de determinantes no incluidos en el espacio seleccionado es de 0.0045 y 0.0023 a.u., para las distancias de 3.5 a.u. y 20.0 a.u. respectivamente. Esto implica una contribución a la energía de enlace de 0.06 eV.

En el segundo espacio seleccionado de 12735 determinantes, que respresenta únicamente un 8.3% del espacio total, las energías de enlace obtenidas coinciden con las calculadas para el espacio anterior, reduciéndose la contribución de los determinantes evaluados perturbacionalmente a 0.03 eV.

Por último, para el tercer espacio seleccionado la contribución de los determinantes no incluidos en el espacio variacional es de 0.0004 y 0.0001 a.u. para las distancias de equilibrio y de disociación, respectivamente, lo que representa 0.01 eV de la energía de enlace. Las energías absolutas, sin embargo, han variado ligeramente pero, tal y como se podía esperar, de forma análoga en ambas distancias. Este hecho hace que el valor global de las energías de enlace no se vea afectado, obteniéndose el mismo valor que en los casos anteriores.

Tabla 4.6. Energías variacionales, totales incluyendo corrección hasta segundo orden, E (en a.u.) y energías aproximadas de disociación, ΔE , para el estado fundamental $X^1\Sigma^+$ del MgO en el proceso de selección del espacio activo.

	E (3.5) (a.u)	E (20.0) (a.u)	ΔE (eV) ^a
$\tau = 0.0004$, ND1 = 8722			
E_{CI}	-274.733617	-274.595058	3.77
E_{MP}	-274.737955	-274.597275	3.83
E_{ENB}	-274.737967	-274.597391	3.83
E_{EN}	-274.738186	-274.597387	3.83
$\tau = 0.0001$, ND2 = 12735			
E_{CI}	-274.736475	-274.596673	3.80
E_{MP}	-274.738110	-274.597361	3.83
E_{ENB}	-274.738215	-274.597389	3.83
E_{EN}	-274.738190	-274.597388	3.83
$\tau = 0.00008$, ND3 = 20778			
E_{CI}	-274.737927	-274.597421	3.82
E_{MP}	-274.738330	-274.597550	3.83
E_{ENB}	-274.738354	-274.597553	3.83
E_{EN}	-274.738349	-274.597553	3.83

^a $\Delta E = E(20.0 \text{ a.u.}) - E(3.5 \text{ a.u.})$

En este sentido, podemos afirmar que con cualquiera de los tres subespacios seleccionados obtendríamos una adecuada descripción de la magnitud que deseamos medir. La diferencia radica lógicamente en las necesidades de recursos de memoria y tiempo de CPU que cada una de ellas requiere.

El espacio óptimo elegido por nosotros, teniendo en cuenta todos estos factores, ha sido el segundo de los reseñados constituido por 12735 determinantes. Para este espacio, por una parte, la contribución de los determinantes evaluados perturbacionalmente es lo suficientemente pequeña y, por otra presenta las dimensiones adecuadas para no ralentizar en exceso los cálculos. Así pues, éste ha sido el espacio utilizado para calcular la curva de potencial para el estado fundamental del MgO a partir de la cual se han obtenido algunas propiedades espectroscópicas incluyendo obviamente la energía de disociación.

4.2.3. Resultados y discusión

En los apartados anteriores hemos detallado el proceso de selección del espacio activo. A partir de estos espacios seleccionados hemos construido las funciones de onda a dos niveles distintos de cálculo CASSCF y MRCI-PS a partir de las cuales hemos calculado algunas propiedades espectroscópicas, entre ellas, la energía de disociación para el estado fundamental del óxido de magnesio. Los resultados obtenidos los resumimos en la tabla 4.7. En ella hemos incluido la energía y distancia de enlace así como la constante de armonicidad, ω_e , y la constante rotacional, B_e , calculadas mediante estos tratamientos. Asimismo, se resumen algunos de los resultados teóricos más relevantes existentes en la bibliografía, así como los valores experimentales de referencia.

En primer lugar hemos de señalar la gran concordancia que se consigue en la energía de disociación calculada MRCI-PS y el valor recomendado en un *review* recopilación de trabajos experimentales, donde se propone el valor obtenido por R.D. Srivastava en 1976 [93] de $(3.76 \pm 0.13 \text{ eV})$. El valor obtenido teóricamente por nosotros se encuentra dentro del margen de error esperado para el valor experimental.

Tabla 4.7. Parámetros espectroscópicos del óxido de magnesio en su estado fundamental calculados a nivel CASSCF y MRCI-PS y comparación con otros trabajos previos teóricos y experimentales.

	R_e (Å)	D_e (eV)	ω_e (cm ⁻¹)	B_e (cm ⁻¹)
Exp.	1.749 ^a	3.76 ± 0.13 ^b	785.1 ^c	0.574 ^a
CASCF^d	1.795	4.20	732.81	0.5501
MRCI-PS^d	1.799	3.87	723.24	0.5467
SDCI ^e	1.768	---	795	---
SA MCSCF ^e	1.788	---	693	---
CI ^f	1.772	---	780	---
MRD CI ^g	1.787	3.95	806	0.553
MRD CI ^h	1.866	3.25	---	---
MRD CI (Full CI) ^h	1.853	3.34	---	---
SDCI ⁱ	---	2.85	---	---

^a Ref [92]

^b Ref [93]. Valor recomendado en un review de resultados experimentales de 1975. Ref.[94]. El valor original de D_0 ha sido corregido mediante el valor experimental de ω_e .

^c Ref [14]

^d Este trabajo.

^e Ref [52]

^f Ref [95]

^g Ref [69]. D_e ha sido estimada de la Fig. 2

^h Ref [67]

ⁱ Ref [66]. Estimación de la energía de disociación a partir de la del estado a $^3\Pi$ corregida mediante el valor experimental de T_e y referida al estado fundamental de los átomos. El valor original de D_0^0 ha sido corregido mediante el valor experimental de ω_e . Si se introduce el valor experimental de la energía de excitación T_e ($O\ ^3P \rightarrow O\ ^1D$) el valor obtenido sería 4.72 eV.

Comparando con trabajos teóricos previos, podemos señalar la similitud entre nuestros resultados y los obtenidos por Thümmel *et al.* [69] con una base más extensa y un MRCI que parte de 34 referencias a partir de las cuales generar la CI. Recordemos que en nuestro caso utilizamos una función de orden cero de 3 referencias. Otros resultados MRCI (entrada 9) presentes en la bibliografía, obtenidos a partir de una función de orden cero de 6 referencias, que utilizaba pseudopotenciales para representar el core atómico [67], obtienen valores para D_e sensiblemente más alejados del valor experimental.

En este sentido podemos afirmar que el procedimiento MRCI-PS proporciona una descripción adecuada y balanceada de la correlación electrónica en el mínimo y en el límite de disociación, necesaria para describir la energía de disociación, obteniendo resultados comparables a los obtenidos mediante MRCI más extensos y bases de mayor calidad, con la ventaja de que, al utilizar un método de variaciones-perturbaciones se reduce enormemente el esfuerzo de cálculo.

Mediante el tratamiento CASSCF, la energía de enlace calculada es también del orden de el valor experimental, aunque difiere en 0.4 eV, respecto al valor obtenido en el tratamiento MRCI-PS. Este hecho puede ser debido a que en este tratamiento únicamente se han correlacionado seis electrones de valencia y por tanto no se ha considerado la correlación core-core y core-valencia que, si bien no son muy relevantes, en muchos casos pueden afectar a la correcta descripción de la energía de disociación para sistemas iónicos, tal y como ha sido puesto de manifiesto en trabajos previos [96-97]. Por otro lado, tampoco ha sido evaluada completamente la correlación intravalencia, hecho éste que puede afectar algo más. Estos efectos, más importantes en el límite de disociación que a la distancia de equilibrio producen un desbalanceamiento entre ambas situaciones que afecta sobreestimando la energía de disociación.

Sin embargo podemos decir que la energía de disociación calculada CASSCF mediante el proceso utilizado para la selección del espacio activo se aproxima más al valor experimental que otras reseñadas en la bibliografía [66], con el mismo nivel de cálculo, las cuales presentan una desviación del orden de 1 eV. En este sentido podemos concluir que el método usado para la selección del espacio activo nos proporciona una razonable descripción de las contribuciones más

importantes de la correlación electrónica implicadas en la energía de disociación para ambos tratamientos. Aunque la porción recuperada de energía de correlación sea mayor en el tratamiento MRCI-PS, la correlación diferencial que es la que afecta a la medida de esta magnitud es muy similar en ambos casos tal y como se deduce de los valores obtenidos. Un tratamiento CASSCF donde se correlacionaran los ocho electrones de valencia debería conducir al mismo valor obtenido con el método anterior, pero desafortunadamente esto no es posible realizarlo en estos momentos dadas las limitaciones que presenta nuestro algoritmo de cálculo a este nivel.

Respecto al resto de magnitudes espectroscópicas calculadas, que resumimos en la tabla 4.7., podemos decir que con ambos tratamientos MRCI-PS y CASSCF, se obtienen resultados de calidad análoga. No obstante, se puede apreciar una mayor proximidad a los magnitudes experimentales en los valores calculados a partir de la función de onda CASSCF. Este hecho puede ser debido a una mejor descripción con este método de la forma de la curva de potencial en la zona del mínimo, debida a la mayor optimización de los orbitales para este espacio, aunque, en cualquier caso, las diferencias no son relevantes.

Comparando con otros resultados de la bibliografía podemos decir que en general nuestros resultados son comparable con los reseñados. Podemos destacar los resultado obtenidos mediante tratamientos SDCI [52] y CI [95] por Diffenderfer *et al.* y Pouilly *et al.* respectivamente para la distancia de enlace y ω_e . En cuanto al resto de trabajos que se presentan en la tabla 4.7., se observa una descripción análoga, las mayores discrepancias las presentan los trabajos de Witko *et al* [67]. En el resto, distacias de enlace y Be son bastante similares y próximas a los experimentales mientras el mayor error se presenta en ω_e .

El error cometido en el cálculo de las magnitudes espectroscópicas respecto de los valores experimentales es del 3%, 5% y 7 % para la distancia de enlace, Be y para la constante de armonicidad respectivamente, errores aceptables dadas las magnitudes de que se trata.

Hasta aquí hemos analizado los problemas que plantea la adecuada descripción de sistemas iónicos en el proceso de disociación, centrando nuestros esfuerzos en la inclusión de la máxima porción de energía de correlación que nos proporcione una descripción balanceada de las dos situaciones que analizamos para

medir esta magnitud, el límite de disociación y la distancia de enlace. Al mismo tiempo hemos estudiado basándonos en este hecho, las discrepancias que se producen entre los tratamientos MRCI-PS y CASSCF. Sin embargo, no hemos considerado la calidad de la base y como afecta a esta propiedad.

Con objeto de analizar como la calidad del conjunto de base y su influencia en la descripción simultánea de las distintas situaciones que se presentan en este sistema -neutro en el límite de disociación e iónico en la zona del mínimo- hemos añadido algunas funciones difusas al conjunto de funciones de base descrito anteriormente. El conjunto de base usado hasta ahora para todos los cálculos no incluye un número considerable de funciones difusas, las cuales pueden afectar a la descripción correcta de un problema. Por este motivo, hemos reproducido los cálculos con los espacios activos previamente seleccionados aumentando el conjunto de base con funciones difusas: s, p y d para el oxígeno y s y p para el magnesio, con exponentes 0.087, 0.057 y 0.25 en el primer caso y 0.015 y 0.014 en el segundo respectivamente.

Para el tratamiento CASSCF -puesto que se han seleccionado orbitales activos- el espacio activo utilizado ha sido el optimizado con la base anterior. Para el tratamiento MRCI-PS el problema es diferente, ya que se trata de seleccionar los determinantes que configuran el espacio CI. En este caso hemos repetido la selección con los mismos criterios que en el anterior. Para este conjunto de base, el espacio CI generado a partir de la función de onda de orden cero está constituido por 303315 determinantes -prácticamente el doble que en el caso anterior- de los cuales se han seleccionado dos subespacios diferentes para analizar la convergencia.

Los resultados obtenidos en el proceso de selección del espacio MRCI se resumen en la tabla 4.8.

En ella se puede observar cómo para ambos espacios las energías de enlace obtenidas son las mismas, y para el segundo subespacio, ND2=30854 -que representa un 10.2% del espacio total- las energías calculadas con las tres particiones del Hamiltoniano convergen al mismo valor. Por tanto, el espacio óptimo considerado para calcular la energía de enlace ha sido ND2.

Tabla 4.8. Energías variacionales ECI, totales incluyendo corrección hasta segundo orden E (en a.u.) y energías de disociación para el estado fundamental $X^1\Sigma^+$ del MgO en el proceso de selección del espacio activo con la base [7s 5p 1d / 6s 4p 2d].

	E (3.39) (a.u)	E (20.0) (a.u)	ΔE (eV)
$\tau = 0.0004$, ND1 = 13807			
E_{CI}	-274.736176	-274.595448	3.83
E_{MP}	-274.741969	-274.598342	3.90
E_{ENB}	-274.742365	-274.598498	3.91
E_{EN}	-274.742245	-274.598490	3.91
$\tau = 0.0001$, ND2 = 30854			
E_{CI}	-274.741477	-274.598155	3.90
E_{MP}	-274.742292	-274.598467	3.91
E_{ENB}	-274.742335	-274.598448	3.91
E_{EN}	-274.742321	-274.598479	3.91

Los valores obtenidos para las energías absolutas en el mínimo y en el límite de disociación, así como las nuevas energías de enlace para ambos tratamientos CASSCF y MRCI-PS con esta base, se resumen en la tabla 4.9.

En ella, se puede observar como el aumento de la base afecta fundamentalmente a los resultados CASSCF, produciendo una mayor estabilización de la energía en el límite de disociación frente a la que se produce a la distancia de equilibrio. Este hecho produce una disminución en la energía de enlace que

converge hacia el valor obtenido mediante el tratamiento MRCI-PS. A nivel MRCI, sin embargo, el efecto de la base prácticamente no afecta a los resultados produciéndose una ligera estabilización de las energías algo mayor a la distancia de equilibrio.

Tabla 4.9. Energías absolutas, distancias de enlace y energías de disociación CASSCF y MRCI-PS para el estado fundamental del óxido de magnesio con base extendida.

	CASSCF	MRCI-PS
r_e (a.u.)	3.39	3.39
$E(r_e)$ (a.u.)	-274.560411	-274.742321
$E(r_\infty)$ (a.u.)	-274.410740	-274.598479
D_e (eV)	4.07	3.91

Como resultado, las energías de disociación calculadas mediante ambas aproximaciones tienden al mismo valor tal y como cabía esperar. La pequeña diferencia existente entre ellas puede ser debida a los motivos argumentados anteriormente. En cuanto a la calidad de la base podemos decir que los resultados son análogos en ambos casos, el error debido a la base sería de ± 0.1 eV, que se encuentra dentro del margen de error esperado al truncar el espacio. En este sentido, podemos decir que la energía de enlace calculada teóricamente está entorno a 4 eV.

De este modo vemos como con dos tratamientos diferentes que incluyen partes no equivalentes de la energía de correlación, como se puede ver al analizar las energías absolutas a las diferentes distancias, mediante una adecuada elección del

espacio activo, permiten evaluar en ambos casos las contribuciones esenciales de las que depende una magnitud como la energía de disociación, llegando por tanto a una descripción similar. Este hecho es importante, ya que nos proporciona una herramienta de trabajo muy útil para los sistemas en los que, dado su tamaño resulta muy difícil una evaluación completa de la energía de correlación.

4.4. BIBLIOGRAFIA

- 1.-a) G. Herzberg, *Spectra of Diatomic Molecules* (Van Nostrand, New York, 1950). b) C.D.Jonah, R.N. Zare, C.Ottinger, *J. Chem. Phys.* 56 (1972) 263.
c) D.J. Bernard, W.D. Slater, J. Hecht, *J. Chem. Phys.* 66 (1977) 1013.
- 2.-A. Lagerqvist, *Ark. Mat. Astron. Fys.* 29A (1943) 25.
- 3.-A. Lagerqvist, U.Uhler, *Ark. Mat. Astron. Fys.* 1 (1949) 459.
- 4.-L. Brewer, R.F. Poter, *J. Chem. Phys.* 22 (1954) 1867.
- 5.-D. Pesic, A.G. Gaydon, *Proc Phys. Soc. (London)* 73 (1959) 244.
- 6.-D. Pesic, *Proc Phys. Soc. (London)* A76 (1960) 844.
- 7.-L.Brewer, S. Trajmar, R.A. Berg, *Astrophys. J.* 135 (1962) 955.
- 8.-S. Trajmar, G.E. Ewing, *Astrophys. J.* 142 (1965) 77; *J. Chem. Phys.* 40 (1964) 1170.
- 9.-M.Singh, *J.Phys.* B6 (1973) 1339.
- 10.-M.Singh, *J.Phys.* B6 (1973) 1917.
- 11.-J.Schamps, Thèse d'Etat, Université de Lille (1973).
- 12.-P.J.Evans, J.C. Mackie, *Chem.Phys.* 5 (1974) 277; *J.Mol.Spectry.* 65 (1977) 169.
- 13.-J.Schamps, G.Gandara, *J.Mol.Spectry.* 62 (1976) 80.
- 14.-T. Ikeda, N.B. Wong, D.O. Harris, R.W. Field, *J.Mol.Spectry.* 68 (1977) 452.
- 15.-P.C.F. Ip, Ph.D. Thesis, Massachusetts Institute of Technology (1983).
- 16.-T.C. Steimle, Y.Azuma P.G. Carrick, *Astrophys. J.* 277 (1984) L21.
- 17.-P.C. Mahanti, *Phys.Rev.* 42 (1932) 609.
- 18.-A. Lagerqvist, U.Uhler, *Nature* 164 (1949) 665.
- 19.-Y.C. Hsu, J.G. Pruett, *J. Chem. Phys.* 76 (1982) 5849.
- 20.-B.E. Wilcomb, J.P. Dagdigian, *J. Chem. Phys.* 69 (1978) 1779.
- 21.-J.W. Cox, P.J. Dagdigian, *J. Phys. Chem.* 86 (1982) 3738.
- 22.-M. Kaufman, L.Wharton, W.Klempere, *J. Chem. Phys.* 43 (1966) 943; L. Wharton, M. Kaufman, W.Klempere, *ibid.* 37 (1962) 621.
- 23.-L. Brewer, S. Trajmar, *J. Chem. Phys.* 36 (1962) 1585.
- 24.-W.G. Richards, G. Verhaegen, C.M. Moser, *J. Chem. Phys.* 45 (1966) 3226.
- 25.-J. Schamps, H. Lefevre-Brion, *J. Chem. Phys.* 56 (1972) 573.
- 26.-J. Drowart, G. Exsteen, G. Verhaegen, *Trans. Faraday. Soc.* 60 (1964) 1290.
- 27.-M. Yoshimine, *J. Chem. Phys.* 40 (1964) 2970.
- 28.-G. Verhaegen, W.G. Richards, *J. Chem. Phys.* 45 (1966) 1828.
- 29.-W.H. Huo, K.F. Freed, W. Klemperer, *J. Chem. Phys.* 46 (1967) 3556.

- 30.-M. Yoshimine, *J. Phys. Soc. Jnp.* 25 (1968) 1100.
- 31.-A.D. McLean, M. Yoshimine, *IBM J. Res. Dev.* 12 (1968) 206.
- 32.- K.D. Carlson, K. Kaiser, C. Moser, A.C. Wahl, *J. Chem. Phys.* 52 (1970) 4678.
- 33.- B. Huron, P. Rancurel, *Chem. Phys. Lett.* 13 (1972) 515.
- 34.- B.Huron, J.P. Malrieu, P.Rancurel, *Chem. Phys.* 3 (1974) 277.
- 35.-C.R. Jones, H.P. Broida, *J. Chem. Phys.* 60 (1974) 4369.
- 36.-R.W. Field, C.R.Jones, H.P. Broida, *J. Chem. Phys.* 60 (1974) 5118.
- 37.-B.W. Wicke, M.A. Revelli, D.O. Harris, *J. Chem. Phys.* 63 (1975) 3120.
- 38.-P.J. Dagdigian, *Chem. Phys. Lett.*
- 39.-a) R.W. Field, *J. Chem. Phys.* 60 (1974) 2400. b) B. Bourguignon, J. McCombie, J. Rostas, *Chem. Phys. Lett.* 113 (1985) 323. c) J.L.Grant, R. Cooper, J.F. Boas, *J. Chem. Phys.* 88 (1988) 4158. d) K.J. Caulfield, R. Cooper, J.F. Boas, *J. Chem. Phys.* 92 (1980) 6441.
- 40.-C.W. Bauschlicher, D.R. Yarkony, *J. Chem. Phys.* 68 (1978) 3990.
- 41.-C.W. Bauschlicher, B.H. Lengsfeld III, D.M. Silver, D.R. Yarkony, *J. Chem. Phys.* 74 (1981) 2379.
- 42.-C.W. Bauschlicher, D.M. Silver, D.R. Yarkony, *J. Chem. Phys.* 73 (1980) 2867.
- 43.- R.G.A.R. Maclagan, *Chem. Phys. Lett.* 82 (1981) 501.
- 44.-A. Banerjee, F. Grein, *J. Chem. Phys.* 66 (1977) 1044.
- 45.-W.B. England, *Chem. Phys.* 53 (1980) 1.
- 46.- R.N. Diffenderfer, C.W. Bauschlicher, B.H. Lengsfeld III, D.R. Yarkony, "Abstracts of American Conference on Theoretical Chemistry" Univerdiada de Colorado, Boulder, 1981.
- 47.-J. Hinze, *J. Chem. Phys.* 59 (1973) 6424.
- 48.-K. Docken, J. Hinze, *J. Chem. Phys.* 47 (1972) 4928.
- 49.-C.C.J. Roothaan, J.H. Detrich, D.G. Hopper, *Int. J. Quant. Chem.* S13 (1979) 93.
- 50.-L.M. Cheung, T.S. Elbert, K. Ruedenberg, *Int. J. Quant. Chem.* 16 (1979) 1069.
- 51.-H.J. Wernien, W. Meyer, *J. Chem. Phys.* 74 (1981) 5794.
- 52.-R.N. Diffenderfer, D.R. Yarkony, *J. Phys. Chem.* 86 (1982) 5098.
- 53.-R.N. Diffenderfer, D.R. Yarkony, *J. Chem. Phys.* 77 (1982) 5573.
- 54.-S.P. So, W.G. Richards, *Chem. Phys. Lett.* 32 (1975) 227.
- 55.-J.N. Allison, W.A. Goddard III, *J. Chem. Phys.* 77 (1982) 4259.
- 56.-J.N. Allison, R.J.Cave, W.A. Goddard III, *J. Chem. Phys.* 88 (1984) 1262.
- 57.-R.R. Herm, D.R. Herschbach, *J. Chem. Phys.* 52 (1970) 5783.
- 58.-K. Schofield, *Chem. Rev.* 67 (1967) 707.
- 59.-P.J. Kalff, C.Th.J. Alkemade, *J. Chem. Phys.* 59 (1973) 2572.

- 60.-P.J. Kalff, C.Th.J. Alkemade, *J. Chem. Phys.* 60 (1974) 1698.
- 61.-R. Collin, P. Goldfinger, M. Jeunehomme, *Trans. Faraday. Soc.* 60 (1964)
- 62.-F. Engelke, R.K. Sander, R.N. Zare, *J. Chem. Phys.* 65 (1976) 1146.
- 63.-J.A. Irvin, P.J. Dagdigian, *J. Chem. Phys.* 73 (1980) 176.
- 64.-J.A. Irvin, P.J. Dagdigian, *J. Chem. Phys.* 74 (1981) 6178.
- 65.-C.W. Bauschlicher, B.H. Lengsfeld III, B.Liu, *J. Chem. Phys.* 77 (1982) 4084.
- 66.-S.R. Langhoff, C.W. Bauschlicher, H. Partridge, *J. Chem. Phys.* 84 (1986) 4474.
- 67.-M. Witko, V. Bonacic-Koutecky, *Int. J. Quant. Chem.* XXIX (1986) 1535.
- 68.-R.J. Buenker, S.D.Peyerimhoff, *Theor. Chim. Acta* 35 (1974) 331.
- 69.-H. Thümmel, R. Klotz, S.D.Peyerimhoff, *Chem. Phys.* 129 (1989) 417.
- 70.-L. Serrano, R. Pou, A. Sánchez de Merás, I. Nebot Gil, *Chem. Phys.*, 162 (1992) en prensa.
- 71.-L.R. Kahn, P.J. Hay, I. Shavitt, *J. Chem. Phys.* 61 (1974) 3530.
- 72.-B.J. Botter, J.A. Kooter, J.J.C. Mulder, *Chem. Phys. Lett.* 33 (1975) 532.
- 73.-C.W. Bauschlicher, S.R. Langhoff, *J. Chem. Phys.* 89 (1988) 4246.
- 74.-S. Huzinaga, *J. Chem. Phys.* 42 (1965) 1293.
- 75.-T.H. Dunning, P.J. Hay in "*Methods of electronic Structure Theory*" ed. H.F. Schaefer (Plenum, New York, 1977)
- 76.-T.H. Dunning, *J. Chem. Phys.* 53 (1970) 2823.
- 77.-A. Sánchez de Merás, M.B. Lepetit, J.P. Malrieu, *Chem. Phys. Lett.* 172 (1990) 163.
- 78.-B. Huron, J.P. Malrieu, P. Rancurel, *Chem. Phys.* 3 (1974) 277.
- 79.-S.E. Evangelisti, J.P. Daudey, J.P. Malrieu, *Chem. Phys.* 75 (1983) 91.
- 80.-J.P. Daudey, J.P. Malrieu, in "*Studies in Physical and Theoretical Chemistry*" vol II ed. R. Carbó (Elsevier, Amsterdam 1982).
- 81.-S.R. Langhoff, E.R. Davidson, *Int. J. Quant. Chem.* 8 (1974) 61.
- 82.-E.R. Davidson, "*The world of Quantum Chemistry*" ed. R. Daudel y B. Pullman (reidel, Dordrecht, 1974).
- 83.-E.R. Davidson, D.W. Silver, *Chem. Phys. Lett.* 52 (1974) 403.
- 84.-C.W. Bauschlicher Jr., S.R. Langhoff, *J. Chem. Phys.* 86 (1987) 5595.
- 85.-B.O. Roos in "*Ab initio methods in Quantum Chemistry*" ed Lawley (Wiley, Chichester 1987)
- 86.-A.D. McLean, J.S. Chandler, *J. Chem. Phys.* 72 (1980) 5639.
- 87.-S. Huzinaga, Y. Sakai, *J. Chem. Phys.* 50 (1969) 1371.
- 88.-H.J.Aa. Jensen, P.Jørgensen, *J. Chem. Phys.* 80 (1984) 1204.
- 89.-H.J.Aa. Jensen, H. Ågren, *Chem. Phys.* 104 (1986) 229.
- 90.-M. Merchán, P.A. Malmqvist, B.O. Roos, *Theor. Chim. Acta* 79 (1991) 81.
- 91.-J. Almlöf, USIP 74-29. Universidad de Estocolmo (1974).
- 92.-K.P. Huber, G. Herzberg, "*Molecular Spectra and Molecular Structure*", (Van

Nostrand-Reinhold, New York, 1979).

93.-R.D. Srivastaba, *High Temp. Sci.* 8 (1976) 225.

94.-M.Faber, R.D. Srivastaba, *High Temp. Sci.* 8 (1976) 195.

95.-B. Pouilly, J.M. Robbe, M.H. Alexander, *J. Chem. Phys.* 88 (1984) 140.

96.-A.C. Hurley, "*Electron Correlation in Small Molecules*" (Academic Press. London, 1976)

97.- C.W. Bauschlicher Jr., S.R. Langhoff, P.R. Taylor, *J. Chem. Phys.* 88 (1988) 2540.

INTERACCIONES FUERTES II

El contenido de este capítulo lo dedicaremos al estudio de interacciones fuertes en sistemas de mayor complejidad como los que se producen en la interacción σ entre un átomo y una molécula. En este caso, estudiaremos la interacción entre un átomo metálico pesado como el Cu y una molécula insaturada heteronuclear de dos centros, caracterizada por un triple, enlace como es el CN. Obviamente, la complejidad radica en el mayor número de electrones del sistema y, por tanto, en la existencia de más contribuciones de correlación.

La naturaleza del ligando nos posibilita el estudio de dos isómeros, su estabilidad relativa y el análisis de las contribuciones relevantes para el enlace en cada caso. Este tipo de interacciones se caracteriza, al igual que el caso anterior, por un enlace fuerte. Sin embargo, la presencia del sistema insaturado puede producir efectos de transferencia de carga que afectan directamente al enlace y que no se podían presentar en la interacción átomo-átomo. Las características generales son análogas al caso anterior, es decir, el sistema presenta un carácter iónico en el mínimo para pasar a covalente a largas distancias, lo que produce un cambio brusco en la función de onda con la distancia.

5.1. CONSIDERACIONES PREVIAS

La naturaleza del enlace entre CN y diferentes grupos funcionales -tales como moléculas orgánicas, átomos, clusters o superficies metálicas- ha sido objeto de gran interés en la comunidad científica durante los últimos años. La gran cantidad existente de complejos cianurados de metales de transición es una prueba de la capacidad de este grupo para enlazarse con centros de propiedades electrónicas muy diferentes [1]. Esta capacidad también se muestra en química orgánica, donde están bien establecidas las formas de unir un grupo CN a un amplio espectro de grupos funcionales. Dentro de este tipo de interacciones resulta, especialmente interesante la que se produce entre CN y distintos compuestos cianurados -tales como CH_3CN , HCN , $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, 1-2 $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_2$, 1-3 $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_2$ y sus isómeros- con superficies metálicas [2-37]. Estas interacciones han sido estudiadas para superficies metálicas en condiciones de alto vacío [2,5,16] y en la interfaz metal electrolito [3,20,38-40].

El entendimiento y caracterización de la naturaleza electrónica del enlace entre CN y un átomo o una superficie metálica es importante tanto desde un punto de vista experimental como teórico. Desde un punto de vista práctico, el CN es el prototipo de adsorbato para el estudio de superficies mediante SERS¹. Además, es la unidad activa de compuestos más complejos como acetonitrilo o metilisocianuro en la interacción con las mismas, así como, uno de los principales productos de adsorción en reacciones tales como la adsorción disociativa del cianógeno sobre Cu(111) [9] y Cu (110) [10] o de HCN sobre Cu(111) [11] y Cu (100) [11]. Igualmente, se ha observado como producto de adsorción sobre otras superficies metálicas entre las que se encuentran, por ejemplo, Pt[12-15], Pd[16], Ni [17], Ru[18] y Rh[19].

La similitud que presentan los orbitales moleculares del radical CN y de la molécula de CO, a pesar de poseer un electrón menos, hace que el estudio de este sistemas resulte interesante. La adsorción de CO ha sido extensamente estudiada a todos los niveles, experimental y teóricamente, y constituye uno de los problemas más relevante de la química de superficies. La interacción entre CO y una superficie se ha interpretado como una interacción covalenta dativa π [41]. En este sentido, resulta interesante compararlos, con objeto de saber qué parte de nuestros conocimientos de la quimisorción de CO pueden aplicarse directamente al estudio de

¹ Surface Enhanced Raman Scattering

la quimisorción de CN. No obstante, como sucede en muchos casos, se trata de dos tipos de interacciones totalmente distintas, ya que la interacción con CN es fuertemente iónica [41-43]. Sin embargo en la amplia bibliografía sobre el tema, se ha asociado la interacción de ciano complejos de coordinación con metales en diferentes estados de oxidación, con la capacidad del ligando cianuro para soportar enlaces por transferencia de carga en el sentido Dewar. Esto implica que se podría hablar de una contribución covalente al enlace iónico [44]. En este sentido, se produce una ambivalencia en la naturaleza del enlace que forma el CN al interaccionar con diferentes grupos funcionales, pasando de una interacción covalente con grupos funcionales orgánicos a iónica en superficies metálicas o clusters. En cualquier caso, resulta interesante analizar cuál es el modelo preferido en la interacción de un único átomo metálico y CN.

De entre todos los metales de transición utilizados en las reacciones de compuestos cianurados con superficies metálicas, destaca el cobre como el catalizador más usado en las reacciones de cianación [44] ya que es el más económico. Por otro lado, en el proceso de fabricación de circuitos integrados multicapa avanzados, la deposición no electrolítica de cobre proporciona capas de grosor homogéneo tanto en la superficie del circuito como en las paredes conductoras. La microestructura de estos depósitos tiene una fuerte influencia en sus propiedades metalúrgicas, como son la dureza y ductilidad. Esta microestructura viene determinada por el mecanismo del proceso de crecimiento, el cual a su vez depende de los parámetros del baño. El cianuro es uno de los componentes utilizados en el baño como complejante, y en este sentido afecta directamente al mecanismo de crecimiento del metal así como a la textura del mismo [45]. Otra importante aplicación de la interacción Cu-CN se da en el área de la bioquímica, donde la afinidad de la superóxido-dismutasa (SOD) por pequeños aniones lineales - como pueden ser cianuro, azida o tiocianato- coordinados al centro metálico de cobre, inhiben la actividad del enzima [46].

Las reacciones en las que están implicados cobre y CN son numerosas y en muy diferentes áreas. Por este motivo es particularmente interesante el estudio de esta interacción. De hecho existe numerosa bibliografía tanto experimental como teórica publicada en los últimos años [9-11,41-48].

Desde un punto de vista puramente teórico, podemos recordar el estudio de clusters de Cu_5 con el anión CN^- [42], dónde, mediante la técnica HF-LCAO, se obtiene una interacción similar para ambos isómeros CN, que se explica en base al modelos de Dewar de enlaces dativos. También cabe mencionar el estudio de Rodríguez *et al.* [47] mediante un tratamiento INDO/2 e INDO/S para la interacción

de CN con una superficie de cobre simulada mediante clusters. En este caso, únicamente se estudia la interacción por el carbono, que se interpreta también en términos de transferencia de carga.

Por último, Nelin *et al* [48] estudian la interacción entre un átomo de cobre y el radical CN mediante un tratamiento MCSCF, que sólo incluye las configuraciones necesarias para describir correctamente la disociación a nivel cualitativo. Estos autores comprueban que en las moléculas se mantiene el carácter iónico del enlace, que ya había sido caracterizado en la interacción con una superficie de Cu. La interacción del metal por el carbono, es algo mayor que por el nitrógeno, en concordancia con un mayor carácter covalente del enlace [48], por lo que estos autores determinan, que es ésta la orientación preferida.

Con objeto de analizar cómo afectará un tratamiento exhaustivo de la correlación electrónica en el enlace CuCN, así como en la estabilidad relativa de ambos isómeros, hemos dedicado este capítulo al estudio estos sistemas. Como a lo largo de los anteriores, dedicaremos una parte muy importante al estudio de la selección del espacio activo adecuado para hacer un tratamiento correcto de la correlación electrónica.

5.2. ESTUDIO DE LA INTERACCION Cu/CN.

Las moléculas triatómicas lineales CuCN y CuNC sirven de modelo para el estudio de la interacción metal-CN. Para estos sistemas, el estudio del estado fundamental $^1\Sigma^+$ ha sido referido a los fragmentos en su estado fundamental, Cu (2S) y CN($^2\Sigma^+$).

En todos los cálculos, la distancia C-N utilizada ha sido la obtenida experimentalmente para el CN radical en fase gas, $r=2.2$ bohrs [49]. Esta magnitud se ha mantenido constante variando únicamente la distancia Cu-CN. Los cálculos han sido realizados en el grupo de simetría C_{2v} .

Con objeto de seleccionar el conjunto de base más adecuado para el estudio de estos sistemas, se ha calculado el potencial de ionización del cobre y la afinidad electrónica del CN, a nivel SCF para distintos conjuntos de base, en los que se ha ido aumentando progresivamente la calidad de la base para cada uno de los fragmentos. Los conjuntos de base utilizados representan únicamente la capa de valencia, sustituyéndose los cores atómicos por pseudopotenciales efectivos [50-51]. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 5.1.

Tabla 5.1. Afinidad electrónica del CN, potencial de ionización de Cu calculadas a nivel SCF y energías de enlace para CuCN, SCF y MC, con diferentes conjuntos de base.

Base		AE^{CN} (eV)	$\epsilon(\%)$	PI^{Cu} (eV)	$\epsilon(\%)$	ΔE^{SCF} (eV)	ΔE^{MC} (eV)
CN	Cu						
BS1: (2s2p) ^a	(3s2p2d) ^a	2.91	(23.8)	6.67	(13.6)	3.51	3.81
(3s3p) ^a	(3s2p2d) ^a	3.37	(11.8)	6.67	(13.6)	3.59	3.89
(3s3p1d) ^a	(3s2p2d) ^a	3.37	(12.6)	6.67	(13.6)	3.50	3.83
(2s2p) ^a	(3s3p3d) ^a	2.91	(23.8)	6.53	(15.4)	3.56	3.86
(3s3p) ^a	(3s3p3d) ^a	3.37	(11.8)	6.53	(15.4)	3.60	3.90
(3s3p1d) ^a	(3s3p3d) ^a	3.34	(12.6)	6.53	(15.4)	3.51	3.83
BS2: (5s3p1d) ^b	(5s4p3d1f) ^b	3.23	(15.4)	6.53	(15.4)	3.71	4.04
(4s3p) ^c	(8s6p4d) ^c	3.05	(20.2)	6.41	(17.0)	-	4.13
Exp		3.82 ^d	-	7.72 ^e	-	-	-

^aLos electrones de core, 2 para C y N, y 18 para Cu han sido representados por pseudopotenciales. ^bAll electron para C y N. De valencia (19 electrones) para el Cu [50-51] ^c All electron. Ref [48,52]. ^dRef[49]. ^eRef[55].

La adecuada descripción de el potencial de ionización y de la afinidad electrónica con el conjunto de base elegido, nos proporcionará una descripción coherente y balanceada de los fragmentos que constituyen la molécula, en su estado neutro respecto del estado iónico. En consecuencia cabe esperar, que este comportamiento se mantenga a la distancia de enlace donde el sistema es claramente iónico, y en el límite de disociación cuando disocia a los fragmentos neutros.

Hemos incluido además de las magnitudes antes citadas, el error relativo respecto a las magnitudes experimentales y, la energía de enlace Cu-CN, mediante dos tipos de tratamientos: SCF y MCSCF, a la distancia de 3.5 a.u. con estos conjuntos de base. Los resultados obtenidos se han incluido también en la tabla 5.1.

La tendencia observada para la afinidad electrónica del CN a medida que aumenta la calidad de la base, es la mejora en el cálculo de esta magnitud, lo que indica una descripción más balanceada de las formas neutras e iónicas para el CN, producida -en definitiva- al describir más adecuadamente la forma CN⁻ que es la que más se ve afectada por la deficiencia de la base.

El potencial de ionización del Cu, por el contrario, se hace más pequeño a medida que aumenta la calidad de la base, aumentando la diferencia del valor calculado con el valor experimental. Al aumentar la calidad de la base se mejora sensiblemente la descripción de la forma iónica Cu⁺ respecto de la neutra produciéndose un desbalanceamiento de ambas energías, lo que se traduce en una disminución del PI.

Debe tenerse en cuenta que la base más adecuada no será necesariamente la que proporcione la mejor descripción de AE y PI, sino la que dé una descripción de igual calidad para estas magnitudes. De este modo, tenemos la seguridad de que las distintas formas CN, CN⁻, Cu⁺ y Cu están tratadas de modo equivalente. Para ello, hemos incluido en la tabla 5.1. el error relativo de estas magnitudes calculadas respecto a los valores experimentales.

De todos los conjuntos de base utilizados, podemos seleccionar dos de ellos para los cuales la descripción de AE y PI es más homogénea. Estos son las bases (3s 2p 2d / 3s 3p 1d / 3s 3p 1d) y (5s 4p 3d 1f / 5s 3p 1d / 5s 3p 1d) para Cu, C y N, respectivamente. Para el primer conjunto de base, el error de AE y PI está en torno al 13%, mientras que en el segundo para ambas magnitudes es igual al 15.4%. Son, por tanto, las de calidad más similar, por lo que, con ambos conjuntos de base, deberíamos obtener una descripción bastante balanceada de los sistemas

CuCN y CuNC.

Otro factor importante, a considerar a la hora de seleccionar el conjunto de base, es su efecto sobre las energías de enlace, que en definitiva es el tema que nos ocupa. Un análisis de éstas indica que el valor obtenido para estas magnitudes, tanto en el cálculo SCF como en el MCSCF, mediante el primer conjunto de base seleccionado, es muy similar al obtenido con otro conjunto de base de menor tamaño, como es el (3s 2p 2d/ 2s 2p/ 2s 2p). Por tanto, las diferencias de calidad para estos dos conjunto de base no afectan de modo significativo a las energías de enlace. No obstante, el último conjunto de base nombrado permitirá un tratamiento más exhaustivo de la correlación electrónica para estos sistemas, por ser más pequeño. Por este motivo, hemos elegido para realizar el estudio los conjuntos de base (3s 2p 2d / 2s 2p / 2s 2p) [50-51] y (5s 4p 3d 1f / 5s 3p 1d / 5s 3p 1d) [52] para Cu, C y N, respectivamente. El primero de ellos es una base de valencia para todos los átomos, representándose los electrones de core (2 para C y N, y 18 para Cu [50-51]) por pseudopotenciales efectivos. El segundo conjunto de base describe todos los electrones de C y N, mientras que los 10 electrones más internos del Cu se han representado por pseudopotenciales [53-54]. En lo sucesivo y por simplicidad, para referirnos a estos conjuntos de base los nombraremos como BS1 y BS2, respectivamente.

Evidentemente, de los dos conjuntos de base elegidos, el que nos proporciona una descripción más adecuada para la interacción de CuCN –tal y como se deduce de los valores calculados, tanto de AE, PI como de ΔE – es el segundo, BS2. A pesar de ello, hemos de señalar que su extenso tamaño ralentizará mucho los cálculos, y, por ello, lo hemos utilizado solamente para el cálculo puntual de D_e .

Nuestro objetivo a lo largo de este capítulo es el cálculo de las energías de enlace para CuCN y CuNC y el estudio de la estabilidad relativa de ambos isómeros, así como, fundamentalmente, de cómo afecta la energía de correlación electrónica a estas magnitudes. Por todo ello, hemos realizado un estudio exhaustivo de esta contribución.

Ante la imposibilidad de evaluar totalmente la energía de correlación, uno de los principales problemas que se plantea en este contexto es cómo truncar el espacio CI, de modo que se obtenga una descripción adecuada de dicha energía de correlación. Por esta razón, a lo largo de este capítulo haremos un estudio de la selección del espacio activo con diferentes tratamientos aproximados CI, de modo que nos permita elegir el método más adecuado, tanto desde el punto de vista de un mejor valor de la energía, como de simplicidad y ahorro de recursos.

5.2.1. Selección del espacio activo CI.

En este apartado hemos utilizado varios métodos dentro de la aproximación CI, con los cuales se ha estudiado la selección más adecuada del espacio activo para obtener una descripción lo más balanceada posible de la energía de correlación. Todos los tratamientos utilizados hacen uso del programa CIPSI [56-57] aunque con filosofías diferentes.

Los diferentes estudios realizados son: CIPSI -en el sentido clásico- por selección iterativa, DCCI [58-59] y por último MRCI-PS. El sistema elegido para probar estos métodos ha sido Cu-CN.

5.2.1.1. Estudio CIPSI.

El estudio CIPSI se realiza a partir de los orbitales moleculares obtenidos de un MC de dos configuraciones (HF, $\sigma^2 \rightarrow \sigma^{*2}$) -el mínimo espacio que nos permite disociar correctamente-, a partir de los cuales realizar la CI.

La definición del espacio activo S se ha hecho mediante selección iterativa a la distancia Cu-CN de 3.5 a.u. y 20.0 a.u., incluyendo sistemáticamente en el espacio variacional los determinantes generados cuya contribución a la función de onda sea más importante.

Para determinar la dimensión óptima del espacio S hemos considerado tres criterios. En primer lugar la constancia de la magnitud ($\Delta P/\Delta V$) para las dos distancias consideradas, siendo ΔP la contribución a la energía de correlación evaluada perturbacionalmente, y, ΔV , la evaluada variacionalmente. Se trata, evidentemente, de asegurar que sean equivalentes las contribuciones evaluadas variacional y perturbacionalmente para las dos distancias consideradas, tal y como mencionamos ya en el capítulo 2. Otro criterio también considerado ha sido la norma de la corrección de primer orden a la función de onda. Esta magnitud regula en cada punto la selección de los determinantes que se incluyen en cada distancia, de modo que se consiga el mismo orden de magnitud en la norma para todas ellas. Por último, el tercer criterio considerado consiste en que el espacio total esté constituido homogéneamente por determinantes de las dos distancias. De esta forma, se ha seleccionado el subespacio S para cada uno de los conjuntos de base BS1 y BS2.

El espacio seleccionado para el primer conjunto de base, BS1, está formado por 95 determinantes. El cociente ($\Delta P/\Delta V$) es de 1.37 y 1.04 para cada una

de las distancias a las que se ha realizado la selección. La convergencia en la norma es de 8.8% y 9.4% y el espacio está constituido por determinantes generados a ambas distancias. En este sentido convergen bastante bien los tres criterios aunque el que ha primado ha sido el primero.

Para BS2 el espacio S está formado por 125 determinantes, el cociente ($\Delta P/\Delta V$) para este punto es de 7.8 y 7.6 para las distancias 3.5 a.u. y 20.0 a.u. y la norma de corrección a las diferentes distancias representa el 15.5% y el 16.5% para cortas y largas distancias, respectivamente.

A partir de estos subespacios se genera por simples y dobles excitaciones el espacio CI, del cual se selecciona una pequeña parte para ser evaluada variacionalmente, M, y el resto por perturbación mediante CIPSI-3 [57]. El espacio M utilizado será la reunión de los generados a las dos distancias.

En la tabla 5.2 resumimos las energías absolutas para ambas distancias y las energías de enlace aproximadas con los dos conjuntos de base utilizados.

En ambos casos, se puede observar cómo, mediante la aproximación CIPSI-2, la magnitud ΔE_{EN} está sobreestimada. Este defecto es fácil de entender, ya que el espacio evaluado por perturbación incluye determinantes cuya contribución a la función de onda es aún considerable y, por tanto, la aproximación perturbacional no es demasiado adecuada. Este defecto se corrige mediante la aproximación CIPSI-3, con la que se reduce sensiblemente la contribución perturbacional y en consecuencia los valores obtenidos son más fiables.

Por otro lado, comparando las energías de enlace calculadas a nivel MCSCF de dos configuraciones y las energías de enlace totales EN se observa cómo la inclusión de la mayor parte de la correlación electrónica no afecta sensiblemente a las energías de enlace, manteniéndose ésta prácticamente constante a lo largo de la curva. Dicha contribución es del orden de ± 0.1 eV para ambas bases.

Uno de los principales problemas que plantea el método CIPSI, al igual que cualquier método que trunque espacios CI, es precisamente elegir el criterio más adecuado para truncar el espacio con el mínimo error.

Tabla 5.2. Energías absolutas de enlace aproximadas para el sistema CuCN a diferentes niveles de cálculo y con los conjuntos de base BS1 y BS2.

	E (3.5) (a.u)	E (20.0) (a.u)	ΔE (eV) ^a
BS1 (35 CGTO)			
SCF	-65.101490	-64.971316	3.54
MCSCF	-65.111870	-64.971761	3.81
CIPSI 2 (ND=95)			
E _{CI}	-65.303074	-65.184202	3.23
E _{EN}	-65.565836	-65.405710	4.36
CIPSI 3 (ND=14084)			
E _{CI}	-65.507145	-65.376319	3.56
E _{EN}	-65.518400	-65.383220	3.68
BS2 (77 CGTO)			
SCF	-287.721742	-287.587532	3.65
MCSCF	-287.733359	-287.587694	3.96
CIPSI 2 (ND=125)			
E _{CI}	-287.835927	-287.691719	3.92
E _{EN}	-287.643475	-287.477126	4.52
CIPSI 3 (ND=27003)			
E _{CI}	-287.372785	-287.225470	4.01
E _{EN}	-287.469818	-287.320027	4.08
Trabajos previos[48]			
MCSCF (2 CSF)			4.13

$$^a\Delta E = E (20.0.a.u.) - E (3.5a.u.)$$

Nosotros hemos intentado unificar varios de los criterios más utilizados y, en principio, más coherentes, existentes. A pesar de ello, se observa como el espacio óptimo utilizando el criterio de la norma de corrección no coincide exactamente con el del cociente ($\Delta P/\Delta V$), que es el criterio utilizado fundamentalmente para la selección de S en el proceso anterior.

Con objeto de analizar las diferencias que se podrían presentar y de comprobar cómo afecta el criterio de selección al cálculo de las energías, hemos realizado una segunda selección utilizando únicamente el criterio de la norma de la corrección Møller-Plesset a la función de primer orden. Para conseguir la máxima convergencia con este criterio hemos utilizado orbitales localizados tanto ocupados como ocupados y virtuales [60].

El proceso de localización se ha realizado a partir de un cálculo *pair wise* de todos los enlaces presentes en el sistema (σ_{CC} , π_x , π_y y σ_{CN}). Los orbitales obtenidos de este cálculo se han proyectado sobre los obtenidos a larga distancia de modo que se consiga la máxima localización de los mismos, para, de esta manera, obtener el conjunto de orbitales que nos servirá para localizar los orbitales a lo largo de la curva.

A partir de estos orbitales ya localizados se ha realizado una nueva selección, considerando en este caso solamente el conjunto de base BS1 en aras de una mayor simplicidad. A lo largo del proceso de selección, se consigue la convergencia de la norma para las dos distancias tratadas, para dos espacios diferentes. El primero de ellos está formado por 57 determinantes y el valor de las normas es de 9.22% y 9.20%. Para el segundo constituido por 80 las normas encontradas fueron de 7.7% y 8.5%. Este hecho indica que solo el ~9 % de la función de onda en el primer caso y el ~8% en el segundo se calcula perturbacionalmente. En concreto, sólo se evalúa perturbacionalmente la contribución de aquellos determinantes cuyos coeficientes en la función de onda son menores que 0.034 y 0.022, para cada uno de los espacios seleccionados, respectivamente.

En la figura 5.1. hemos representado la variación de la contribución variacional a la energía de correlación y, la energía de correlación total, con el número de determinantes generadores, que se incluyen en el espacio S, a una distancia próxima a la de enlace, 3.5 a.u.

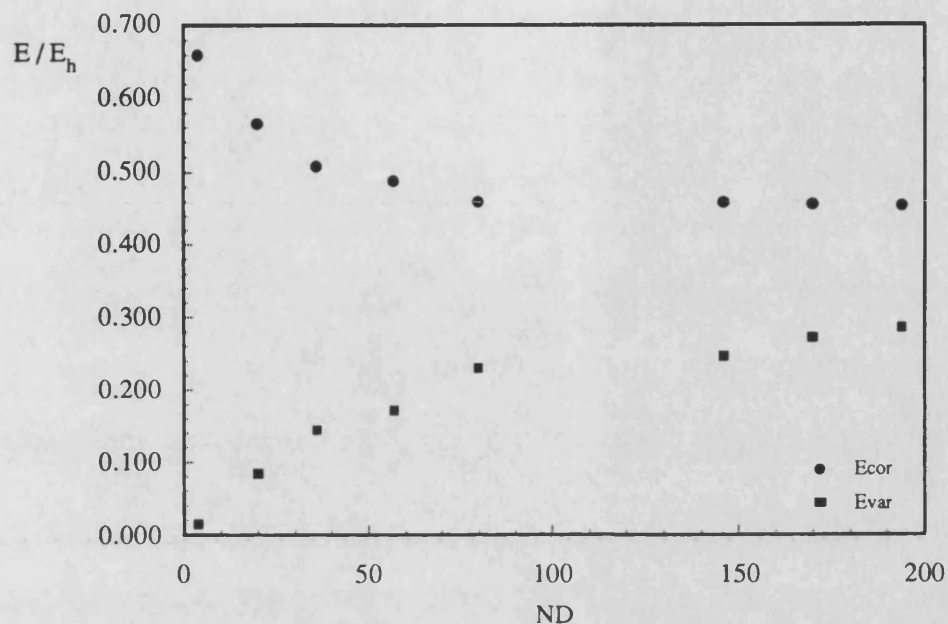


Figura 5.1. Variación de las contribuciones variacional y total de la energía de correlación Cu-CN a la distancia 3.5 a.u. con el número de determinantes en S.

En ella se puede observar una estabilización de la energía de correlación a partir de 80 determinantes en S. Paralelamente, aparece una meseta en esta zona para la contribución variacional. Por ello, la selección del espacio para $S=80$ estaría convergido. Mediante este conjunto de determinantes hemos generado por simples y dobles excitaciones el espacio CI, que está formado por 1579716 determinantes, que ha sido evaluado mediante el programa CIPSI-3. Con objeto de analizar cómo afecta, a este nivel de cálculo, la diferencia del tamaño en S, hemos evaluado también mediante CIPSI-3 los espacios generados a partir de $S=57$ y $S=146$ determinantes, que contienen un total de 1153038 y 2712808 determinantes respectivamente a la distancia de 3.5 a.u.

En la tabla 5.3 resumimos las energías variacionales y totales obtenidas

en este proceso. Aunque los espacios seleccionados M han sido en los tres casos de tamaño similar, los espacios totales no lo son, y por tanto, tampoco la contribución que evaluamos por perturbación. En este caso, sin embargo para los tres subespacios es del mismo orden de magnitud, $\sim 1 \cdot 10^{-3}$.

Tabla 5.3. Influencia de S en CIPSI 3 a la distancia de 3.5 u.a..

ND(S)=	57	80	146
CIPSI-2			
P_{EN}	-0.316747	-0.228588	-0.211910
E_{CI}	-65.272709	-65.331715	-65.347753
E_{EN}	-65.589456	-65.560303	-65.559664
CIPSI-3			
ND(M)	38360	42257	36566
P_{EN}	-0.315191	-0.225797	-0.208377
E_{CI}	-65.525169	-65.528888	-65.528459
E_{EN}	-65.526725	-65.531679	-65.531992

En la tabla 5.3, se observa cómo a medida que aumenta el espacio S, las energías en valor absoluto aumentan, por la mayor fracción de energía de correlación recuperada. Para $S=80$ y $S=146$ las energías son bastante próximas indicando una posible convergencia. Sin embargo, la contribución evaluada perturbacionalmente aumenta también al aumentar el espacio, por lo que cada vez se requieren mayores subespacios a diagonalizar.

Para los dos espacios más pequeños $S=57$ y $S=80$, donde la diferencia en el número de determinantes en S no es demasiado grande, al igual que el valor de

la norma de corrección cuya diferencia es $\sim 1\%$, las energías de enlace aproximadas calculadas entre 3.5 y 20.0 a.u. resultaron ser de 3.60 eV y 3.67 eV, respectivamente. Obviamente, con el primer subespacio la energía de correlación recuperada es menor que con el segundo.

Comparando con los resultados obtenidos mediante el proceso de selección anterior, donde se hacía uso de tres criterios, se observa cómo las energías de enlace obtenidas para $S=80$ concuerdan con las obtenidas en ese caso ($\Delta E=3.68$). Sin embargo, hemos de señalar que en el caso anterior se diagonaliza un espacio de 14000 determinantes, mientras que en este caso son 40000. La energía de correlación recuperada en el primer caso es menor que en el segundo, pero está mejor balanceada con menos determinantes. Por ello, se puede concluir que mediante la utilización de los tres criterios antes mencionados se obtiene un espacio equivalente a ambas distancias.

Un hecho preocupante es el rápido crecimiento del espacio CI al aumentar el espacio de los generadores, lo que implica un proceso largo y tedioso a la hora de seleccionar y evaluar los determinantes del subespacio M. Por otro lado, resulta más difícil conseguir que la contribución evaluada por perturbación sea lo suficientemente pequeña para aplicar correctamente este método.

5.2.1.2. Estudio DCCI.

Esta aproximación, como ya mencionamos en el método de cálculo, (apartado 2.2.2.3.), consiste en evaluar únicamente la correlación que interviene en la formación del enlace.

A partir de los orbitales proyectados según explicamos en el apartado 2.2.2.2.1., se construye el espacio de configuraciones DCCI, formado por la CI, restringida que comprende el espacio activo completo formado a partir de los orbitales del enlace σ y σ^* , la CI completa del orbital de enlace σ y la polarización acoplada de los orbitales moleculares adyacentes. Respecto al planteamiento inicial de CIPSI/DCCI propuesto por Merchán *et al.* [58-59], sólo faltan las contribuciones de dispersión de los fragmentos que no hemos incluido en este caso, por considerar que la contribución de éstos será muy pequeña.

Los resultados obtenidos los resumimos en la tabla 5.4. en la que presentamos las energías absolutas a lo largo del proceso y la energía de enlace entre las distancias 3.5 y 20.0 a.u.

Tabla 5.4. Energías absolutas de enlace aproximadas para el sistema CuCN me diante la aproximación DCCI.

	E (3.5) (a.u)	E (20.0) (a.u)	ΔE (eV)
FCI/σ			
CIPSI 2 (ND=4)			
E_{CI}	-65.111777	-64.971761	3.81
E_{EN}	-65.116409	-64.971761	3.94
CIPSI 3			
E_T	-65.117085	-64.971761	3.95
DCCI			
CIPSI 2 (ND=72)			
E_{CI}	-65.131248	-64.991368	3.81
E_{EN}	-65.159060	-65.014370	3.94
CIPSI 3 (ND=1788) $\tau=0.001$			
E_{CI}	-65.155723	-65.014709	3.84
E_{EN}	-65.157291	-65.015139	3.87
CIPSI 3 (ND=8600) $\tau=0$			
E_T	-65.158067	-65.015561	3.88

Como podemos observar en esta tabla, el número de determinantes con los que trabajamos es muy pequeño, si comparamos con el proceso anterior. El espacio total está formado por 8600 determinantes, y se evalúan variacionalmente nada más que el 21% del espacio total, el resto se estima por perturbación. El error en las energías de enlace que se obtienen, al truncar el espacio, es tan pequeño como el 0.2%.

El valor obtenido para esta magnitud con este método es una buena aproximación a la energía experimental obtenida en la adsorción de CN sobre una superficie de Cu(110) que resulta ser de 3.9eV [10]. Dado que únicamente se estudia la interacción con un átomo de cobre, sólo podemos decir que ambas magnitudes son del mismo orden.

La aproximación CIPSI/DCCI ha sido probada extensamente, lo que ha permitido concluir que es una buena herramienta de trabajo para calcular energías de enlace para sistemas enlazados por un simple enlace y, fundamentalmente, para sistemas de gran tamaño, donde evaluar toda la energía de correlación puede llegar a ser prohibitivo. Hemos de resaltar que, mediante el tratamiento CIPSI clásico, las energías de enlace calculadas son menores y no se consigue llegar a los valores obtenidos DCCI. Serían necesarios espacios muy grandes para obtener estos mismos resultados, con el consiguiente esfuerzo de cálculo.

Sin embargo, de acuerdo con lo dicho, mediante el procedimiento DCCI tan sólo se evalúa la correlación implicada en la formación del enlace. Recordemos que el cálculo de la energía de enlace es uno de nuestros objetivos a lo largo de este capítulo, aunque no el único, ya que se pretende además evaluar la estabilidad relativa de los dos isómeros CuCN y CuNC y, por tanto, interesa hacer un tratamiento global de la energía de correlación. Por este motivo se ha realizado un tercer estudio, MRCI-PS, en la filosofía de los métodos SOCI, que se ha demostrado que dan buenos resultados para numerosas moléculas[61-63].

5.2.1.3. Estudio MRCI-PS.

La filosofía de la aproximación MRCI-PS ya ha sido explicada en el método de cálculo y ha sido utilizada para los sistemas estudiados en el capítulo anterior, donde se puso de manifiesto la bondad del método. De esta forma, se considera una gran parte de la correlación electrónica y se evitan los problemas ya mencionados a la hora de seleccionar los diferentes subespacios. Además, puesto que se incluye la correlación intramolecular del sistema, permite el estudio de la estabilidad relativa para los dos isómeros CuCN y CuNC.

La función de onda de orden cero a partir de la cual se genera la CI, se obtiene mediante un CAS-MCSCF [64,65], de los orbitales moleculares σ y σ^* , que, presenta la suficiente flexibilidad para describir el carácter iónico y covalente del enlace para todas las distancias [48]. Por ello proporciona una descripción adecuada de orden cero para la interacción Cu/CN.

A partir del espacio CAS, formado por los determinantes $|\sigma\bar{\sigma}|$, $|\sigma\bar{\sigma}^*|$, $|\bar{\sigma}\sigma^*|$ y $|\sigma^*\bar{\sigma}^*|$, se genera por simples y dobles excitaciones mediante el programa CIPSI el espacio CI. La selección del espacio a evaluar variacionalmente se hace -como ya explicamos en el capítulo anterior- considerando la convergencia de las diferentes particiones del Hamiltoniano utilizadas y minimizando en lo posible la contribución de la energía evaluada perturbacionalmente.

El espacio generado de esta forma está constituido por 73745 determinantes. Lógicamente la dimensión de este espacio es más pequeña que los tratados en el estudio CIPSI y por tanto su evaluación es más sencilla.

Del espacio total se han seleccionado cuatro subespacios diferentes ND1, ND2, ND3 y ND4. En el primero de ellos, se han incluido todos aquellos determinantes cuyo coeficiente a la función de onda es mayor que 0.001, los cuales representan un 8% del espacio total. Para el segundo y tercero, los umbrales de selección son 0.0004 y 0.0002 respectivamente, conteniendo los espacios seleccionados un 13.8% y 18.8% del espacio total, respectivamente. El último espacio seleccionado, ND4, que representa el 25.5% del espacio total, incluye aquellos determinantes de coeficiente mayor que 0.00008. De este modo, los determinantes que no se incluyen en el espacio evaluado variacionalmente tendrán un peso suficientemente pequeño para ser evaluados por perturbación.

Los resultados obtenidos a lo largo del proceso de selección en el CuCN se resumen en la tabla 5.5. Al igual que en los casos anteriores, se ha realizado a una distancia próxima a la distancia de enlace 3.5 a.u. y en el límite de disociación, tomado a 20.0 a.u. En la tabla 5.5., hemos incluido las energías para cada distancia y para cada una de las particiones del Hamiltoniano, así como la energía de enlace aproximada, definida como la diferencia de energías absolutas entre estas distancias.

Se puede destacar la rápida convergencia de las energías con pequeños aumentos del espacio seleccionado, así como de las energías entre sí, calculadas con las diferentes particiones del Hamiltoniano. Paralelamente, la contribución a la energía de los determinantes exteriores a S+M disminuye también rápidamente.

Tabla 5.5. Energías variacionales E_{CI} , totales incluyendo corrección hasta segundo orden E (en a.u.) y energías de disociación para el estado fundamental $X^1\Sigma^+$ del CuCN en el proceso de selección del espacio activo.

Energía	$r = 3.5$ a.u.	$r = 20.0$ a.u.	ΔE (eV)
$\tau=1\cdot 10^{-3}$ (ND1 = 5897) ^a			
E_{CI}	-65.485684	-65.347961	3.75
E_{MP}	-65.489721	-65.348758	3.84
E_{BEN}	-65.490509	-65.348961	3.85
E_{EN}	-65.490467	-65.348872	3.85
$\tau=4\cdot 10^{-4}$ (ND2 = 10223) ^a			
E_{CI}	-65.488986	-65.349860	3.79
E_{MP}	-65.489863	-65.349947	3.80
E_{BEN}	-65.490042	-65.349965	3.81
E_{EN}	-65.490033	-65.349955	3.81
$\tau=2\cdot 10^{-4}$ (ND3 = 13828) ^a			
E_{CI}	-65.489819	-65.350036	3.80
E_{MP}	-65.490088	-65.350052	3.81
E_{BEN}	-65.490148	-65.350055	3.81
E_{EN}	-65.490145	-65.350053	3.81
$\tau=8\cdot 10^{-5}$ (ND4 = 18846) ^a			
E_{CI}	-65.491707	-65.350364	3.85
E_{MP}	-65.491761	-65.350368	3.85
E_{BEN}	-65.491774	-65.350369	3.85
E_{EN}	-65.491773	-65.350360	3.85

a) ND representa las diferentes particiones del espacio total MRCI (NDT=73745 determinantes), evaluados variacionalmente.

Así, para el primer espacio seleccionado, ND1, estas contribuciones son de $4.0 \cdot 10^{-3}$ a.u. para la partición MP y de $4.8 \cdot 10^{-3}$ a.u. para ENB y EN. Para el segundo subespacio disminuyen a $8.8 \cdot 10^{-4}$ (MP) y $1.0 \cdot 10^{-3}$ (ENB y EN), y para el tercero a $2.2 \cdot 10^{-4}$ (MP) y $3.0 \cdot 10^{-4}$ (ENB y EN). Por último, para ND4 esta se hace $6.0 \cdot 10^{-5}$ para las tres particiones. Este hecho es significativo, ya que indica que evaluando únicamente un 25% del espacio total variacionalmente las energías están completamente convergidas.

El valor óptimo de ΔE se obtiene con ND4, donde coinciden las energías variacionales y perturbacionales. Esto indica que la contribución evaluada por perturbación es tan pequeña que no afecta a ΔE . Para ND1 las energías de enlace totales coinciden con las obtenidas para ND4, pero la contribución evaluada por perturbación es aún demasiado grande. Sin embargo, para ND2 (13.8%), con aproximadamente la mitad de los determinantes de ND4, las energías de enlace obtenidas sólo presentan un error del 1%, con un sensible ahorro de tiempo de cálculo. Es por ello que hemos elegido este espacio para el estudio del sistema CuCN.

Los resultados obtenidos para la energía de enlace son bastante similares a los obtenidos mediante el tratamiento DCCI ($\Delta E = 3.88$ eV), aunque, obviamente, puesto que se hace un tratamiento más general de la correlación, las energías absolutas difieren, siendo mayores las calculadas por el tratamiento, MRCI-PS. De este modo obtenemos un buen tratamiento tanto de las energías de enlace como del sistema en cualquier punto.

Comparando estos resultados con los obtenidos mediante el cálculo CIPSI clásico se observa cómo las energías absolutas obtenidas mediante MRCI-PS son más pequeñas, ésto es, incluyen una menor porción de energía de correlación, pero están mejor descritas a lo largo de toda la curva y, por tanto, se obtiene una mejor descripción de las energías de enlace.

Análogamente, hemos realizado la selección del espacio activo para el sistema CuNC. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 5.6. Los determinantes generados son los mismos que en el caso anterior 73745.

Los espacios seleccionados representan el 7.7% (ND1), el 12.7% (ND2) y por último, el 25% (ND3). La contribución de los determinantes exteriores

a S+M es para ND1 de $3.5 \cdot 10^{-3}$ a.u. para la energía MP y de $4.0 \cdot 10^{-3}$ a.u. para las energías ENB y EN; para ND2 de $8.0 \cdot 10^{-4}$ a.u. y $1.0 \cdot 10^{-3}$ a.u. para MP, ENB y EN, respectivamente; por último de $5.0 \cdot 10^{-5}$ a.u en las tres particiones para ND3.

Tabla 5.6. Energías variacionales E_{CI} , totales incluyendo corrección hasta segundo orden E (en a.u.) y energías de disociación para el estado fundamental $X^1\Sigma^+$ del CuNC en el proceso de selección del espacio activo.

	r=3.5 a.u.	r=20.0 a.u.	ΔE (eV)
$\tau=1 \cdot 10^{-3}$ (ND1 = 5703) ^a			
E_{CI}	-65.477570	-65.347361	3.54
E_{MP}	-65.481026	-65.348154	3.62
E_{BEN}	-65.481728	-65.348372	3.63
E_{EN}	-65.481687	-65.348284	3.63
$\tau=4 \cdot 10^{-4}$ (ND2 = 9420) ^a			
E_{CI}	-65.480077	-65.349066	3.56
E_{MP}	-65.480930	-65.349153	3.59
E_{BEN}	-65.481110	-65.349174	3.59
E_{EN}	-65.481100	-65.349163	3.59
$\tau=8 \cdot 10^{-5}$ (ND3 = 18430) ^a			
E_{CI}	-65.483482	-65.350101	3.63
E_{MP}	-65.483526	-65.350105	3.63
E_{BEN}	-65.483537	-65.350106	3.63
E_{EN}	-65.483536	-65.350105	3.63

^a) ND representa las diferentes particiones del espacio total MRCI (NDT=73745 determinantes), evaluados variacionalmente.

Los resultados obtenidos en el proceso de selección, para las energías en el sistema CuNC, son en todo análogos a los del sistema CuCN. Las energías de enlace obtenidas con la tercera selección (alrededor de 20000 determinantes), son las óptimas como sucedía para el sistema CuCN, consiguiéndose el mismo valor tanto variacional como perturbacionalmente, esto indica la pequeña contribución de los determinantes evaluados por perturbación. Los valores de las energías para el primer espacio seleccionado nuevamente coinciden con las óptimas, pero la perturbación es demasiado grande y podría conducir a resultados erróneos en algún punto de la curva. El espacio elegido es por tanto ND2, donde, con sólo un 12% del espacio total evaluado variacionalmente, las energías de enlace presentan error del orden del 1%, respecto de las obtenidas con el espacio ND3.

En consecuencia, dadas las ventajas que presenta esta aproximación, hemos utilizado el método MRCI-PS para el estudio de estos sistemas. Los espacios con los que calcularemos las curvas de potencial son los seleccionados ND2 en ambos casos. De este modo sabemos que nuestras energías calculadas presentan un error máximo del 1%. En el apartado siguiente resumimos los resultados obtenidos.

5.2.2. Resultados y discusión.

Los espacios CI seleccionados en el apartado anterior –debido a las ventajas que presentan tanto por el tamaño como por la contribución homogénea de la energía de correlación que representan a diferentes distancias– han sido utilizados a lo largo de la curva de potencial. Estos espacios están constituidos por 10223 determinantes para el sistema CuCN y por 9420 para CuNC. En ambos casos, se incluyen todos los determinantes cuyos coeficientes representan una contribución mayor a la función de onda que $4 \cdot 10^{-4}$. Con este criterio, dado que el espacio generado en ambos casos incluye el mismo número de determinantes, se obtiene una representación equivalente de ambos sistemas.

Los resultados obtenidos a lo largo de la curva se resumen en la tabla 5.7. En ella se resumen las distancia y energías de enlace optimizadas, así como las energías absolutas a la distancia de enlace y en el límite de disociación a los diferentes niveles de cálculo utilizados para los sistemas CuCN y CuNC.

Tabla 5.7. Resumen de energías de disociación y distancias optimizadas para los sistemas CuCN y CuNC para la base BS1.

	CuCN	CuNC
SCF		
R_e (a.u.)	3.52	3.55
E_{R_e} (a.u.)	-65.101522	-65.104361
E_{R_∞} (a.u.)	-64.971316	-64.971320
D_e (eV)	3.54	3.62
MCSCF		
R_e (a.u.)	3.55	3.54
E_{R_e} (a.u.)	-65.111944	-65.116333
E_{R_∞} (a.u.)	-64.971761	-64.971458
D_e (eV)	3.81	3.94
MRCI-PS ^a		
R_e (a.u.)	3.48	3.52
E_{R_e} (a.u.)	-65.490062	-65.481290
E_{R_∞} (a.u.)	-65.349955	-65.349163
D_e (eV)	3.81	3.60

^a)Estos valores han sido calculados con los espacios variacionales seleccionados de 10223 determinantes para el sistema CuCN y 9429 determinantes para el CuNC.

Para el sistema CuCN la inclusión de la parte más importante de la correlación de valencia supone un aumento tan considerable de la energía de enlace como son 0.27 eV ($\Delta E_{MCSCF} - \Delta E_{SCF}$). Este aumento se produce por la estabilización de la energía en el mínimo al considerar estos efectos. Para el sistema CuNC sucede algo semejante: la consideración de esta parte de la energía de correlación produce un aumento en las energías de enlace de 0.32 eV respecto de la calculada SCF.

En los sistemas las distancias de enlace son muy próximas. A pesar de ello, al nivel de cálculo SCF el CuNC presenta la distancia más larga, cuando incluimos la correlación más importante de valencia mediante el tratamiento MCSCF, ambas magnitudes se hacen más próximas.

Cuando incluimos la mayor parte de la correlación electrónica mediante el tratamiento MRCI-PS los resultados cambian drásticamente. Para el sistema CuCN las energías absolutas aumentan del orden de 10.3eV ($E_{MRCI-PS} - E_{MCSCF}$), sin embargo dicho aumento se produce igualmente tanto para la distancia de enlace como en el límite de disociación y, por tanto, no afecta a la energía de enlace que se mantiene constante respecto al valor calculado MCSCF. En el sistema CuNC ocurre algo semejante, la energía de correlación introducida mediante el tratamiento MCSCF estabiliza las energías, pero, en este caso, 9.9eV a la distancia de equilibrio y 10.3eV en el límite de disociación. Este hecho produce una disminución de la energía de enlace respecto de la calculada MCSCF de 0.34eV. Estas pequeñas variaciones de la energía con la distancia, cuando la correlación dinámica se mantiene constante a lo largo de la curva, son peligrosas ya que pueden ser debidas a un ligero desbalanceamiento en la inclusión de la energía de correlación, o también, a un problema de base. En cualquier caso, podemos decir que para ambos sistemas la característica más importante es que la correlación dinámica afecta muy poco a las energías de enlace, y que, en primera aproximación, parece más fuerte la interacción del átomo de Cu por el carbono que por el nitrógeno.

Con objeto de analizar si estas conclusiones se mantienen al aumentar la calidad de la base o únicamente son un artificio debido a la insuficiencia de la misma, vamos a reproducir los cálculos con la base BS2, formada por 77 CGTO y que, como vimos al principio, nos proporciona una descripción adecuada de Cu, Cu⁺, CN⁻ y CN.

La selección del espacio se ha realizado de forma análoga a los casos anteriores, utilizando el espacio generado para $\tau=0.001$, con el que, tal y como

hemos visto en el proceso anterior de selección, se obtiene la misma energía de enlace que con el espacio óptimo. Los resultados obtenidos de las energías de enlace y distancias optimizadas se resumen en la tabla 5.8.

El aumento de la base, como cabía prever, supone un aumento de la energía de enlace a todos los niveles de cálculo, para ambos sistemas. Para el sistema CuNC, el aumento es menos acusado en el tratamiento MRCI-PS, ($\Delta E_{\text{MRCI-PS}} - \Delta E_{\text{MCSCF}}$), donde podemos mantener que la energía de correlación dinámica se mantiene prácticamente constante a lo largo de la curva. En el sistema CuCN, la correlación estabiliza algo más las formas iónicas a la distancia de equilibrio, y portanto, aumenta la energía de enlace.

En cuanto a las distancias de enlace, podemos decir que, a todos los niveles de cálculo, la distancia Cu-CN es mayor que la Cu-NC. Este hecho, junto con la mayor magnitud del enlace, nos permite decir al igual que Nelin *et al.* que la interacción por el carbono presenta un mayor carácter covalente dentro del enlace iónico, que se conserva al incluir una gran parte de la energía de correlación dinámica

Mientras que la interacción iónica sería debida a la interacción de los iones en cada caso Cu^+ , CN^- , NC^- , un enlace covalente depende fundamentalmente de la orientación. En el estado fundamental del CN ($^2\Sigma^+$), $1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 4\sigma^2 5\sigma^1 1\pi^4$, el orbital molecular simplemente ocupado $5\sigma^1$, localizado en el átomo de carbono, es el que interviene mayoritariamente en la interacción del metal con el carbono en el sistema CuCN, sin embargo, cuando ésta se produce por el nitrógeno, CuNC, este orbital se encuentra demasiado alejado para poder intervenir y, por tanto, se produce una excitación $4\sigma^2 \rightarrow 5\sigma^1$ pasando el CN al estado excitado de configuración $4\sigma^1 5\sigma^2 1\pi^4$. Entonces el orbital 4σ se encuentra en la orientación más adecuada para interaccionar con el metal.

Por último, podemos decir que la energía estimada experimentalmente para la adsorción de CN sobre una superficie de Cu(110) a través del átomo de carbono, es de 3.9 eV [10]. Obviamente, en la interacción con una superficie metálica interviene muchos más factores que en la interacción con un único átomo metálico, que desafortunadamente son difíciles de reproducir teóricamente. Sin embargo, en base a las energías obtenidas, podemos decir que las contribuciones fundamentales en esta interacción son las mismas para un átomo que para una superficie metálica. Al igual que se conserva el carácter iónico del enlace en las dos situaciones, también se conserva el orden de magnitud de la energía de interacción, que en ambos casos se encuentra en torno a los 4 eV.

Tabla 5.8. Resumen de energías de disociación y distancias optimizadas para los sistemas CuCN y CuNC para la base BS2.

	CuCN	CuNC
SCF		
r_e (a.u.)	3.71	3.60
E_{re} (a.u.)	-287.724629	-287.718445
E_{r_∞} (a.u.)	-287.587695	-287.587685
D_e (eV)	3.72	3.56
MCSCF		
r_e (a.u.)	3.74	3.54
E_{re} (a.u.)	-287.736975	-287.731640
E_{r_∞} (a.u.)	-287.587694	-287.587685
D_e (eV)	4.06	3.91
MRCI-PS a		
r_e (a.u.)	3.60	3.44
E_{re} (a.u.)	-288.416000	-288.403480
E_{r_∞} (a.u.)	-288.255314	-288.255432
D_e (eV)	4.37	4.03

a) estos valores han sido calculados con los espacios variacionales seleccionados de 1179603 determinantes para el sistema CuCN y 1361219 determinantes para el CuNC.

Hasta aquí hemos analizado el carácter y la magnitud de la interacción para los dos isómeros CuCN y CuNC respecto de los fragmentos que lo constituyen. En este punto vamos a dedicar una pequeña parte de este capítulo al análisis de la estabilidad relativa de estas especies, así como las energías de isomerización con ambos conjuntos de base.

A lo largo de la bibliografía encontramos numerosos estudios teóricos de isómeros de CN con diferentes grupos funcionales. Para todos ellos se encuentra que la inclusión de la energía de correlación estabiliza una de las formas isoméricas, y, en todos los casos la misma. Por este motivo, hemos estudiado las semejanzas y diferencias que presentan los isómeros de Cu/CN con el resto de sus homólogos, así como el efecto de la inclusión de diferentes partes de correlación electrónica en su estabilidad relativa.

En la tabla 5.9. resumimos las energías para los isómeros CuCN y CuNC calculadas a nivel SCF y CI, con los conjuntos de base BS1 y BS2. De dicha tabla podemos destacar dos hechos diferentes: en primer lugar, la influencia de la base y, en segundo, la contribución de la energía de correlación. A nivel SCF, para la base BS1, la ausencia de la energía de correlación hace más estable al isómero CuNC. Cuando incluimos la correlación electrónica, se produce una estabilización mayor del isómero CuCN respecto del CuNC, resultando el primero más estable en 5.5 kcal/mol.

Para el segundo conjunto de base, que nos proporciona una descripción más balanceada, el isómero más estable es el CuCN a todos los niveles de cálculo, y se observa ya a nivel SCF una energía de isomerización de 3.88 kcal/mol, que al incluir la correlación aumenta a 7.86 kcal/mol.

El hecho de que la inclusión de la correlación estabilice el isómero cianuro frente al isocianuro es un efecto que se produce en numerosos compuestos de éstos. Así, existen en la bibliografía numerosos estudios de diferentes cianuro-complejos de gran importancia en el campo de la química interestelar y en la química de polímeros, tales como H/CN [66-70], Li/CN [67], B/CN [67], CH₃/CN [67], BH₃/CN⁻ [68], BH₃/HCN [68] entre otros, para los cuales se ha encontrado en todos ellos que la inclusión de la correlación electrónica estabiliza más el isómero cianuro. Esto no significa que en todos los casos éste sea el isómero más estable, ya que, en algunos casos como LiCN y BCN [67], los isómeros más estables a nivel SCF fueron los isocianuros y la inclusión de la correlación electrónica –aunque como hemos dicho estabiliza más la forma cianurada– no es lo suficientemente fuerte para cambiar esta preferencia.

Tabla 5.9. Energías de isomerización ΔE , para la reacción $\text{CuNC} \rightarrow \text{CuCN}$ para los conjuntos de base BS1 y BS2. Contribución de la energía de correlación, E^{corr} .

E(a.u.)	CuCN	CuNC	$\Delta E(\text{kcal/mol})^c$
BS1 (35 CGTO)^a			
SCF	-65.101522	-65.104361	+1.78
MRCI-PS	-65.490062	-65.481290	-5.50
E^{corr}	-0.388540	-0.376929	
BS2 (77 CGTO)^b			
SCF	-287.724629	-287.718445	-3.88
MRCI-PS	-288.416000	-288.403480	-7.86
E^{corr}	-0.691371	-0.685035	

a) (3s 2p 2d/ 2s 2p/ 2s 2p)

b) (5s 4p 3d 1f/ 5s 3p 1d/ 5s 3p 1d)

c) $\Delta E = E_{\text{CuCN}} - E_{\text{CuNC}}$

En este sentido, los sistemas CuCN y CuNC se comportan como sus homólogos y, al igual que el resto, presentan energías del mismo orden. Así, las energías de isomerización encontradas para H/CN [66-70], Li/CN [67], B/CN [67], BH₃/CN⁻ [68], BH₃/HCN [68] fueron de -15.3, 3.9, 12.4, -10.05 y -2.15 kcal/mol, que salvo LiCN y BH₃/HCN están todas en torno a 10 kcal/mol.

Finalmente, se ha incluido el análogo multirreferencial a la corrección de Davidson [71-72] para estimar la importancia de excitaciones de orden superior en los valores calculados de D_e . Usando la base mayor, BS2, las energías corregidas resultaron ser 4.35 y 3.93 eV para CuCN y CuNC, respectivamente. Se observa, pues, como la corrección de Davidson deja prácticamente inalterado el valor de la energía de disociación para el CuCN, mientras que el correspondiente al CuNC decrece aproximadamente 0.1 eV.

5.3. BIBLIOGRAFIA

- 1.-W.P.Griffith, *Coord. Chem. Rev.* 17 (1977) 177.
- 2.-N.R. Avery, T.W. Matheson, *Surf. Sci.* 143 (1984) 110.
- 3.-R.E. Benner, K.U. von Raben, R. Dornhaus, R.K. Chang, B.L. Laube, F.A. Otter, *Surf Sci.* 102 (1981) 7.
- 4.-M.E. Kordesch, W. Feng, W. Stenzel, M. Weaver, H. Conrad, *J. Elec. Spect. Relat. Phenom.* 44 (1987) 149.
- 5.-B.A. Sexton, N.R. Avery, *Surf. Sci.* 129 (1983) 21.
- 6.-B.N. Storhoff, H.C. Lewis, *Coord. Chem. Rev.* 23 (1977) 1.
- 7.-C.M. Friend, E.L. Muetterties, J.L. Gland, *J.Phys. Chem.* 85 (1981) 3256.
- 8.-K.Kishi, S. Ikeda, *Surf. Sci.* 107 (1981) 405.
- 9.-F. Solymosi, J. Kiss, *Surf. Sci.* 108 (1981) 368.
- 10.-D.A. Outka, S.W. Jorgensen, C.M. Friend, R.J. Madix, *J.Mol. Catalysis.* 21 (1983) 375.
- 11.-F. Solymosi, A. Berko, *Surf. Sci.* 122 (1982) 275.
- 12.-F.P. Netzer, *Surf Sci.* 61 (1976) 343.
- 13.-R.A. Wille, F.P. Netzer, J.A.D. Matthew, *Surf Sci.* 68 (1977) 259.
- 14.-M.E. Bridge, R.M. Lambert, *Surf. Sci.* 63 (1977) 315
- 15.-M.E. Bridge, R.M. Lambert, *J.Catalysis* 46 (1977) 143.
- 16.-M.E. Kordesch, W. Stenzel, H. Conrad, *Surf. Sci.* 175 (1986) L687; *J. Elec. Spect. Relat. Phenom.* 39 (1986) 89; *Surf. Sci.* 186 (1987) 601; *Surf. Sci.* 205 (1988) 100. M.E. Kordesch, W. Stenzel, H. Conrad, M. Sunjic *J.Vac. Sci. Technol.* A5 (1987) 1092. J. Somers, M.E. Kordesch, T. Lindner, H. Conrad, A.M. Bradshaw, G.P. Williams *Surf. Sci.* 188 (1987) L693. X. Guo, A. Hoffman, J.T. Yates Jr. *J. Phys. Chem.* 93 (1989) 4253.
- 17.-J.C. Hemminger, E.L. Muetterties, G.A. Somorjai, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 62.
- 18.-N.J. Gudde, R.M. Lambert, *Surf Sci.* 124 (1983) 372.
- 19.-F. Solymosi, L. Bugyi, *Surf Sci.* 147 (1984) 685.
- 20.-R. Dornhaus, M.B. Long, R.E. Benner, R.K. Chang, *Surf. Sci.* 93 (1980) 240.
- 21.-M. Fleischmann, P.J. Hendra, A.J. McQuilan, *Chem. Phys. Lett* 26 (1974) 163.
- 22.-D.L. Jeanmarie, R.P. Van Duyne, *J. Electroanal. Chem.* 84 (1977) 1.
- 23.-M.G. Albrecht, J.A. Creighton, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 5215.
- 24.-M. Fleischmann, P.J. Hendra, A.J. McQuilan, R.L. Paul, E.S. Reid, *J. Raman Spectrosc.* 4 (1976) 269.

- 25.-R.P. Van Duyne in: *Chemical and Biochemical Applications of Lasers*, Vol 4, Ed. C.B. Moore (Academic Press, New York, 1978).
- 26.-R.P. Van Duyne, *J. Physique* (Paris) 38 (1977) C5-239.
- 27.-J.A. Creighton, M.G. Albrecht, R.E. Hester, J.A.D. Matthew, *Chem.Phys. Lett.* 55 (1978) 55.
- 28.-B.Pettinger, U.Wenning, *Chem.Phys. Lett.*56 (1978)253.
- 29.-B.Pettinger, U.Wenning in: *Proc.Conf. on Vibrations in the Adsorbed Layer*, Jülich, germany, 1978.
- 30.-B.Pettinger, U.Wenning, D.M. Kolb, Ber. Bunsenges. Physik. Chem. 82 (1978) 1326.
- 31.-G. Hagen, B.Simic Glavaski, E. Yeager, *J. Electroanal. Chem.* 88 (1978) 269.
- 32.-A. Otto, *Surf Sci.* 75 (1978) L392.
- 33.-A. Otto, in: *Proc.Conf. on Vibrations in the Adsorbed Layer*, Jülich, germany, 1978.
- 34.-T.E. Furtak, *Solid State Commun* 28 (1978) 903.
- 35.-R.P. Cooney, E.S. Reid, M. Fleischmann, P.J. Hendra, *J.Chem. Soc. Faraday I* 73 (1977) 1691.
- 36.-J.C. Tsang, J. Kirtley, *Solid State Commun* 30 (1979) 617.
- 37.-W.-M. Feng, W. Stenzel, H. Conrad, M.E. Kordesch, *Surf. Sci.* 211/212 (1989) 1044.
- 38.-J. Billmann, G. Kovocs, A. Otto, *Surf Sci.* 92 (1980) 153.
- 39.- K.A. Bunding Lee, K. Kunimatsu, J.G. Gordon, W.G. Golden,H. Seki, *J. Electrochem Soc.*134 (1987) 1676.
- 40.-K. Kunimatsu, H. Seki, W.G. Golden, J.G. Gordon, M.R. Philpott, *Surf Sci.* 158 (1985) 596.
- 41.-P.S. Bagus, C.J. Nelin,W. Müller, M.R. Philpott, H. Seki , *Phys. Rev. Lett.* 58 (1986) 559.
- 42.-K. Hermann, W. Müller, P.S. Bagus, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 39 (1986) 107.
- 43.-P.S. Bagus, C.J. Nelin,W. Müller, M.R. Philpott, *Phys. Rev. B: Condens Matter* . 36 (1987) 8169.
- 44.-H. Bock, J. Wittmann, H.J. Arpe, *Chem. Ber.* 115 (1982) 2326.
- 45.-R. Junginger, G. Elsner, *J. Electrochem. Soc.: Solid-state Science and Technology.* 135 (1989) 2304.
- 46.-N.J. Blackburn, R.W. Strange, L.M. McFadden, S.Samar Hasnain, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 7162.
- 47.-J.A. Rodrigez, C. T. Campbell, *Surf Sci.* 185 (1987) 299.
- 48.-C.J. Nelin, P.S. Bagus, M.R. Philpott, *J. Chem.Phys.* 87 (1987) 2170.
- 49.-K.P.Huber, G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure IV*

- Constant of Diatomic Molecules* (van Nostrand Reinhold, New York) 1979.
- 50.-Ph.Durand, J.C.Barthelat, *Theoret Chim. Acta* 38 (1975) 283.
- 51.-M.Pelissier, Ph.Durand, *Theoret Chim. Acta* 5 (1980) 43.
- 52.- Dunning Jr. T.H., *J. Chem. Phys.*55 (1971) 716.
- 53.- Pelissier M., Daudey J.P., Malrieu J.P. and Jeung G.H. in "*Quantum Chemistry. The Challenge of transition Metals and Coordination Chemistry*", NATO ASI Series C Vol. 176 ed. Veillard A. (Reidel Dordrecht, 1986, p.37)
- 54.-M. Merchán, J.P. Daudey, R. González-Luque, I. Nebot-Gil, *Chem. Phys.* 148 (1990) 67.
- 55.-C.E. Moore, *Natl. Bur. Stand. (U.S.)* Circ.467.(1949).
- 56.-B. Huron, J.P. Malrieu, P. Rancurel., *J. Chem. Phys.* 58 (1973) 5745.
- 57.-S. Evangelisti, J.P. Daudey, J.P. Malrieu *Chem.Phys.* 75 (1983) 91.
- 58.-M.Merchán, J.P. Daudey, R. González-Luque, I. Nebot-Gil, *Chem. Phys.*141 (1990) 285.
- 59.-I. Nebot-Gil, R. González-Luque, M.Merchán, J.P. Daudey, *Anales de Física* A 86 (1990) 85.
- 60.-F.Illas, M. Merchán, M. Pelissier, J.P. Malrieu, *Chem. Phys* 107 (1986) 361.
- 61.-C.W. Bauschlicher Jr., S.R. Langhoff, *J. Chem. Phys.*89 (1988) 4246.
- 62.-C.W. Bauschlicher Jr., S.R. Langhoff, *J. Chem. Phys.*86 (1987) 5595.
- 63.-I. García Cuesta, A Sánchez de Merás, I. Nebot Gil, *Chem. Phys. Lett.* 186 (1991) 386.
- 64.-R. Carbó, Ll. Domingo y J. Peris, *Advan Quantum Chem.*,15 (1982) 215.
- 65.-R. Carbó, Ll. Domingo, J. Peris y J. Novoa, *J. Mol. Struct. THEOCHEM*, 93 (1983) 15.
- 66.-P.K.Pearson, H.F.Schaefer III, U. Wahlgren, *J. Chem.Phys.*65 (1975) 350.
R.J.Bartlett, G.D.Purvis III, *Int. J. Quant. Chem.* 14 (1978) 561.
- 67.-L.T.Redmon, G.D.Purvis III, R.J.Bartlett, *J. Chem. Phys.* 72 (1980) 986.
- 68.-M. Urban, R.J. Bartlett, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 4926.
- 69.-C. Glidewell, C. Thomson, *J. Com. Chem.* 5 (1984) 1.
- 70.-D.H. Liskow, C.F. Bender, H.F. Schaefer III, *J.Chem. Phys.* 57 (1972) 4509, *J.Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 5178; K. Ishida, K. Morokuma, A. Komornicki, *J.Chem. Phys.* 65 (1977) 2153; L.T. Redmon, G.D. Purvis III, R.J. Bartlett, *J. Chem. Phys.* 69 (1978) 5386.
- 71.-E.R. Davidson, " *The world of Quantum Chemistry*" ed. R. Daudel y B. Pullman (Reidel, Dordrecht, 1974).
- 72.-E.R. Davidson, D.W. Silver, *Chem. Phys. Lett.* 52 (1974) 403.

INTERACCIONES ELECTROSTATICAS

A lo largo de este capítulo, estudiaremos la interacción que se produce entre una molécula neutra polar, y un átomo cargado. Para este tipo de sistemas, la causa fundamental del enlace es debida a la interacción de los momentos multipolares de las moléculas: carga, dipolo, cuadrupolo, etc.

Cuando una partícula cargada, por ejemplo un ión, interacciona con una molécula neutra, la partícula cargada induce en la molécula un momento dipolar y, de igual forma, el dipolo de una molécula puede inducir un dipolo en una molécula neutra. Este es debido a que los electrones de la segunda molécula se ven perturbados por la presencia de la carga o del dipolo, siendo la interacción entre ambas moléculas de tipo electrostático en ambos casos.

En este capítulo vamos a estudiar la interacción del tipo carga-dipolo, tomando como ejemplo la interacción de la carga representada por el ion Cu^+ con el grupo dipolar CN.

6.1. CONSIDERACIONES PREVIAS.

El estudio de la interacción Cu^+/CN se plantea como otro tipo de interacción diferente a lo largo de nuestro trabajo. Sin embargo, la elección de estos sistemas ha estado motivada por la posibilidad que nos proporciona este estudio, junto con el realizado en el capítulo anterior, de representar las dos situaciones extremas de un átomo de Cu en una superficie metálica y su interacción con el grupo CN. En este sentido, existen cálculos sobre la adsorción de un ligando de características análogas al CN como el CO sobre agregados Cu_n , en los que la energía de enlace depende de una forma aparentemente aleatoria de n [1].

En el campo de la Química de Coordinación y Química de Superficies, los estudio de ligandos dadores débiles con iones metálicos y superficies son de gran interés [2-6]. Un ligando de estas características es, en general, una molécula orgánica que puede coordinar débilmente con el metal, a través de un par solitario –como estudiaremos en este capítulo– o a través del orbital π como vimos en el capítulo 3 [7]. Este es el caso de sulfóxidos, amidas, cetonas, éteres, alcoholes, agua y nitrilos.

Sobre la superficie del metal, el estado adsorbido, usualmente, no es disociativo a temperaturas bajas y permite una comparación mediante técnicas espectroscópicas entre complejos superficiales y de coordinación [7]. Así, son numerosos los estudios de la interacción de clusters metálicos con CN, al objeto de simular los procesos de quimisorción asumiendo la naturaleza local de la interacción CN-metal [1,7-9]. En este sentido, el estudio de la interacción Cu^+/CN es interesante como un ejemplo más de este tipo de interacciones. Por otro lado, la diferente estabilidad de los complejos neutros e iónicos es importante como modelo para los estudios de espectroscopía iónica secundaria de masas.

Sorprendentemente, la interacción de un catión metálico con sistemas insaturados no ha motivado un gran interés desde un punto de vista teórico. Con la excepción del que fue el trabajo pionero *ab initio* de Basch [14] sobre $\text{Ag}^+\text{C}_2\text{H}_4$, sólo existen unos pocos trabajos concernientes a la interacción M^{n+} con hidrocarburos insaturados [15-22] generalmente implicados en reacciones importantes, y algunos otros con CO [19-21] y H_2O [24,27].

Por otro lado, aunque el modelo de Dewar se haya considerado como una teoría general para el enlace en complejos olefínicos, su aplicación original fue precisamente para los cationes del grupo IB. Estos iones presentan la capa d completamente llena, mientras que el orbital s de valencia permanece no ocupado, facilitando de esta forma la interacción dativa que propone este modelo.

A lo largo del capítulo anterior hemos comentado de la similitud entre los orbitales moleculares que se presentan en los ligandos CO y CN y que, a pesar de ello, al interactuar con un metal, presentan dos tipos de enlace sensiblemente diferentes. Por este motivo, y con objeto de analizar las posibles diferencias que se presentan en la interacción con los iones, vamos a describir sucintamente las características más importantes de la interacción σ entre Cu^+ [23], Ag^+ [26] y Ni^+ [24-25] con CO.

Para el sistema Ag^+/CO [26], el enlace es debido fundamentalmente a interacciones de tipo electrostático, carga-dipolo y carga-dipolo inducido, a la polarización de la nube π del CO y a una pequeña contribución de transferencia de carga σ desde el metal. Las energías de enlace para este sistema son muy parecidas a las encontradas para el Cu^+/CO [23] y Ni^+/CO [24-25], lo que pone de manifiesto que, para estos sistemas, la contribución electrostática es el efecto dominante en la interacción, siendo muy pequeñas las contribuciones debidas a la transferencia de carga, independientemente de los electrones σ .

Este tipo de interacciones, dada su pequeña magnitud, se encuadran dentro de las interacciones débiles. No obstante, debido a sus peculiares características, las hemos estudiado en un capítulo diferente. En él estudiaremos los sistemas CuCN^+ y CuNC^+ , con objeto de investigar la preferencia en la interacción del Cu^+ respecto a la orientación del grupo CN. Análogamente, analizaremos las diferencias que se plantean en el tipo de interacción de cada una de las formas isoméricas. Para ello, calcularemos las energías de enlace de ambas especies y analizaremos las contribuciones más importantes en las mismas. Por último, igual que hicimos en la interacción Cu/CN , estudiaremos la estabilidad relativa de los dos isómeros y la energía de isomerización, así como el efecto en ésta de la correlación electrónica y las semejanzas y diferencias que se presentan en relación a los sistemas neutros.

6.2. ESTUDIO DE LA INTERACCION Cu(I)/CN

El estudio de los sistemas CuCN^+ y CuNC^+ en su estado fundamental $^2\Sigma^+$ ha sido referido a los fragmentos también en su estado fundamental $\text{Cu}^+ \ ^1\text{S}$ y $\text{CN} \ ^2\Sigma^+$. Los cálculos han sido realizados en simetría C_{2v} usando una base flexible de valencia contraída a (3s 2p 2d / 2s 2p / 2s 2p) para cobre, nitrógeno y carbono respectivamente. Los electrones de core –18 para el cobre y 2 para carbono y nitrógeno– se substituyeron por pseudopotenciales efectivos *ab initio* [28-29]. El estudio se ha realizado mediante el procedimiento MRCI-PS [30-31]. En este caso, puesto que los sistemas disocian correctamente a nivel SCF, se ha utilizado esta función de onda como función de orden cero a partir de la cual general el espacio CI mediante el programa CIPSI [32-33]. Los orbitales moleculares se han localizado al igual que se hizo para las especies neutras, como se describe en el capítulo anterior y por las razones ya aducidas [34].

El espacio generado de esta manera está constituido para ambos sistemas por 19915 determinantes y, siguiendo la misma filosofía que en los casos anteriores, se han seleccionado varios subespacios. En la tabla 6.1 presentamos el proceso de selección para el sistema CuNC^+ . Los espacios activos seleccionados –ND1, ND2 y ND3– representan un 18.6%, un 45.2% y 73.9%, respectivamente, del espacio total. Para ND3, la energía de enlace obtenida es igual que en el proceso totalmente variacional (NDT=19915 determinantes). Para ND2 el error en las energías de enlace aproximadas es del 0.12% y la contribución perturbacional a la energía es de $6 \cdot 10^{-4}$ a.u. El espacio elegido para calcular la curva de energía potencial ha sido ND2.

Para el sistema CuCN^+ el espacio seleccionado es el obtenido para el mismo τ , que en este caso supone 8780 determinantes. Con este espacio se determina una energía de enlace aproximada de 0.078 eV, que compara satisfactoriamente con el valor correspondiente a la SDCI completa de 0.076 eV.

Comparando con los resultados obtenidos para las especies neutras, la convergencia en este caso es más lenta. Esto puede deberse a que también los espacios son más pequeños. Como ya vimos, algo semejante ocurría en el caso del fluoruro de litio [30].

Tabla 6.1 Energías variacionales E_{CI} , totales incluyendo corrección hasta segundo orden E (en a.u.) y energías de disociación para el estado fundamental $^2\Sigma^+$ del $(CuNC)^+$ en el proceso de selección del espacio activo

Cálculo	R=3.8 a.u.	R=20.0 a.u.	$\Delta E(eV)$
(ND1 = 3697) ^a			
E_{CI}	-65.146253	-65.096253	1.36
E_{MP}	-65.157758	-65.097480	1.64
E_{BEN}	-65.159588	-65.097814	1.68
E_{EN}	-65.159588	-65.097814	1.68
(ND2 = 9007) ^a			
E_{CI}	-65.156115	-65.097479	1.60
E_{MP}	-65.156764	-65.097486	1.61
E_{BEN}	-65.156862	-65.097487	1.62
E_{EN}	-65.156862	-65.097487	1.62
(ND3 = 14710) ^a			
E_{CI}	-65.158028	-65.098779	1.61
E_{MP}	-65.158055	-65.098780	1.61
E_{BEN}	-65.158059	-65.098779	1.61
E_{EN}	-65.158059	-65.098779	1.61
(NDT = 19915) ^b			
E_T	-65.158413	-65.099096	1.61

^a)ND representa las diferentes dimensiones de los subespacios del espacio total MRCI, evaluados variacionalmente.

Con los espacios seleccionados se han calculado las distancias y las energías de enlace para ambas especies. Los resultados obtenidos se resumen en la tabla 6.2. En ella se presentan las energías absolutas del mínimo y del límite de disociación, así como las energías de disociación y distancias de equilibrio. Todas las magnitudes calculadas lo han sido tanto a nivel SCF como MRCI-PS.

Tabla 6.2 Resumen de energías de disociación y distancias optimizadas para los sistemas $(\text{CuCN})^+$ y $(\text{CuNC})^+$.

	$(\text{CuCN})^+$	$(\text{CuNC})^+$
SCF		
r_e (a.u.)	4.20	3.84
E_{Te} (a.u.)	-64.729265	-64.783853
E_{T_∞} (a.u.)	-64.725407	-64.728263
D_e (eV)	0.10	1.51
MRCI-PS ^a		
r_e (a.u.)	4.10	3.78
E_{Te} (a.u.)	-65.099549	-65.156882
E_{T_∞} (a.u.)	-65.096437	-65.097487
D_e (eV)	0.08	1.61

^a Estos valores han sido calculados con los espacios variacionales seleccionados de 8780 determinantes para el sistema $(\text{CuCN})^+$ y 9007 determinantes para el $(\text{CuNC})^+$.

La interacción de CN con Cu(I) es mucho más débil que con Cu (0) y las distancias de enlace mucho más largas, siendo claramente una interacción de naturaleza electrostática carga-dipolo. Con objeto de analizar la componente electrostática del enlace para estos dos sistemas, hemos calculado dentro de la aproximación Hartree-Fock la interacción que ejerce una carga positiva situada a las correspondientes distancias de equilibrio y analizado las correspondientes poblaciones atómicas según el método propuesto por Mulliken [35].

El CN aislado presenta una $\delta(q)^-$ de 0.08 electrones centrada en el átomo de nitrógeno. Cuando situamos una carga positiva a la derecha del mismo –la situación del CuNC^+ – se produce una redistribución electrónica que se plasma en un aumento de la $\delta(q)^-$ respecto del CN de 0.25 electrones, aumentando consecuentemente el momento dipolar de la molécula y favoreciendo de esta manera la interacción electrostática, que resulta ser de 1.72 eV.

En el sistema CuNC^+ , la presencia del catión cuproso produce una repolarización del CN y una donación desde el CN hacia el Cu de 0.12 electrones, por lo que la carga global del Cu es de +0.88 electrones. La interacción electrostática pura que produciría una carga aislada de ese valor sobre el CN es de 1.51 eV, que es precisamente la energía de enlace SCF del CuNC^+ . Por ello, es fácil concluir que la interacción es puramente electrostática.

Análogamente, para el sistema CuCN^+ hemos realizado un estudio paralelo al anterior. La presencia de una carga positiva a la izquierda del ligando produce una repolarización del CN que disminuye en 0.05 el exceso de carga negativa sobre el átomo de nitrógeno. Por tanto, el momento dipolar del CN se hace más pequeño que el de la molécula aislada, con lo cual la formación del enlace electrostático se ve desfavorecida. La interacción puramente electrostática entre la carga y el CN es de 0.19 eV. Sin embargo, en el sistema CuCN^+ , se produce –como antes– una donación de carga $\text{CN} \rightarrow \text{Cu}$ de 0.13 electrones, resultando, pues, que la carga global sobre el átomo metálico es de +0.87 electrones. Una carga aislada de esa misma magnitud produciría una interacción electrostática de 0.16 eV, que se aproxima bastante al valor de la energía de enlace de la especie molecular CuCN^+ .

En segundo lugar, analizaremos el efecto de la correlación electrónica en estos sistemas. En la tabla 6.2 se observa que ésta supone un incremento del orden de 10 eV en las energías absolutas para los dos sistemas considerados. En el caso del CuNC^+ , la energía de correlación es más importante a la distancia de equilibrio

y, por tanto, la energía de enlace se ve incrementada respecto del valor SCF en 0.1 eV. Por el contrario, en el caso del CuCN^+ , la energía de correlación estabiliza ligeramente más el límite de disociación, con lo que la energía de enlace disminuye hasta 0.08 eV. En este sentido, podemos decir que este sistema se comporta de forma análoga a la especie neutra CuNC , aunque en este caso el efecto de disminución de la energía de enlace aparece menos marcado debido a los correspondientes valores relativos.

Este comportamiento puede explicarse en base a que en ambos casos se produce una excitación desde el orbital doblemente ocupado 4σ al simplemente ocupado 5σ , favoreciéndose de esta forma el enlace, pero haciendo a estos sistemas moleculares menos estables que sus homólogos CuCN [30,36] y CuNC^+ .

Del análisis de la función de onda MRCI se desprende que se produce una ligera transferencia de carga desde los orbitales π del CN al d^* del Cu y una menor retrodonación desde orbitales d del cobre hacia los orbitales π^* del CN. Estas contribuciones, que son las típicas del modelo Dewar [37,38], tienen en la función de onda un peso similar a las contribuciones de correlación interatómica.

A modo de conclusión, se debe señalar que el enlace está más favorecido cuando el grupo CN ataca al Cu^+ por el átomo de nitrógeno. Esto significaría que en la interacción de CN con una superficie metálica de cobre en aquellas zonas donde el metal presenta una deficiencia electrónica la conformación más estable se presentaría a través del átomo de nitrógeno, mientras que en las zonas neutras lo sería por el átomo de carbono, como se demostró en el capítulo anterior. Por este motivo comparando con los valores de las energías estimadas experimentalmente en la adsorción de CN sobre Cu [39] se puede afirmar que este se fija preferentemente por las zonas neutras y preferentemente, por tanto, por el átomo de carbono con el enlace C-N perpendicular a la superficie.

Por otro lado, la energía de enlace CuNC^+ es mayor que las obtenidas para la interacción de los iones monopositivos plata, níquel y cobre con monóxido de carbono [23-26] a través del átomo de carbono, aunque son menores las obtenidas para el CuCN^+ . A pesar de las diferencias cuantitativas, las características del enlace son análogas en todos los casos, demostrando la insuficiencia del modelo Dewar para estas situaciones.

Otro hecho significativo es las diferencias que se presentan concretamente en la interacción de Cu y Cu^+ con CO y CN. En el primer caso, las energías de disociación obtenidas para la especie neutra en el estado fundamental

son muy pequeñas, mientras que para el sistema iónico esta magnitud es apreciable. En la interacción con CN sin embargo sucede lo contrario, el enlace en las especies neutras es un enlace fuertemente polar y de magnitud considerablemente mayor al de las especies iónicas donde prácticamente es debido a la interacción electrostática producida por la carga del metal.

En la tabla 6.3 resumimos las energías absolutas para los sistemas CuNC^+ y CuCN^+ , así como la correspondiente energía de isomerización a nivel SCF y MRCI-PS. También hemos incluido explícitamente la contribución de la energía de correlación para estos sistemas.

Tabla 6.4. Energías de isomerización y energía de correlación para los sistemas $(\text{CuNC})^+$ y $(\text{CuCN})^+$.

E(a.u.)	$(\text{CuNC})^+$	$(\text{CuCN})^+$	ΔE (kcal/mol) ^a
SCF	-64.783853	-64.729265	-34.25
MRCI-PS	-65.156882	-65.099549	-35.98
E^{corr}	-0.373029	-0.370284	-

$$^a\Delta E = E_{\text{CuCN}} - E_{\text{CuNC}}$$

En la tabla se puede observar como las energías de isomerización son sensiblemente mayores a las obtenidas para las especies neutras siendo, el isómero CuNC^+ mucho más estable que el CuCN^+ . Para las formas iónicas la diferencia de estabilidad de entre ambos isómeros es importante. Otra diferencia significativa es el hecho de que la energía de correlación favorece ahora al isómero isocianuro en lugar del cianuro como ocurría antes. De esta forma, se pone de nuevo de manifiesto la similitud de los comportamientos de CuCN y CuNC^+ por una parte y CuNC y CuCN^+ por la otra.

De todo lo dicho podemos concluir que la interacción Cu^+/CN es de carácter fundamentalmente electrostático, de pequeña magnitud, tanto al interaccionar por el átomo de carbono como por el de nitrógeno, resultando más favorecida en el último caso y siendo, por tanto, el isómero CuNC^+ el más estable. En cuanto a las energías de isomerización son de mayor magnitud que para las especies neutras y que para otros compuestos de CN tales como H/CN [40-44], Li/CN [41], B/CN [41], CH_3/CN [41], BH_3/CN^- [42] y BH_3/HCN [42], presentando una tendencia diferente a todos ellos.

6.3. BIBLIOGRAFIA

- 1.-I.Nebot Gil en: *Modelos teóricos e informáticos en la química actual*. Ed. Armando Riera. (Centro de estudios Ramón Areces S.A. Madrid 1989)
- 2.-J.A. Davis, F.R. Hartley, *Chem.Rev.* 81 (1981) 79.
- 3.-B.A. Sexton, *Surf. Sci.* 94 (1980) 435.
- 4.-B.A. Sexton, *Surf. Sci.* 102 (1981) 271.
- 5.-B.A. Sexton, *Surf. Sci.* 125 (1983) 771.
- 6.-K.P. Rendulic, B.A. Sexton, *J.Catalysis* 78 (1982) 126.
- 7.-B.A. Sexton, N.R. Avery, *Surf. Sci.* 129 (1983) 21.
- 8.-K. Hermann, W. Müller, P.S. Bagus, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 39 (1986) 107.
- 9.-J.A. Rodriguez, C. T. Campbell, *Surf Sci.* 185 (1987) 299.
- 10.-E.L. Muetterties, J. Stein, *Chem.Rev.* 79 (1979) 479.
- 11.-F. Nitschké, G. Ertl, J. Küppers, *J.Chem.Phys.* 74 (1981) 5911.
- 12.-N.D.S. Canning, R.J. Madix, *J.Phys.Chem.* 88 (1984) 2437.
- 13.-E. Schustorovich in: *Quantum Chemistry: The Challenge of Transition Metals and Coordination Chemistry*, NATO ASI Serie C vol. 176. Ed. A. Veillard (R. Deidel, Holland, 1986).
- 14.-H. Basch, *J.Chem.Phys.* 56 (1972) 441.
- 15.-J.A. Kelber, L.A. Harrah, D.R. Jennison, *J. Organometal. Chem.* 129 (1980) 281.
- 16.-M. Merchán, R. González-Luque, I. Nebot-Gil, F. Tomás, *Chem.Phys. Lett.* 112 (1984) 412.
- 17.-N.M. Vitovskaya, V.G. Bernshtein, F.K. Schmidt, *Kinet.Kat.*, 25 (1984) 1000.
- 18.-R. González-Luque, M. Merchán, I. Nebot Gil, F. Tomás, R. Montañana, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* 121 (1985) 57.
- 19.-M. Merchán, R. González-Luque, I. Nebot Gil, F. Tomás, *Chem.Phys. Lett.* 114 (1985) 516.
- 20.-M. Merchán, J. Andrés, I. Nebot Gil, E. Silla, F. Tomás, *J.Phys. Chem.* 89 (1985) 4769.
- 21.-R.F. Heck, *Organotransition Metal Chemistry, a Mechanistic Approach*, (Academic Press, New York, 1974).
- 22.-M. Miralles Sabater, M. Merchán, I. Nebot Gil
- 23.-M. Merchán, I. Nebot Gil, R. González-Luque, E. Ortí, *J. Chem Phys.* 87 (1987) 1690.
- 24.-Bauschlicher C.W.: Jr., *J. Chem Phys.* 84 (1986) 260.

- 25.-M.R.A. Blomberg, V.B. Brandemark, I. Panas, P.E.M. Siegbahn, U. Wahlgren, *Quantum Chemistry: The Challenge of Transition Metals and Coordination Chemistry*, NATO ASI Serie C vol. 176. Ed. A. Veillard (R.Deidel, Dordrecht, 1986)
- 26.-J. Miralles Sabater, Tesis Doctoral, Valencia 1990.
- 27.-J. Miralles Sabater, I. García Cuesta, M. Merchán, I. Nebot Gil, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* 188 (1989) 1.
- 28.-Ph.Durand, J.C.Barthelat, *Theoret Chim. Acta* 38 (1975) 283.
- 29.-M.Pelissier, Ph.Durand, *Theoret Chim. Acta* 5 (1980) 43.
- 30.-I. García Cuesta, A Sánchez de Merás, I. Nebot Gil, (enviado).
- 31.-I. García Cuesta, A Sánchez de Merás, I. Nebot Gil, *Chem. Phys. Lett.* 186 (1991) 386.
- 32.-B. Huron, J.P. Malrieu, P. Rancurel., *J. Chem. Phys.* 58 (1973) 5745.
- 33.-S. Evangelisti, J.P. Daudey, J.P. Malrieu *Chem.Phys.* 75 (1983) 91.
- 34.-F.Illas, M. Merchán, M. Pelissier, J.P. Malrieu, *Chem. Phys* 107 (1986) 361.
- 35.-R.S. Mulliken, *J.Chem.Phys.* 23 (1955) 1833.
- 36.-C.J. Nelin, P.S. Bagus, M.R. Philpott, *J. Chem.Phys.* 87 (1987) 2170.
- 37.-M.J.S. Dewar, *Bull Soc. Chim. Fr.* 18 (1951) C71.
- 38.-J. Chatt y L.A. Duncanson, *J.Chem.Soc.* 29 (1953) 39.
- 39.-D.A. Outka, S.W. Jorgensen, C.M. Friend, R.J. Madix, *J.Mol. Catalysis.* 21 (1983) 375.
- 40.-P.K.Pearson, H.F.Schaefer III, U. Wahlgren, *J. Chem.Phys.* 65 (1975) 350. R.J.Bartlett, G.D.Purvis III, *Int. J. Quant. Chem.* 14 (1978) 561.
- 41.-L.T.Redmon, G.D.Purvis III, R.J.Bartlett, *J. Chem. Phys.* 72 (1980) 986.
- 42.-M. Urban, R.J. Bartlett, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 4926.
- 43.-C. Glidewell, C. Thomson, *J. Com. Chem.* 5 (1984) 1.
- 44.-D.H. Liskow, C.F. Bender, H.F. Schaefer III, *J.Chem. Phys.* 57 (1972) 4509, *J.Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 5178; K. Ishida, K. Morokuma, A. Komornicki, *J.Chem. Phys.* 65 (1977) 2153; L.T. Redmon, G.D. Purvis III, R.J. Bartlett, *J. Chem. Phys.* 69 (1978) 5386.

CONCLUSIONES

Para finalizar, resumimos en este capítulo los aspectos más relevantes, a modo de conclusiones derivadas del análisis y la discusión de los resultados obtenidos.

A lo largo de este trabajo hemos realizado un estudio metodológico desde un punto de vista teórico del enlace metal-molécula, abarcando diversos tipos de interacciones características que se pueden dar. En todos ellos se evidencia la necesidad ineludible de incluir la correlación electrónica en la función de onda del sistema y es por este motivo que nuestro trabajo se ha centrado en el tratamiento coherente de la correlación electrónica, para cada tipo de interacción.

El desarrollo del trabajo presentado en esta tesis nos ha permitido llegar a las conclusiones que a continuación se relacionan:

- 1.- El error de superposición de base detectado en el estudio de las energías de enlace para los sistemas PdC_2H_2 y PdC_2H_4 , a nivel SCF es del orden de magnitud del enlace calculado a este nivel. Por tanto, las diversas contribuciones a la energía de interacción que se evalúan de esta forma (electrostática, polarización, repulsión por intercambio y transferencia de carga) se contrarrestan entre sí, resultando así el enlace en estos sistemas debido a la energía de dispersión. Las contribuciones de transferencia de carga que se dan son muy pequeñas y aunque en ambos sistemas se observa una variación de las densidades de carga σ y π , que está en concordancia con los resultados experimentales, a diferencia de éstos, concluimos que no son estas contribuciones las responsables del enlace.

- 2.- En los complejos π de Pd-acetileno y Pd-etileno, el enlace es debido a las fuerzas de dispersión. El cálculo de expansiones CI truncadas, incluso con la evaluación perturbacionalmente del resto de las configuraciones que constituyen el espacio CI, resulta insuficiente para el cálculo riguroso de la energía de interacción. Las contribuciones a la energía de correlación intra e inter-molecular se encuentran mezcladas, siendo las primeras de mayor magnitud que las segundas, por lo que estas últimas resultan deficientemente tratadas. En este sentido, dado que la correlación intermolecular es la que describe las contribuciones de dispersión a las cuales se debe precisamente el enlace en estos sistemas, resulta especialmente adecuado para el estudio de los mismos evaluar únicamente el espacio de configuraciones {DISP}, que incluye precisamente todas aquellas contribuciones diferenciales relevantes en el cálculo de la energía de interacción, lo que nos permite un tratamiento exhaustivo de la magnitud del enlace con espacios de configuraciones de tamaño moderado, con el considerable ahorro de tiempo de CPU y recursos de memoria.

- 3.- Los valores obtenidos para las energías de enlace PdC_2H_2 y PdC_2H_4 se encuentran dentro del orden de magnitud estimado experimentalmente para una superficie de paladio. En nuestro estudio únicamente evaluamos la interacción entre un átomo de metal y el ligando, y por tanto no hemos incluido muchas de las contribuciones que intervienen en la interacción con la superficie. Sin embargo, en el átomo de metal aislado la nube electrónica está más localizada y, por tanto, cabe esperar una mayor interacción lo que explica que las energías obtenidas teóricamente sean siempre mayores a las estimadas experimentalmente.


- 4.- Mediante la aproximación MRCI-PS obtenemos una vía que nos permite hacer tratamientos MRCI, incluso en sistemas de gran tamaño con un pequeño margen de error en las energías, simplificando sensiblemente las necesidades de recursos de CPU y memoria. Así, para el sistema LiF con un 25% del espacio total evaluado variacionalmente, se calculan energías de enlace con un error del 0.65% respecto del MRCI clásico, recuperando el 93.9% de la energía de correlación total respecto de la FCI. Por otro lado, comparando con otros métodos CI aproximados, como CIPSI clásico, que presentan el inconveniente de cómo truncar el espacio, se ha comprobado que, mediante la aproximación MRCI-PS, aunque se recupera una menor porción de la energía de correlación, se construyen curvas mejor balanceadas con menos esfuerzo.
- 5.- En sistemas donde la energía de interacción no puede asociarse a una única contribución de la energía de correlación, como en los sistemas iónicos y, ante la imposibilidad de la resolución exacta, FCI, se puede obtener una descripción adecuada de las energías de interacción mediante una selección del espacio activo óptimo para esta magnitud. En un tratamiento CASSCF, la saturación de los subespacios σ , π y δ utilizando como criterio de convergencia la estabilidad en la energía de interacción, proporciona el óptimo espacio activo para la descripción de estas energías de enlace, como se ha puesto de manifiesto para el estado fundamental del óxido de magnesio. Los resultados obtenidos con este espacio activo son comparables a los obtenidos con un extenso MRCI y una buena aproximación a los valores experimentales.
- 6.- La selección del espacio activo en la aproximación MRCI-PS bajo los mismos criterios de estabilidad de la energía de enlace, pero en este caso, tomando como factor de convergencia la estabilidad en las diferentes particiones del Hamiltoniano utilizadas, y, la pequeña magnitud de la energía evaluada por perturbación, nos proporciona resultados en la energía de enlace análogos a los obtenidos mediante MRCI más extensos, y una buena aproximación a la energía experimental para el MgO.
- 7.- Mediante ambos procedimientos, CASSCF y MRCI-PS, se llega a la misma energía de enlace para el óxido de magnesio, de modo que aunque para ambos tratamientos la energía de correlación recuperada no es la misma, sí lo son las contribuciones de ésta implicadas en la descripción del enlace, puesto que el espacio activo es el óptimo en los dos



tratamientos para la descripción de esta magnitud, y , por tanto, con ambos procedimientos se llega al mismo valor de la energía, que se conserva incluso al aumentar la calidad de la base. Las energías calculadas para el óxido de magnesio fueron de 3.9 y 4.1 eV y el valor experimental de 3.76 ± 0.13 eV.

- 8.- Mediante las aproximaciones , CASSCF y MRCI-PS, se obtiene además una buena descripción de magnitudes espectroscópicas como R_e , ω_e y B_e . Los resultados calculados para estas magnitudes son análogos a los obtenidos con métodos que hacen un tratamiento más extenso de la correlación electrónica y son una buena aproximación a los valores experimentales. Así el error de los valores calculados respecto de los experimentales para estas tres magnitudes R_e , ω_e y B_e es de 3%, 5% y 7% respectivamente.
- 9.- En la interacción Cu/CN, el isómero más fuertemente enlazado y las mayores distancias de enlace se presentan en el el isómero cianuro, CuCN. Para ambos sistemas sin embargo las energías son muy próximas. Esta tendencia se observa ya mediante un tratamiento CASSCF del enlace por lo que la inclusión del resto de la correlación electrónica, fundamentalmente correlación dinámica, se mantiene prácticamente constante a lo largo de la curva. Las energías de enlace calculadas para el isómero CuCN son del mismo orden que las estimadas experimentalmente para una superficie de Cu (110), y, por tanto, la conformación preferida en la interacción de CN con la superficie será la que se da por el átomo de carbono.
- 10.- Del estudio de la estabilidad relativa de los isómeros CuCN y CuNC podemos decir que el más estable es el CuCN con una energía de isomerización de 7.86 kcal/mol. La inclusión de la correlación estabiliza más el isómero cianuro frente al isocianuro, esta tendencia se ha detectado en muchos complejos cianurados entre los que el Cu/CN no es una excepción.
- 11.- La interacción de CN con Cu(I) es mucho más débil que con el Cu(0) y las distancias de enlace mucho más largas, se trata de una interacción claramente electrostática carga dipolo con una ligera contribución de transferencia de carga de los orbitales π del CN, al d^* del Cu, y, una retrodonación desde orbitales d del Cu, a los π^* del CN, en el sentido que plantea el modelo de Dewar. Estas contribuciones tienen un peso similar, en la función de onda, a las contribuciones de correlación interatómica.

- 12.- La interacción Cu(I)/CN está más favorecida, cuando el grupo CN ataca al Cu(I) por el átomo de nitrógeno, a diferencia de lo que sucede en la interacción con el Cu(0). Para el isómero CuCN⁺ la energía de enlace es muy pequeña y no supera 1 eV.
- 13.- La energía obtenida de la interacción Cu(I)/CN para el isómero CuNC⁺ es mayor a las obtenidas para los iones monopositivos de Ag, Ni y Cu con un ligando de similares características como el CO. Aunque, al igual que en estos compuestos se pone de manifiesto la insuficiencia del modelo Dewar para explicar este tipo de interacciones.
- 14.- Del estudio de la estabilidad relativa de los isómeros CuCN⁺ y CuNC⁺ podemos concluir que el isómero más estable es el CuNC⁺, siendo la energía de isomerización de 35.98 kcal/mol, sensiblemente mayor a las obtenidas para las especies neutras. La inclusión de la correlación electrónica estabiliza más el isómero CuNC⁺ a diferencia de los que sucede con las especies no cargadas. El isómero CuNC⁺, muestra en todo momento un comportamiento análogo a su homólogo neutro el isómero cianuro y paralelamente el CuCN⁺ al isómero isocianuro.



8. ANEXO 1.

El gradiente en un punto de referencia considerado, se define como:

$$G_i = \frac{\partial E}{\partial C_i} = \frac{1}{s} \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial C_i} - E(X^{(k)}) \frac{\partial s}{\partial C_i} \right) = 2(\langle 0 | \hat{H} | \Phi_i \rangle - E(X^{(k)}) C_i^{(k)})$$

$$G_{rs} = \frac{\partial E}{\partial \kappa_{rs}} = \langle 0 | [E_{rs}^- \hat{H}] | 0 \rangle$$

y H el hessiano en el mismo punto:

$$H_{ij} = \frac{\partial^2 E}{\partial C_i \partial C_j} = K_{ij} - 2C_i^{(k)} G_j - 2G_i C_j^{(k)}$$

$$H_{i,rs} = \frac{\partial^2 E}{\partial C_i \partial \kappa_{rs}} = K_{i,rs} - 2C_i^{(k)} G_{rs}$$

$$H_{rs,tu} = \frac{\partial^2 E}{\partial \kappa_{rs} \partial \kappa_{tu}} = K_{rs,tu}$$

La parte del hessiano que hemos respresentado por J, se define

$$J_{mn} = \frac{1}{s} \left(\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial X_m \partial X_n} - E(X^{(k)}) \frac{\partial^2 s}{\partial X_m \partial X_n} \right)$$

o má concretamente,

$$J_{ij} = 2(\langle \Phi_i | \hat{H} | \Phi_j \rangle - E(X^{(k)}) \delta_{ij})$$

$$J_{i,rs} = 2 \langle 0 | [E_{rs}^-, \hat{H}] | \Phi_i \rangle$$

$$J_{rs,tu} = 2 \langle 0 | [E_{rs}^-, E_{tu}^-, \hat{H}] | 0 \rangle$$

donde el doble conmutador representa

$$[\hat{A}, \hat{B}, \hat{H}] = \frac{1}{2} \{ [\hat{A}, [\hat{B}, \hat{H}]] + [\hat{B}, [\hat{A}, \hat{H}]] \}$$

de modo que finalmente podemos escribir la matriz J como:

$$J = H + 2(GX^T + XG^T)$$



Reunido el Tribunal que suscribe, en el día de la fecha, acordó otorgar, por unanimidad, a esta Tesis doctoral de

D.ña Immaculada García Cuesta

la calificación de Nota "cum laude"

Valencia, a 30 de Junio de 1979

El Secretario,



El Presidente

R Caballo

V. R. R. R.

[Signature]

[Signature]