

- INTRODUCCION -

La fotoquímica de los carbonilos de metales de transición y derivados es un campo en el que se ha venido desarrollando mucho trabajo en los últimos años. Las propiedades fotoquímicas de estos compuestos, conocidas prácticamente desde su descubrimiento, han conducido al desarrollo de multitud de estudios experimentales y teóricos destinados a establecer la relación entre fotoquímica y estructura electrónica.

El trabajo que se resume en esta tesis es un intento de profundizar en el conocimiento de la estructura electrónica de varios compuestos representativos del amplio grupo que son los carbonilos metálicos.

En un primer capítulo, se presentan las bases teóricas de la metodología que se va a emplear en los capítulos posteriores. Se comienza estableciendo el concepto de correlación electrónica y de como ésta puede separarse en dos componentes (dinámica y no dinámica) cualitativamente distintas. A continuación se desarrollan los principales métodos existentes para el cálculo de funciones de onda electrónicas que incluyen, de una forma u otra, la correlación electrónica. En un último apartado se presentan los aspectos experimentales básicos de la técnica experimental empleada para el registro de los espectros electrónicos que se presentan en el capítulo segundo.

En el segundo capítulo, abordamos el estudio teórico y experimental de los espectros electrónicos de dos carbonilos de metales

de transición que pueden considerarse modelos por sus propiedades estructurales. El primero de ellos, el hierro pentacarbonilo, presenta una estructura pentacoordinada y ha sido ampliamente estudiado como sistema modelo en el que la aproximación RHF no es suficientemente correcta. Presentaremos el registro del espectro electrónico de absorción en el ultravioleta al vacío de este compuesto y procederemos a un estudio de su estructura electrónica. El segundo compuesto estudiado, el dimanganeso pentacarbonilo, es un sistema altamente interesante: presenta un enlace metal-metal que ha interesado a los químicos durante mucho tiempo. De él nos ocuparemos en el último apartado de este capítulo.

En el tercer y último capítulo presentamos un estudio de la interacción existente entre un metal de transición y un elemento del grupo 14 en los carbonilos de metales de transición con sustituyentes de C, Si, Ge y Sn divalentes. En primer lugar, para utilizar un modelo muy simple, analizaremos el doble enlace entre elementos del grupo 14, utilizando el sistema Sn_2H_4 como ejemplo. Como último apartado de esta tesis, entraremos en el estudio del enlace entre un metal de transición y un elemento del grupo 14 analizando las estructuras electrónicas de sistemas modelo en los que este tipo de enlace existe.

- INDICE -

I METODOLOGIA

1	Introducción	I	- 1
2	Energía de correlación	I	- 5
2.1	Componentes dinámica/no dinámica de la energía de correlación	I	- 6
2.2	Contenido físico de la componente no dinámica	I	- 7
3	La interacción de configuraciones	I	-10
3.1	La estructura de la matriz de IC	I	-10
3.2	Propiedades de la matriz de IC	I	-11
3.3	La IC directa	I	-13
3.4	Los métodos de IC contraídas	I	-16
3.4.1	La IC contraída en el espacio externo	I	-17
3.4.2	La IC contraída en el espacio interno	I	-18
3.5	Extrapolación en cálculos IC	I	-20
4	La definición del espacio de orbitales virtuales de valencia	I	-25
4.1	La solución CAS SCF	I	-25
4.2	Otros procedimientos MCSCF	I	-26
4.3	Otros procedimientos para la definición de los orbitales virtuales de valencia	I	-27
5	Teoría de perturbaciones	I	-31
6	Algoritmo CIPSI	I	-37
7	El método MCSCF	I	-42

7.1 Formalismo del método MCSCF	I	-44
7.2 Resolución de las ecuaciones	I	-47
7.3 Selección de configuraciones	I	-49
7.4 La función de onda CAS SCF	I	-50
8 Técnicas espectroscópicas en el UV-vacío	I	-55
8.1 Instrumentación	I	-55
8.1.1 Fuentes	I	-56
8.1.2 Monocromadores	I	-57
8.1.3 Ventanas ópticas	I	-58
8.1.4 Detectores	I	-58

II ESTUDIO TEORICO-EXPERIMENTAL DEL ESPECTRO ELECTRONICO DEL

Fe(CO)₅ Y DEL Mn(CO)₁₀

1 Introducción	II	- 1
2 Parte experimental	II	-17
2.1 Aparatos y métodos	II	-17
2.2 Espectro vuv del Fe(CO) ₅	II	-19
2.3 Espectro vuv del Mn ₂ (CO) ₁₀	II	-20
3 El espectro electrónico del Fe(CO) ₅	II	-26
3.1 Estudio IC	II	-26
3.1.1 Detalles computacionales	II	-29
3.1.2 Resultados y discusión	II	-31
3.1.2.1 Potenciales de ionización	II	-31
3.1.2.2 Estados excitados	II	-35
3.2 Estudio CAS SCF/CCI	II	-41
3.2.1 Detalles computacionales	II	-44

3.2.2 Resultados y discusión	II -45
3.3 Interpretación del espectro	II -50
4 El espectro electrónico del $Mn_2(CO)_{10}$	II -68
4.1 Detalles computacionales	II -68
4.1 Resultados y discusión del espectro	II -69

III ESTUDIO TEORICO DEL ENLACE DOBLE ENTRE UN METAL DE TRANSICION
Y UN ELEMENTO DEL GRUPO 14

1 Introducción	III- 1
2 El doble enlace Sn=Sn	III-10
2.1 Detalles computacionales	III-11
2.2 Resultados y discusión	III-13
3 Estructura de los complejos modelo $MoM'H_2$	III-37
3.1 Detalles computacionales	III-38
3.2 Resultados y discusión	III-40
4 El enlace $Mo=M'$ en los complejos $(CO)_5 Mo=M'H_2$	III-54
4.1 Detalles computacionales	III-54
4.2 Resultados y discusión	III-55

Apendice I: Optimización de geometrías moleculares. El programa

PENTE.

1 Introducción	A1 - 1
2 El sistema de coordenadas	A1 - 2
3 Localización de mínimos en la SEP	A1 - 3
3.1 Métodos que sólo requieren la energía	A1 - 4
3.2 Métodos que usan el gradiente	A1 - 6

3.3 Métodos que usan las derivadas segundas	A1 - 9
4 El programa PENTE	A1 - 9
4.1 Descripción general del programa	A1 -10
4.2 Organización	A1 -10
Apendice II: Estados Rydberg y term-values	
1 Estados Rydberg y term-values	A2 - 1
Apendice III: Bases	

I METODOLOGIA

1 Introduccion

Uno de los principales problemas de la Química Cuántica es el desarrollo de modelos teóricos, trasladables a algoritmos numéricos, que permitan simular las interacciones de los electrones entre sí en un sistema de varias de estas partículas. Aunque la solución exacta de la ec. de Schrödinger no relativista e independiente del tiempo, pueda no ser factible para un sistema de varios electrones, existen diferentes modelos que permiten obtener soluciones suficientemente precisas para explicar, racionalizar y predecir fenómenos químicos.

El teorema variacional establece que dada una función de onda aproximada ψ , que satisface ciertas condiciones de contorno del problema, el valor esperado del hamiltoniano H , es un límite superior a la energía verdadera W .

$$E = \langle \psi | H | \psi \rangle \geq W \quad [1]$$

La forma más simple de ψ para un sistema polielectrónico es la propuesta por Slater¹, en la forma de un producto antisimetrizado de spin-orbitales

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = |\phi_1 \phi_2 \dots \phi_N \rangle \quad [2]$$

Esta elección de la función de onda y la aplicación del principio variacional permite derivar el modelo conocido como *aproximacion Hartree-Fock*². El problema de la resolución de la ec. de Schrödinger se transforma en la resolución de un conjunto de ec. de la forma

$$f(i) \phi(\mathbf{x}_i) = \varepsilon_i \phi(\mathbf{x}_i) \quad [3]$$

donde $f(i)$ es un operador monoeléctrico, conocido como operador de Fock:

$$f(i) = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}} + v^{\text{HF}}(i) \quad [4]$$

donde $v^{\text{HF}}(i)$ es el potencial electrostático *promedio* experimentado por el electrón i debido a la presencia de los otros electrones. La esencia del método HF es la sustitución de la interacción instantánea electrón-electrón por un potencial en el que esta interacción es tratada en forma promediada.

El potencial de Hartree-Fock, $v^{\text{HF}}(i)$, experimentado por el i -ésimo electrón depende de los spin-orbitales usados para describir los demás electrones (es decir, el operador de Fock depende de sus funciones propias). Por tanto, el sistema de ec. [3] es un sistema no lineal y debe resolverse de forma iterativa. El procedimiento usado para la resolución de estas ec. es conocido como método SCF.

La solución de las ec. [3] produce un conjunto de spin-orbitales $\{\phi_k\}$ y energías asociadas $\{\epsilon_k\}$. Los N spin-orbitales con energías inferiores son los spin-orbitales ocupados. El determinante de Slater formado por estos spin-orbitales es la función de onda Hartree-Fock del estado fundamental y es la mejor aproximación variacional al estado fundamental en la forma monodeterminantal. El resto de orbitales del conjunto $\{\phi_k\}$ son los orbitales virtuales.

En principio, hay un conjunto infinito de soluciones de la ec. de Hartree-Fock y un número infinito de spin-orbitales virtuales. En la práctica, las ec. de Hartree-Fock se resuelven introduciendo un conjunto finito de funciones de base $\{\phi_k, k=1,2,\dots,K\}$, expresándose los

spin-orbitales ϕ_i como combinación lineal de estas funciones de base

$$\phi_i = \sum_j c_{ji} \phi_j \quad [5]$$

Esta expansión conduce a transformar las ec. de Hartree-Fock en un conjunto de ec. matriciales (las ec. de Roothaan³) cuya solución permite obtener los coeficientes de expansión $\{c_{ij}\}$.

Cuanto más grande y completo es el conjunto de funciones de base $\{\phi_k\}$, mayor es el grado de flexibilidad en la expansión de los spin-orbitales y menor debe ser la energía asociada. En el límite de una base de dimensión infinita se alcanza un valor límite para la energía, el límite Hartree-Fock. En la práctica este límite no es alcanzable y se obtienen siempre energías algo superiores al límite Hartree-Fock.

Bibliografia

- ¹ Slater, J.C. *Phys.Rev.* **1929**, 34, 1293.
- ² Hartree, D.R. *Proc. Cambridge Phil. Soc.* **1928**, 24, 89.
Slater, J.C. *Phys.Rev.* **1930**, 35, 210.
Fock, V. *Z. Physik.* **1930**, 61, 126.
- ³ Roothaan, C. C. J. *Revs. Mod. Phys.* **1951**, 23, 69; **1960**, 32, 179.

2 Energía de correlacion

La energía de correlación se define como la diferencia entre la energía límite Hartree-Fock (la energía que se obtendría al realizar un cálculo RHF con una base completa) y la energía que se obtendría al resolver de forma exacta la ecuación de Schrödinger no relativista.¹ Esta diferencia de energía refleja el hecho de que el Hamiltoniano HF contiene un potencial de interacción electrón-electrón promedio, en lugar del instantáneo que contiene la ec. de Schrödinger, despreciando así la correlación existente entre los movimientos de los electrones.

La energía de correlación es generalmente una pequeña fracción de la energía total del sistema ($\approx 1\%$), pero lo que la Química estudia son precisamente las pequeñas diferencias de energía existentes, por ejemplo, entre dos estados electrónicos de una molécula, o entre diferentes conformaciones geométricas de un sistema, y esas energías pueden estar seriamente afectadas por el error de correlación.

En particular, habría que destacar el conocido hecho de que la aproximación HF resulta progresivamente menos satisfactoria conforme la distancia internuclear aumenta,² obteniéndose superficies de energía potencial altamente distorsionadas. Además, el error de correlación puede variar sensiblemente entre diferentes estados electrónicos de un mismo sistema.

Este comportamiento de la energía HF puede dar lugar a la idea (equivocada) de que la energía de correlación aumenta conforme los electrones se separan junto con los átomos. Sin embargo este comportamiento tan sólo es una consecuencia de la anterior definición de

la energía de correlación, que junto a la correlación dinámica (referido este término a la idea intuitiva de la correlación del movimiento electrónico³), incluye efectos no dinámicos, debidos a quasi-degeneraciones y a la reordenación de los electrones en capas parcialmente llenas.⁴ Estas anomalías también aparecen en el estudio de estados excitados y sugieren que otro tipo de modelo, como una función de onda multiconfiguracional, es más conveniente para una definición de la energía de correlación.⁵

2.1 Componentes dinámica/no dinámica de la energía de correlación

Hace más de veinte años^{3,4,6} que fue introducida la distinción básica entre las componentes dinámica y no dinámica de la energía de correlación.

La componente no dinámica aparece en la capa de valencia, siendo su origen físico fundamentalmente molecular, puesto que se anula cuando la molécula es separada en átomos libres. El tratamiento correcto de esta componente es crucial en el cálculo de superficies de energía potencial electrónicas.

La componente dinámica requiere esencialmente excitaciones hacia OM virtuales de alta energía, con mayor número de nodos que los OM virtuales de valencia y, aunque puede jugar un papel significativo en las propiedades moleculares, su tratamiento puede ser menos riguroso. La componente dinámica refleja la idea intuitiva de la correlación entre los movimientos de los electrones debido a la interacción electromagnética.

2.2 Contenido físico de la componente no dinámica

Las diferentes contribuciones físicas a la energía de correlación no dinámica pueden analizarse en términos de los OM obtenidos con una base mínima,⁷ siendo también conveniente el uso de OM virtuales localizados. La localización de los OM⁸ define, de forma general, a partir de los n OM ocupados del problema, p ($0 \leq p \leq n$) OM *pares libres*, localizados esencialmente sobre un átomo y $n-p$ OM de enlace esencialmente localizados sobre dos (o más) átomos. En una base mínima, se obtienen $n-p$ OM *virtuales* que también estarán localizados sobre dos átomos y que pueden denominarse *antienlazantes*. Se puede definir una correspondencia biunívoca entre los OM enlazantes y los antienlazantes y asociarlos en una pareja $\{\varphi_i, \varphi_i^*\}$ que estará definida sobre los mismos OA, poseyendo φ_i^* un nodo más que φ_i .

La componente no dinámica de la energía de correlación puede descomponerse ahora en las siguientes contribuciones:

- a) La energía de correlación intraenlace, asociada a la doble excitación $(\varphi_i \rightarrow \varphi_i^*)^2$, que disminuye el peso de la componente iónica en la descripción del enlace.
- b) La energía de correlación inter-enlaces, asociada a excitaciones del tipo $(\varphi_i \rightarrow \varphi_i^*) \cdot (\varphi_j \rightarrow \varphi_j^*)$, que representa la correlación existente entre los movimientos de los electrones de los enlaces i y j . Esta componente es especialmente importante en enlaces múltiples, puesto que reduce los coeficientes de las estructuras doblemente iónicas respecto a las neutras, pero también es importante entre enlaces simples adyacentes.
- c) Otras excitaciones asociadas a la tendencia local de los átomos a obedecer la regla de Hund (máximo spin). Las excitaciones

$(\varphi_i \rightarrow \varphi_j^*) \cdot (\varphi_j \rightarrow \varphi_i^*)$ dan un mayor peso a las componentes atómicas de alto spin.

Estas son las contribuciones principales a la energía de correlación no dinámica.⁹ Puede deducirse que los OM asociados a los pares libres, al no poseer una contrapartida en el espacio virtual de valencia, no contribuirán a estas correcciones. En general, los fenómenos cualitativamente importantes presentes en el enlace químico están bien descritos por la componente no dinámica. Los efectos de la componente dinámica tienen, por contra, un impacto fundamentalmente cuantitativo en la descripción del sistema.

La aproximación más efectiva para tratar los efectos de la correlación no dinámica es el uso de una función de orden cero multiconfiguracional, particularmente una función de onda MCSCF. Sin embargo, no hay que esperar que esta aproximación por si misma permita un tratamiento satisfactorio de los efectos dinámicos. Esto requiere generalmente el efecto acumulado de un gran número de configuraciones que puede obtenerse en un tratamiento de IC posterior.

Bibliografía

- ¹ Lowdin, P. O. *Adv. Chem. Phys.* **1959**, *2*, 207
- ² Slater, J. C. **1930**, *35*, 509.
- ³ Sinanoglu, O. *Proc. Acad. Nat. Sci. USA* **1961**, *47*, 1217.
- ⁴ Silverstone, H. J.; Sinanoglu, O. *J. Chem. Phys.* **1966**, *44*, 1899.
Hollister, C.; Sinanoglu, O. *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 13.
- ⁵ Hosteny, P. R.; Dunning, T. H.; Gilman, R. R.; Pipano, A.; Shavitt, I.
J. Chem. Phys. **1975**, *62*, 4764.
- ⁶ McKoy, V.; Sinanoglu, O. en *Modern Quantum Chemistry vol. 2*, ed. O. Sinanoglu (Academic Press, New York, 1965).
- ⁷ Illas, F.; Merchán, M.; Pelissier, M.; Malrieu, J. P. *Chem. Phys.* **1986**, *107*, 361.
- ⁸ Millié, Ph.; Levy, B.; Berthier, G. en *Localization and delocalization in Quantum Chemistry*, ed. O. Chalvet, R. Daudel, S. Diner y J. P. Malrieu (Riedel, Dordrecht, 1975)
- ⁹ Karafiloglou, P.; Malrieu, J. P. *Chem. Phys.* **1986**, *104*, 383
Spiegelmann, F.; Malrieu, J. P.; Maynau, D.; Zurru, J. P. *J. Chim. Phys.* **1986**, *83*, 69.

3 La interacción de configuraciones

La IC es una aplicación directa del método de variaciones lineales al cálculo de funciones de onda electrónicas. Dos características de este método lo hacen particularmente atractivo:

- i) al contrario de otros métodos más restringidos en la forma de la función de onda, puede, en principio, proveernos de soluciones precisas de la ec. de Schrödinger no relativista
- ii) es un método general, aplicable, en principio, a cualquier estado electrónico de cualquier sistema atómico o molecular

La cualificación "en principio" aplicada a las dos características anteriores del método IC es altamente significativa, puesto que debido a su lenta convergencia y a dificultades en el tratamiento de estados excitados, la aplicación práctica del método es bastante limitada.

3.1 La estructura de la matriz de IC

Suponiendo que se disponga de un conjunto arbitrario de $2K$ spin-orbitales $\{\chi_i\}$ (por ejemplo, resolviendo las ec. de Roothaan), se puede construir una función de onda de prueba $|\psi_0\rangle$ como el determinante formado con los N spin orbitales de menor energía

$$|\psi_0\rangle = |\chi_1 \chi_2 \dots \chi_N\rangle \quad [1]$$

Además de este determinante se pueden construir en la base monoeléctronica de orbitales $\{\chi_i\}$ otros muchos (hasta un total de $\binom{2K}{N}$). Se puede usar este conjunto de funciones polielectronicas como una base en la que expandir la función de onda exacta $|\Phi_0\rangle$

$$|\Phi_0\rangle = c_0 \cdot |\Psi_0\rangle + \sum_{ar} c_a^r \cdot |\Psi_a^r\rangle + \sum_{\substack{a < b \\ r < s}} c_{ab}^{rs} \cdot |\Psi_{ab}^{rs}\rangle + \sum_{\substack{a < b < c \\ r < s < t}} c_{abc}^{rst} \cdot |\Psi_{abc}^{rst}\rangle + \dots$$

[2]

En esta expresión $|\Psi_a^r\rangle$ son determinantes que difieren de $|\Psi_0\rangle$ en que el spin-orbital χ_a ha sido sustituido por el χ_r (son monoexcitaciones respecto de $|\Psi_0\rangle$); $|\Psi_{ab}^{rs}\rangle$ difieren de $|\Psi_0\rangle$ en dos spin-orbitales (diexcitaciones) y así sucesivamente. Esta es la forma de la función de onda *full CI*. La proyección de la ec. de Schrödinger en esta base da lugar a un conjunto de ec. algebraicas muy simple

$$\sum_J (H_{IJ} - E \delta_{IJ}) \cdot c_{IJ} = 0 \quad I = 1, 2, \dots, \binom{2K}{N} \quad [3]$$

donde c_{IJ} se refieren a los coeficientes c_0 , c_a^r , c_{ab}^{rs} , ... de la ec. [2]. La resolución de este conjunto de ec. (equivalentemente, la diagonalización del hamiltoniano electrónico en la base de determinantes completa), permite obtener, en principio, las energías exactas de todos los estados del sistema. Sin embargo, como puede comprobarse fácilmente, incluso con bases monoeléctricas relativamente modestas en sistemas de unos pocos electrones, la dimensión de la base de determinantes $\{|\Psi_I\rangle\}$ alcanza cifras enormes, haciendo la resolución de estas ecuaciones una tarea computacionalmente innecesaria.

3.2 Propiedades de la matriz de IC

A efectos de claridad en el desarrollo que sigue se puede reescribir la ec. [2] en la forma

$$|\Phi_0\rangle = c_0 \cdot |\Psi_0\rangle + \sum_M c_M \cdot |\Psi_M\rangle + \sum_D c_D \cdot |\Psi_D\rangle + \sum_T c_T \cdot |\Psi_T\rangle + \dots \quad [4]$$

donde $|\Psi_M\rangle$ representa todos los términos monoexcitados, $|\Psi_D\rangle$ los diexcitados, y en general $|\Psi_N\rangle$ representaría los n -excitados respecto a

$|\Psi_0\rangle$. La matriz hamiltoniana en esta base tiene la estructura

$$\begin{array}{cccccc}
 \langle \Psi_0 | H | \Psi_0 \rangle & 0 & \langle \Psi_0 | H | \Psi_D \rangle & 0 & 0 & 0 \dots \\
 & \langle \Psi_M | H | \Psi_M \rangle & \langle \Psi_M | H | \Psi_D \rangle & \langle \Psi_M | H | \Psi_T \rangle & 0 & 0 \dots \\
 & & \langle \Psi_D | H | \Psi_D \rangle & \langle \Psi_D | H | \Psi_T \rangle & \langle \Psi_D | H | \Psi_Q \rangle & 0 \dots \\
 & & & \langle \Psi_T | H | \Psi_T \rangle & \langle \Psi_T | H | \Psi_Q \rangle & \langle \Psi_T | H | \Psi_P \rangle \\
 & & & \vdots & & \vdots
 \end{array} \quad [5]$$

y las siguientes propiedades

1. Para un determinante $|\Psi_0\rangle$ igual al determinante HF (caso anteriormente supuesto) no hay terminos de interacción entre $|\Psi_0\rangle$ y $|\Psi_M\rangle$, como consecuencia del teorema de Brillouin.
2. Dado que el hamiltoniano electrónico esta compuesto tan sólo de operadores mono- y bi-electrónicos, no hay acoplamiento entre determinantes que difieren en más de dos spin-orbitales.
3. El efecto de las monoexcitaciones sobre la energía del estado fundamental es muy pequeño en relación al papel jugado por las diexcitaciones o tetraexcitaciones. Sin embargo, su efecto sobre la distribución de carga y sobre propiedades monoeléctricas como el momento dipolar es importante. La situación es diferente para estados excitados, en los que las monoexcitaciones juegan un papel primordial.
4. Puesto que las monoexcitaciones se mezclan directamente con $|\Psi_0\rangle$ es de esperar que sean estos términos los que determinen, fundamentalmente, la energía de correlación. Las tetraexcitaciones son más importantes que las mono- o tri-excitaciones si tan sólo nos interesamos por el estado fundamental.

A pesar de su flexibilidad y simplicidad teórica, la obtención

de la función de onda IC está lejos de ser una tarea simple. Es evidente, a partir de la discusión anterior, que el número de términos necesarios para realizar una IC completa sobrepasa rápidamente las proporciones de "lo razonable" incluso para sistemas químicos de talla media.

Para solucionar este problema se han desarrollado diversas aproximaciones a la IC completa, que siguen esencialmente dos filosofías diferentes

- No considerar un desarrollo excesivamente grande de la función de IC, sino incluir en el desarrollo variacional únicamente los términos más importantes, considerando de forma perturbacional el resto de configuraciones que interaccionan al segundo, tercer o cuarto orden con el conjunto de configuraciones que constituye el espacio variacional
- Incluir de forma variacional un gran número de configuraciones ($>10^6$) en el desarrollo de la función de onda, para evitar la construcción explícita de la matriz de hamiltoniana, eliminando así los problemas de almacenamiento de esta enorme matriz

3.3 La IC directa

Las técnicas modernas de IC están basadas en la aproximación de Roos y Siegbahn.¹ Esta aproximación evita la construcción explícita de la matriz hamiltoniana y trabaja directamente con una lista ordenada de integrales en la base de orbitales moleculares. Un adecuado punto de partida para la descripción del método es el Hamiltoniano electrónico escrito en el lenguaje de la segunda cuantización

$$H = \sum_{pq} (p|h|q)E_{pq} + \frac{1}{2} \sum_{pqrs} (pq|rs)(E_{pq} E_{rs} - \delta_{qr} E_{ps}) \quad [6]$$

donde p, q, r, s se refieren a orbitales moleculares (OM) y E_{pq} son los generadores del grupo unitario,² definidos como

$$E_{pq} = \sum_{\sigma} a_{i\sigma}^+ \cdot a_{j\sigma} \quad [7]$$

donde $i\sigma$ y $j\sigma$ son spin-orbitales y a^+ y a son los operadores creación y aniquilación. Los generadores obedecen la siguiente relación de conmutación

$$[E_{ij}, E_{kl}] = \delta_{jk} E_{il} - \delta_{il} E_{kj} \quad [8]$$

que permite la expresión [6] para el Hamiltoniano.

La principal tarea en la diagonalización de la matriz hamiltoniana es la construcción del vector σ

$$\sigma = \sum_{\nu} H_{\mu\nu} c_{\nu} \quad [9]$$

donde μ y ν son etiquetas que se aplican a la base de configuraciones elegida y c es la función de onda de la iteración previa. Si en esta ecuación se expresan los elementos $H_{\mu\nu}$ en función de las integrales mono- y bielectrónicas y de los generadores del grupo unitario, se obtiene

$$\sigma_{\mu} = \sum_{\nu pq} A_{pq}^{\mu\nu} \cdot (p|h|q) \cdot c_{\nu} + \frac{1}{2} \sum_{\nu pqrs} A_{pqrs}^{\mu\nu} \cdot (pq|rs) \cdot c_{\nu} \quad [10]$$

donde

$$\begin{aligned} A_{pq}^{\mu\nu} &= \langle \mu | E_{pq} | \nu \rangle \\ A_{pqrs}^{\mu\nu} &= \langle \mu | E_{pq} E_{rs} - \delta_{qr} E_{ps} | \nu \rangle \end{aligned} \quad [11]$$

se denominan *coeficientes de acoplamiento*. Los coeficientes de acoplamiento bielectrónicos $A_{pqrs}^{\mu\nu}$ pueden expresarse como suma de productos de coeficientes de acoplamiento monoeléctricos

$$A_{pqrs}^{\mu\nu} = \sum_{\kappa} A_{pq}^{\mu\kappa} \cdot A_{rs}^{\kappa\nu} - \delta_{qr} \cdot A_{ps}^{\mu\nu} \quad [12]$$

Las diferentes implementaciones existentes difieren en el tratamiento del término producto. Wetmore y Segal³ usan [12] para construir fórmulas para la obtención por la vía convencional de la matriz hamiltoniana. Paldus⁴ trata este producto como un producto de dos matrices dispersas en los índices de las configuraciones. En el método de Shavitt⁵ se utilizan fórmulas especiales para el cálculo del producto, identificándose los casos especiales mediante un grafo. En todos estos métodos los productos se calculan una sólo vez, almacenándolos en un fichero que se vuelve a utilizar en cada iteración. Los métodos no son lo suficientemente eficientes para poder evaluar los productos en cada iteración y los problemas de almacenamiento no se evitan.

Siegbahn⁶ ha propuesto una formulación algo diferente, en la que sólo se almacenan los coeficientes de acoplamiento monoeléctricos ($A_{pq}^{\mu\kappa}$), ordenados según el índice κ . De esta forma los productos de coeficientes $A_{pq}^{\mu\kappa} \cdot A_{rs}^{\kappa\nu}$ pueden formarse directamente usando el mismo grupo de $A_{pq}^{\mu\kappa}$, que están ordenados secuencialmente. Sin embargo, el problema de almacenamiento no se evita, puesto que la lista de coeficientes $A_{pq}^{\mu\kappa}$ es bastante grande y tiene que leerse en cada iteración.

Knowles y Handy⁷ han propuesto el uso de determinantes, en lugar de funciones propias de spin para evitar la necesidad de un gran espacio en disco. Una desventaja obvia de este procedimiento es que aumenta enormemente el número de funciones de base, y por tanto, la dimensión del vector de IC.

Duch⁸ ha propuesto una modificación al método original de Siegbahn en la que los coeficientes $A_{pq}^{\mu\kappa}$ se calculan a una velocidad

comparable a su lectura de un fichero en disco, eliminando el problema del almacenamiento, no así el del enorme tiempo de cálculo requerido.

En su forma original,¹ el método de la IC directa podía aplicarse solamente a una única configuración de referencia a capa cerrada y a todas las mono- y diexcitaciones que podían generarse a partir de ella. El trabajo posterior de Siegbahn⁹ permitió generalizar la forma de la función de onda para poder tratar un conjunto de configuraciones de referencia y todas las mono- y diexcitaciones generadas a partir de ellas.

En la forma puramente variacional descrita anteriormente, el método tan sólo es aplicable a espacios de referencia muy restringidos (algunas configuraciones), puesto que el número de mono- y diexcitaciones crece rápidamente.

Una idea que se ha mostrado muy fructífera consiste en congelar ciertos coeficientes en la función de onda, fijándolos a sus valores al primer orden, reduciendo de esta forma el número de parámetros variacionales a optimizar. Sobre esta base se han desarrollado los métodos de IC contraídas (CCI).

3.4 Los métodos de IC contraídas

Para poder explicar las dos formas básicas de contraer una expansión de IC es necesario definir dos conjunto de orbitales, los orbitales internos y externos.¹⁰ Dado un conjunto de configuraciones de referencia, los orbitales internos son aquellos que están (simple o doblemente) ocupados en alguna de las configuraciones de referencia; los orbitales externos son aquellos que no están ocupados en ninguna de las configuraciones de referencia. Generalmente, la dimensión del conjunto

de orbitales externos es mucho mayor que la del de los orbitales internos, siendo esta diferencia la base de la efectividad de los métodos CCI.

Dada esta división de los OM, la función de onda MRSDCI puede escribirse en la forma

$$|\psi\rangle = \sum_I c_I \cdot |\phi_I\rangle + \sum_S \sum_a c_a^S \cdot |\phi_a^S\rangle + \sum_D \sum_{ab} c_{ab}^D \cdot |\phi_{ab}^D\rangle \quad [13]$$

donde $|\phi_I\rangle$ representa las configuraciones internas, $|\phi_a^S\rangle$ las monoexcitaciones externas y $|\phi_{ab}^D\rangle$ las diexcitaciones externas. El conjunto $\{|\phi_I\rangle\}$ no es necesariamente igual al espacio de referencia. Este es generalmente un subconjunto de $\{|\phi_I\rangle\}$ siendo además de una dimensión mucho más pequeña.

Como ya se ha señalado, hay dos formas de contraer una expansión IC usando la clasificación de OM anteriormente realizada: la contracción externa y la interna. La contracción externa es más efectiva cuando el número de configuraciones de referencia es pequeño (< 20), siendo más eficiente la interna para espacios de referencia relativamente grandes ($\cong 1000$).

3.4.1 La IC contraída en el espacio externo

La contracción externa propuesta por Siegbahn^{11,12} consiste en construir un nuevo conjunto de configuraciones $|\phi^\mu\rangle$ agrupando conjuntamente todas las configuraciones $|\phi_a^S\rangle$ o $|\phi_{ab}^D\rangle$ con ocupaciones idénticas en el espacio interno

$$\begin{aligned} |\phi^S\rangle &= \sum_a \kappa_a^S \cdot |\phi_a^S\rangle \\ |\phi^D\rangle &= \sum_{ab} \kappa_{ab}^D \cdot |\phi_{ab}^D\rangle \end{aligned} \quad [14]$$

La expresión para la función de onda MRSDCI externamente contraída es

entonces

$$|\psi\rangle = \sum_I c_I \cdot |\phi_I\rangle + \sum_S c_S \cdot |\phi^S\rangle + \sum_D c_D \cdot |\phi^D\rangle \quad [15]$$

Los coeficientes κ_a^S y κ_{ab}^D se determinan al primer orden de perturbación

$$\begin{aligned} \kappa_a^S &= \langle \psi_0 | H | \phi_a^S \rangle / (E_0 - \langle \phi_a^S | H | \phi_a^S \rangle) \\ \kappa_{ab}^D &= \langle \psi_0 | H | \phi_{ab}^D \rangle / (E_0 - \langle \phi_{ab}^D | H | \phi_{ab}^D \rangle) \end{aligned} \quad [16]$$

La función de onda de orden cero $|\psi_0\rangle$ y su energía $E_0 = \langle \psi_0 | H | \psi_0 \rangle$ se determinan variacionalmente en el espacio constituido por todas las configuraciones internas $|\phi_I\rangle$.

De esta forma, el número de parámetros variacionales a optimizar se reduce enormemente, obteniéndose energías que difieren en menos de un 2% de las obtenidas sin contracción.¹³ Un problema que puede presentarse¹⁴ es que en determinados casos algunos de los coeficientes κ se anulen debido al teorema de Brillouin, obteniéndose resultados menos satisfactorios. Además, los coeficientes de la contracción, κ , son diferentes según el estado de interés, no pudiendo obtenerse varios estados en el mismo cálculo, aunque se use el mismo espacio de referencia.

3.4.2 La IC contraída en el espacio interno

En esta aproximación^{12,15} las configuraciones externas se generan aplicando operadores de diexcitación a la función de onda de referencia tomada como conjunto

$$|\psi_{ij}^{ab}\rangle = (E_{ai} E_{bj} + E_{aj} E_{bi}) |\phi_0\rangle \quad [17]$$

Esta operación genera configuraciones $|\psi_{ij}^{ab}\rangle$ que son combinaciones lineales de las "configuraciones simples" $|\phi_{ab}^D\rangle$, con estados internos D diferentes. Con respecto a la contracción externa, el método presenta

dos ventajas:

i) Las configuraciones $|\psi_{ij}^{ab}\rangle$ expanden exactamente el espacio de configuraciones que interacciona al primer orden con el espacio de referencia

ii) El número de configuraciones contraídas $|\psi_{ij}^{ab}\rangle$ es esencialmente independiente del número de configuraciones en el espacio de referencia, dependiendo únicamente del número de orbitales correlados

Por el contrario, aparecen diferentes problemas técnicos. Las configuraciones contraídas no son ortogonales; la ortogonalización es relativamente fácil de hacer para las configuraciones $|\psi_{ab}^D\rangle$, pero puede ser más costosa para las $|\psi_a^S\rangle$, mucho más abundantes. La estructura de cada configuración contraída es muy compleja, pudiendo ser cada una combinación lineal de cientos de configuraciones no contraídas, hecho este que complica enormemente el cálculo de los coeficientes de acoplamiento.

Werner y Knowles¹⁴ han propuesto una modificación del método original para resolver estos inconvenientes. Para paliar el problema de la no ortogonalidad de las configuraciones han usado funciones propias de spin ortogonales, lo que facilita el cálculo de los coeficientes de acoplamiento asociados a las configuraciones internas y a las simples-externas. Las dobles-externas son contraídas como en [14]. Igualmente han desarrollado un método que permite la evaluación de los coeficientes de acoplamiento en cada iteración del procedimiento de diagonalización, sin necesidad de escribirlos en un soporte externo.

Cuando se compara la efectividad de ambos métodos de contracción resultan bastante claras las ventajas de la contracción

interna cuando la dimensión del espacio de referencia aumenta. Para espacios de referencia pequeños la contracción externa es más simple y efectiva.

3.5 Extrapolación en cálculos IC

Debido a la imposibilidad, en la mayor parte de los casos, de realizar una IC completa, se han desarrollado diferentes procedimientos que truncan la IC mediante una selección de los términos más importantes. Para tener en cuenta, de alguna forma, el efecto de las configuraciones omitidas, se han desarrollado diferentes métodos de extrapolación.

Una estimación de la contribución energética de las configuraciones omitidas viene dada por la suma de las contribuciones de cada una de estas configuraciones. Puesto que estas contribuciones se estiman generalmente mediante teoría de perturbaciones al segundo orden, relativa al espacio de referencia,¹⁶ o por métodos equivalentes,¹⁷ los efectos de orden superior, debidos a las interacciones de las configuraciones omitidas con términos no incluidos en la referencia, son despreciados. Buenker y Peyerimhoff^{17,18} han introducido un factor de escala empírico para corregir la suma de las contribuciones energéticas de las configuraciones omitidas

$$\Delta E_{tr}(\tau) = \lambda \cdot \sum_i \Delta E_i \quad [18]$$

donde $\Delta E_{tr}(\tau)$ es el error de truncatura estimado para un umbral de selección τ y ΔE_i es la contribución energética de la i -ésima configuración. Para determinar el factor de escala, λ , se llevan a cabo diferentes selecciones a diferentes valores del umbral τ y se escoge el

factor λ que hace que la corrección sea lo más constante posible. Posteriormente se realiza una extrapolación para $\tau=0$.

Otros esquemas de extrapolación se han desarrollado para introducir las contribuciones de las configuraciones fuera del conjunto de mono- y di-excitaciones del subespacio de referencia. En el caso mono-referencial, la principal contribución energética omitida en un cálculo SDCI proviene de las tetraexcitaciones. La corrección de este tipo más usada es la conocida como corrección de Davidson¹⁹

$$\Delta E_0 = \Delta E_D \cdot (1 - c_0^2) \quad [19]$$

donde ΔE_0 es la contribución estimada de las tetraexcitaciones, ΔE_D la contribución total de las mono- y diexcitaciones y c_0 es el coeficiente de la configuración de referencia en la función de onda SDCI normalizada. Se han empleado también otras variantes de esta corrección.^{20,21,22}

La corrección de Davidson es adecuada únicamente en el rango en que la mayor contribución a la energía de correlación, fuera del espacio de las mono- y diexcitaciones, provenga de las tetraexcitaciones y los coeficientes al primer orden de las diexcitaciones sean próximos a los coeficientes IC.²²

En el caso de funciones de onda multirreferenciales se ha usado frecuentemente una extensión de la corrección de Davidson^{23,24,25} y se ha encontrado empíricamente que produce buenos resultados, aunque no tiene una base teórica firme. Esta extensión toma la forma

$$\Delta E_0 = \left(1 - \sum_{i \in \{\text{ref}\}} c_i^2\right) \cdot (E_{\text{MR-CI}} - E_{\text{ref}}) \cdot f(N) \quad [20]$$

donde c_i representa los coeficientes de las configuraciones del espacio de referencia en la función de onda MR-CI, $E_{\text{MR-CI}}$ es la energía de la

función de onda MR-CI (exacta o extrapolada), E_{ref} es la energía de la función de onda de referencia y $f(N)$, incluido en ocasiones, es un factor que depende del número de electrones y asegura que ΔE_0 se anula para $N=2$.

La aplicación de este tipo de correcciones ha de realizarse teniendo en cuenta que, en ambos casos (mono- y multi-configuracional), se tiende a sobreestimar la contribución verdadera de las tetraexcitaciones. Esta sobreestimación es bastante significativa cuando el número de electrones es pequeño, siendo evidente en el caso límite de un par de electrones. Este problema se intenta paliar introduciendo el factor de escala $f(N)$, función del número de electrones y que reduce la corrección a cero cuando $N=2$.^{21,24} La forma más simple de este factor es

$$f(N) = (N-2)/N \quad [21]$$

aunque no existen argumentos teóricos que favorezcan una u otra forma particular de este factor.

Una segunda fuente de error proviene de la aplicación de la corrección de Davidson al caso multirreferencial. De nuevo puede demostrarse que se sobreestima la corrección acudiendo a un caso límite. Si la función de onda MR-CI corresponde a una expansión *full-CI* cualquier extrapolación es superflua, pero la ecuación [20] aun predice una corrección no nula.

A pesar de los defectos señalados, el uso de este tipo de correcciones como parte de un esquema de extrapolación con diferentes subespacios de referencia, observando simultáneamente la convergencia de la energía MR-CI no corregida, parece ser un procedimiento bastante efectivo.²⁵

Bibliografia

- ¹ Roos, B.O. *Chem. Phys. Lett.* **1972**, *15*, 153.
Roos, B.O.; Siegbahn, P.E.M. en *Methods of Electronic Structure Theory*; H.F. Shaeffer II, Ed.; Plenum, New York
- ² J. Paldus en *Lecture Notes in Chemistry: The Unitary Group*, J. Hinze, Ed.; Springer, Berlin, 1981.
I. Shavitt ib.
- ³ Wetmore, R.W.; Segal, G.A. *Chem. Phys. Lett.* **1975**, *36*, 478.
- ⁴ Paldus, J. *J. Chem. Phys.* **1971**, *61*, 5321.
- ⁵ Shavitt, I. *Int. J. Quant. Chem.* **1978**, *12*, 5.
- ⁶ Siegbahn, P.E.M. *Chem. Phys. Lett.* **1984**, *109*, 417.
- ⁷ Knowles, P.J.; Handy, N.C. *Chem. Phys. Lett.* **1984**, *111*, 315.
- ⁸ Duch, W. *Int. J. Quant. Chem.* **1985**, *27*, 59.
Duch, W. *Chem. Phys. Lett.* **1986**, *124*, 442.
- ⁹ Siegbahn, P.E.M. *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 1647.
- ¹⁰ Silverstone, H.J.; Sinanoglu, O. *J. Chem. Phys.* **1966**, *44*, 1899.
- ¹¹ Siegbahn, P.E.M. *Chem. Phys.* **1977**, *25*, 197.
Siegbahn, P.E.M. *Int. J. Quant. Chem.* **1983**, *23*, 1869.
- ¹² Siegbahn, P.E.M. en *Current Aspects of Quantum Chemistry. Proceedings of the International Congress*, Barcelona 1981 (Elsevier)
- ¹³ Blomberg, M.R.A.; Siegbahn, P.E.M. *Mol. Phys.* **1982**, *47*, 127.

- ¹⁴ Werner, H. J.; Knowles, P. J. *J. Chem. Phys.* **1988**, *89*, 5803.
- ¹⁵ Meyer, W. en *Methods of Electronic Structure Theory*; Ed. H.F. Schaefer III, Plenum, N.Y. **1977**.
Siegbahn, P.E.M. *Int. J. Quant. Chem.* **1980**, *18*, 1229.
Werner, H. J.; Reinsch, E. A. *J. Chem. Phys.* **1982**, *76*, 3144.
- ¹⁶ Shavitt, I. en *Methods of Electronic Structure Theory*, Ed. H.F. Schaefer III (plenum, NY, 1977)
- ¹⁷ Buenker, R. J.; Peyerimhoff, S.D. *Theoret. Chim. Acta* **1974**, *35*, 33.
- ¹⁸ Buenker, R. J.; Peyerimhoff, S.D. *Theoret. Chim. Acta* **1975**, *39*, 217.
Buenker, R. J.; Peyerimhoff, S.D.; Butscher, W. *Mol. Phys.* **1978**, *37*, 771.
- ¹⁹ Langhoff, S.R.; Davidson, E.R. *Int. J. Quantum Chem.* **1974**, *8*, 61.
- ²⁰ Siegbahn, P.E.M. *Chem. Phys. Lett.* **1978**, *55*, 386.
Luken, W.L. *Chem. Phys. Lett.* **1978**, *58*, 421.
Ruttink, P. J. A. *Chem. Phys. Lett.* **1981**, *79*, 253.
- ²¹ Pople, J. A.; Seeger, R.; Krishnan, R. *Int. J. Quantum Chem. Symp.* **1977**, *11*, 149.
- ²² Davidson, E.R.; Silver, D.W. *Chem. Phys. Lett.* **1977**, *52*, 403.
- ²³ Hirsch, G.; Bruna, P. J.; Peyerimhoff, S.D.; Buenker, R. J. *Chem. Phys. Lett.* **1977**, *52*, 442.
- ²⁴ Burton, P.G.; Buenker, R. J.; Bruna, P. J.; Peyerimhoff, S.D. *Chem. Phys. Lett.* **1983**, *95*, 379.
- ²⁵ Buenker, R. J.; Peyerimhoff, S.D. en *New Horizons of Quantum Chemistry*, P.O. Lowdin y B. Pullman Ed. (Reidel, Dordrecht, 1983)

4 La definición del espacio de orbitales virtuales de valencia

La práctica corriente en la realización de cálculos IC es la elección de los OM SCF canónicos como el conjunto de funciones monoeléctricas para la construcción de las funciones N-eleéctricas de base (determinantes o configuraciones) para la IC. Aunque esta es la solución menos costosa, no es la óptima, sobre todo en los casos en que exista una componente importante de correlación no dinámica.

Los OM virtuales canónicos provenientes de un cálculo SCF son una mezcla completa de funciones de valencia, difusas y funciones ricas en nodos. Si se han introducido orbitales de tipo Rydberg, estos aparecerán con grandes coeficientes entre los primeros OM virtuales. Los siguientes OM no poseerán, en general, una naturaleza clara, siendo imposible extraer el carácter de valencia de algunos de ellos. Se comprende entonces que, con estos orbitales de base, será difícil recuperar una parte importante de la energía de correlación no dinámica. Al estar difuminado el carácter de valencia de los OM virtuales sobre varios de éstos, también la energía de correlación no dinámica estará muy dispersa, siendo necesario una expansión IC grande para incorporar una parte importante de esta componente de la energía de correlación.

4.1 La solución CAS SCF

La mejor solución posible para definir un conjunto de OM virtuales de valencia reside en el uso de los métodos multiconfiguracionales. Cuando la función de onda MC SCF es isomórfica a

la función de onda *full valence CI* (es decir, es equivalente a una IC completa sobre los OM de valencia), el conjunto de OM variacionalmente obtenidos definen el mejor conjunto de OM ocupados y virtuales de valencia. Desgraciadamente, el procedimiento es, en general, bastante costoso, puesto que la dimensión de una IC completa en el espacio de OM de valencia es muy grande, incluso para pequeñas moléculas poliatómicas. La solución comunmente adoptada consiste en reducir la dimensión del espacio de orbitales activos a una fracción del conjunto de orbitales de valencia, seleccionados generalmente en base a criterios de tipo físico. La solución *full valence CAS SCF* debe considerarse como un límite a aproximar mediante métodos menos costosos.

4.2 Otros procedimientos MC SCF

Como función de onda MC SCF para la construcción de un conjunto de OM virtuales de valencia puede usarse una función de onda restringida a un producto antisimetrizado de funciones de pares

$$\Psi = A \prod_i \phi_i \quad [1]$$

donde ϕ_i es un geminal de dos electrones de spin opuesto. Si ϕ_i corresponde a un par libre, tendrá la forma

$$\phi_i = \varphi_i \bar{\varphi}_i \quad [2]$$

mientras que para pares de electrones de enlace tomará la forma

$$\phi_i = \lambda \cdot (\varphi_i \bar{\varphi}_i) + \mu \cdot (\varphi_i \bar{\varphi}_i^* + \varphi_i^* \bar{\varphi}_i) + \nu \cdot (\varphi_i^* \bar{\varphi}_i^*) \quad [3]$$

e involucrará dos OM, el enlazante φ_i y el antienlazante φ_i^* . La determinación variacional de φ_i y φ_i^* definirá un conjunto de OM de valencia. La energía de correlación calculada con esta función de onda

no incorporará de forma completa la energía de correlación no dinámica, pero una vez definido el espacio de OM de valencia, su cálculo es más fácil.

Puede también usarse una función MC SCF restringida, limitando las configuraciones seleccionadas a unas pocas diexcitaciones a partir del determinante SCF

$$\Psi = \phi_0 + \sum_{ii} \kappa_{ii}^{kk} \cdot \phi_{ii}^{kk} \quad [4]$$

donde el índice i corre sobre todos los enlaces (excluyendo pares libres) y k corresponde a los OM antienlazantes correspondientes.

Aunque estos procedimientos no son adecuados, en general, para obtener la energía de correlación del sistema, permiten definir, de una forma clara un conjunto de OM virtuales de valencia bien localizados, y adecuados para tratamientos más extensos que permitan recuperar una parte importante de la energía de correlación.

4.3 Otros procedimientos para la definición de los OM virtuales de valencia

Existen aproximaciones menos costosas para la definición de los OM virtuales de valencia que tienen en común la utilización de algún criterio no energético.

El procedimiento PAO (*projected atomic orbitals*) de Ley y col.¹ proyecta los orbitales atómicos HF del átomo libre en el espacio de OM virtuales. Si \mathcal{P}_F es el proyector en la base de OM ocupados y \mathcal{P}_S en la base de orbitales atómicos, podemos definir el proyector en el espacio de OM virtuales como

$$Q_F = P_S - P_F = \sum_j |\varphi_j\rangle\langle\varphi_j|, \quad j \in \{\text{virt}\} \quad [5]$$

A continuación los orbitales atómicos HF del átomo libre se proyectan en el espacio de OM virtuales

$$\chi'_p = Q_F \chi_p \quad [6]$$

y se diagonaliza la matriz de solapamiento de los orbitales proyectados,

$$S_{pq} = \langle\chi'_p|\chi'_q\rangle \quad [7]$$

Los vectores propios que posean los mayores valores propios asociados son OM virtuales con componentes fundamentalmente de valencia. Puede obtenerse un conjunto de OM virtuales de carácter de no-valencia mediante un adecuado procedimiento de ortogonalización.

El procedimiento HAO (*hybridized atomic orbitals*) de Illas y col.² es una versión mejorada del método de Levy y col. En este procedimiento se definen orbitales atómicos híbridos a partir de los OM ocupados, que luego se proyectan en el espacio de OM virtuales, igual que en el procedimiento PAO. Los orbitales atómicos híbridos se obtienen seleccionando las combinaciones lineales de orbitales atómicos más ocupadas en el espacio de Fock

$$\rho_{pq} = \sum_r^{\text{occ}} c_{rp} c_{rq}$$

$$\rho^A = \sum_{p,q \in A} |p\rangle \rho_{pq} \langle q| \quad [8]$$

y diagonalizando el bloque ρ^A

$$\rho^A |\chi_A\rangle = n_i \cdot |\chi_A\rangle, \quad 0 \leq n_i \leq 1 \quad [9]$$

Los valores propios n_i próximos a la unidad corresponden a pares libres

del átomo A, los próximos a $1/2$ a orbitales atómicos híbridos que forman enlaces entre el átomo A y sus vecinos y los próximos a cero a combinaciones lineales de orbitales atómicos no ocupadas y que, generalmente, no poseen un carácter de valencia.

Si se proyectan en primer lugar los p pares libres y se ortogonalizan simétricamente sus proyecciones, se obtiene un conjunto de p OM correspondientes a los pares libres SCF localizados. Los OM enlazantes ocupados se obtienen como el complemento ortogonal, en el espacio de Fock a estos p OM pares libres. Por último, se utilizan los orbitales atómicos híbridos así definidos para determinar los orbitales virtuales de valencia en la misma forma que en el procedimiento de Levy y col.

Bibliografia

¹ Chambaud, G.; Gerard-Ain, M.; Kassab, E.; Levy, B.; Pernot, P. *Chem. Phys.* **1984**, *90*, 271.

² Illas, F.; Merchán, M.; Pelissier, M.; Malrieu, J.P. *Chem. Phys.* **1986**, *107*, 361.

5 Teoría de perturbaciones

Un procedimiento muy efectivo para el cálculo de la energía de correlación, que no es variacional pero que es consistente con la talla (*size consistent*) a cada nivel, es la teoría de perturbaciones. En esta aproximación, el hamiltoniano del sistema es separado en dos componentes: un hamiltoniano de orden cero, H_0 , con funciones propias y valores propios conocidos y una perturbación, V . Las contribuciones a la energía de correlación (y a las correcciones a la función de onda) son consideradas de forma sistemática, como una suma infinita de términos de complejidad creciente. Las expresiones de esas contribuciones contienen los valores propios de H_0 y elementos matrices de la perturbación entre las funciones propias de H_0 .

Históricamente, la utilización de métodos perturbativos para el tratamiento de la energía de correlación es muy antigua,¹ debiendo su éxito, fundamentalmente, a su propiedad de consistencia con la talla. La teoría de perturbaciones aplicada al problema de la correlación electrónica es conocida como teoría de perturbación de Rayleigh y Schrödinger (RSTP) o también teoría de perturbaciones de varios cuerpos (MBPT), por su popularidad entre los físicos interesados en el tratamiento de sistemas infinitos.

Supóngase que se pretende resolver el problema secular

$$H |\Phi_i\rangle = (H_0 + V) |\Phi_i\rangle = \epsilon_i |\Phi_i\rangle \quad [1]$$

y que las funciones propias y valores propios de H_0 son conocidos

$$H_0 |\varphi_i^{(0)}\rangle = E_i^{(0)} |\varphi_i^{(0)}\rangle \quad [2]$$

Si la perturbación V es pequeña, podemos esperar que \mathcal{E}_i y $|\Phi_i\rangle$ sean razonablemente próximos a $E_i^{(0)}$ y $|\varphi_i^{(0)}\rangle$. Para obtener unas correcciones a $E_i^{(0)}$ y $|\varphi_i^{(0)}\rangle$ que sistemáticamente permitan mejorarlas y obtener aproximaciones cada vez mejores a \mathcal{E}_i y $|\Phi_i\rangle$, introduciremos un parametro de perturbación, λ

$$H = H_0 + \lambda V \quad [3]$$

y desarrollaremos los valores propios y funciones propias de H en una serie de Taylor en este parámetro

$$\mathcal{E}_i = E_i^{(0)} + \lambda \cdot E_i^{(1)} + \lambda^2 \cdot E_i^{(2)} + \dots \quad [4]$$

$$|\Phi_i\rangle = |\varphi_i^{(0)}\rangle + \lambda \cdot |\varphi_i^{(1)}\rangle + \lambda^2 \cdot |\varphi_i^{(2)}\rangle + \dots$$

donde $E_i^{(n)}$ y $|\varphi_i^{(n)}\rangle$ son las correcciones al orden n a la energía y a la función de onda. Para poder expresar estas cantidades en términos de elementos matrices de la perturbación y las funciones de onda no perturbadas $\langle \varphi_i^{(0)} | V | \varphi_j^{(0)} \rangle$, supondremos a estas normalizadas ($\langle \varphi_i^{(0)} | \varphi_i^{(0)} \rangle = 1$) y que podemos elegir la normalización de $|\Phi_i\rangle$ de forma que $\langle \varphi_i^{(0)} | \Phi_i \rangle = 1$. estas dos condiciones conducen a que

$$\langle \varphi_i^{(0)} | \Phi_i \rangle = \langle \varphi_i^{(0)} | \varphi_i^{(0)} \rangle + \lambda \cdot \langle \varphi_i^{(0)} | \varphi_i^{(1)} \rangle + \lambda^2 \cdot \langle \varphi_i^{(0)} | \varphi_i^{(2)} \rangle + \dots = 1 \quad [5]$$

y de aquí

$$\langle \varphi_i^{(0)} | \varphi_i^{(1)} \rangle = 0 \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad [6]$$

Haciendo las sustituciones necesarias, la ecuación secular queda

$$(H_0 + \lambda \cdot V) (|\varphi_i^{(0)}\rangle + \lambda \cdot |\varphi_i^{(1)}\rangle + \lambda^2 \cdot |\varphi_i^{(2)}\rangle + \dots) = (E_i^{(0)} + \lambda \cdot E_i^{(1)} + \lambda^2 \cdot E_i^{(2)} + \dots) \quad [7]$$

igualando los coeficientes para los diferentes términos de λ^n se obtiene

$$\begin{aligned} H_0 |\varphi_i^{(0)}\rangle &= E_i^{(0)} |\varphi_i^{(0)}\rangle \\ H_0 |\varphi_i^{(1)}\rangle + V |\varphi_i^{(0)}\rangle &= E_i^{(0)} |\varphi_i^{(1)}\rangle + E_i^{(1)} |\varphi_i^{(0)}\rangle \\ H_0 |\varphi_i^{(2)}\rangle + V |\varphi_i^{(1)}\rangle &= E_i^{(0)} |\varphi_i^{(2)}\rangle + E_i^{(1)} |\varphi_i^{(1)}\rangle + E_i^{(2)} |\varphi_i^{(0)}\rangle \end{aligned} \quad [8]$$

y así sucesivamente. Multiplicando por $\langle \varphi_i^{(0)} |$ y usando la condición [6] se obtienen las siguientes expresiones para las correcciones al orden n

$$\begin{aligned} E_i^{(0)} &= \langle \varphi_i^{(0)} | H_0 | \varphi_i^{(0)} \rangle \\ E_i^{(1)} &= \langle \varphi_i^{(0)} | V | \varphi_i^{(0)} \rangle \\ E_i^{(2)} &= \langle \varphi_i^{(0)} | V | \varphi_i^{(1)} \rangle \\ E_i^{(3)} &= \langle \varphi_i^{(0)} | V | \varphi_i^{(2)} \rangle \end{aligned} \quad [9]$$

Para obtener la corrección al segundo orden a la energía, desarrollaremos $|\varphi_i^{(1)}\rangle$ en términos de las funciones propias de H_0

$$|\varphi_i^{(1)}\rangle = \sum_{n \neq i} c_n^{(1)} |\varphi_n^{(0)}\rangle \quad [10]$$

puesto que las funciones $|\varphi_i^{(0)}\rangle$ son ortogonales entre sí, tenemos

$$\langle \varphi_n^{(0)} | \varphi_i^{(1)} \rangle = c_n^{(1)} \quad [11]$$

siendo $c_i^{(1)} = 0$ por la ecuación [6]. Podemos, pues, escribir

$$|\varphi_i^{(1)}\rangle = \sum_{n \neq i} |\varphi_n^{(0)}\rangle \langle \varphi_n^{(0)} | \varphi_i^{(1)} \rangle \quad [12]$$

usando esta expansión en la expresión para la corrección al segundo orden a la energía, se obtiene

$$E_i^{(2)} = \langle \varphi_i^{(0)} | V | \varphi_i^{(1)} \rangle = \sum_{n \neq i} \langle \varphi_i^{(0)} | V | \varphi_n^{(0)} \rangle \langle \varphi_n^{(0)} | \varphi_i^{(1)} \rangle \quad [13]$$

La ecuación [], que determina la corrección al primer orden a la función de onda, puede reescribirse

$$(E_i^{(0)} - H_0) \langle \varphi_n^{(0)} | \varphi_i^{(1)} \rangle = \langle \varphi_n^{(0)} | V | \varphi_i^{(0)} \rangle \quad [14]$$

y de aquí, la corrección $E_i^{(2)}$ queda

$$E_i^{(2)} = \sum_{n \neq i} \frac{|\langle \varphi_i^{(0)} | V | \varphi_n^{(0)} \rangle|^2}{E_i^{(0)} - E_n^{(0)}} \quad [15]$$

que es la expresión deseada para la corrección al segundo orden a la energía.

Procediendo similarmente se puede llegar a la siguiente expresión para la corrección de tercer orden a la energía

$$E_i^{(3)} = \sum_{n, m \neq i} \frac{\langle \varphi_i^{(0)} | V | \varphi_n^{(0)} \rangle \langle \varphi_n^{(0)} | V | \varphi_m^{(0)} \rangle \langle \varphi_m^{(0)} | V | \varphi_i^{(0)} \rangle}{(E_i^{(0)} - E_n^{(0)}) \cdot (E_i^{(0)} - E_m^{(0)})} - E_i^{(1)} \cdot \sum_{n \neq i} \frac{|\langle \varphi_i^{(0)} | V | \varphi_n^{(0)} \rangle|^2}{(E_i^{(0)} - E_n^{(0)})^2} \quad [16]$$

La elección de H_0 como el hamiltoniano Hartree-Fock

$$H_0 = \sum_i f(i) = \sum_i h(i) + v^{HF}(i) \quad [17]$$

donde

$$f(i) |a\rangle = \epsilon_a \cdot |a\rangle \quad [18]$$

$$v_{ab}^{HF} = \langle a | v^{HF} | b \rangle = \sum_j \langle aj | bj \rangle - \langle aj | jb \rangle = \sum_j \langle aj || bj \rangle$$

conduce a la teoría de perturbaciones de Møller-Plesset,¹ en la que la perturbación se expresa como

$$V = \sum_{i < j} r_{ij}^{-1} - v^{HF} = \sum_{i < j} r_{ij}^{-1} - \sum_i v^{HF}(i) \quad [18]$$

La ventaja de esta partición del hamiltoniano H estriba en que las correcciones a la función de onda y a la energía son completamente debidas a la energía de correlación, hablando en un sentido estricto.

La aplicación de la teoría de perturbaciones posee dos inconvenientes fundamentales:

i) Lentitud en la convergencia. Incluso para perturbaciones muy pequeñas ($H \cong H_0$), no está garantizado que sea mejor la corrección al orden n que al orden $n-1$.

ii) La corrección no es variacional. La energía de correlación estimada puede ser superior o inferior al valor verdadero, a cualquier orden de perturbación.

La lentitud de convergencia es el problema más grave y ha provocado que la mayoría de los algoritmos desarrollados se limitaran al segundo orden, aunque cada vez más, aparecen programas que implementan hasta el cuarto orden de perturbación.

Bibliografia

- ¹ Moller, C.; Plesset, M. S. *Phys. Rev.* 1934, 46, 618.

6 Algoritmo CIPSI

Existen diversos métodos que aplican la MBPT a una función multirreferencial, como la aproximación de Whitten y Hackenmayer,¹ el método MRD-CI de Buenker y Peyerimhoff² o el algoritmo CIPSI³ (*Configuration Interaction and Perturbation through Selected Iteration*).

La idea esencial de CIPSI consiste en tratar variacionalmente las interacciones más importantes que describen al orden cero uno o más estados, incluyendo de forma perturbativa las interacciones entre la función de onda de orden cero y todos los determinantes que están acoplados al segundo orden con ésta.

Tomemos la función de onda de orden cero $|\psi_0^m\rangle$ para un estado m cualquiera como

$$|\psi_0^m\rangle = \sum c_m^K |K\rangle, \quad |K\rangle \in \mathcal{S} \quad [1]$$

donde $\mathcal{S} \equiv \{|K\rangle\}$ es un conjunto de determinantes previamente elegido y que suponemos incluye las componentes más importantes de los estados de interés. La diagonalización de la representación matricial del hamiltoniano en este subespacio, permite obtener un conjunto de energías y funciones de onda entre las que se encontrarán aquellas objeto de estudio. La corrección perturbacional a la función de onda se obtiene como

$$|\Psi_m^{(1)}\rangle = \sum \langle I|H|\psi_0^m\rangle \cdot (E_m^0 - E_I^0)^{-1} |I\rangle, \quad |I\rangle \notin \mathcal{S} \quad [2]$$

y la corrección a la energía como

$$\epsilon_m^{(2)} = \sum |\langle I|H|\psi_0^m\rangle|^2 \cdot (E_m^0 - E_I^0)^{-1} \quad [3]$$

El espacio perturbacional $\mathbb{P} \equiv \{ |I\rangle / |I\rangle \notin \mathbb{S}, \langle K|H|I\rangle \neq 0, |K\rangle \in \mathbb{S} \}$ está constituido por todas las mono y diexcitaciones de los determinantes $|K\rangle \in \mathbb{S}$ (\mathbb{S} es el espacio generador de \mathbb{P}).

El espacio de referencia \mathbb{S} es construido de forma iterativa. El procedimiento habitual consiste en escoger un conjunto de determinantes, supuestos los más importantes para cada estado de interés. Esta elección requiere un análisis previo de la estructura molecular. En una primera iteración se obtienen los coeficientes de $|\Psi_m^{(1)}\rangle$ (y por supuesto la energía $\epsilon_m^{(2)}$), seleccionandose los determinantes $|I\rangle$ cuyos coeficientes en la perturbación (o cuya contribución a la energía $\epsilon_m^{(2)}$) superan un cierto umbral η . Estos, añadidos al subespacio de referencia \mathbb{S} constituyen el nuevo espacio de referencia para la iteración siguiente. Disminuyendo el umbral de selección η en cada iteración se puede, por este procedimiento iterativo, mejorar de forma sistemática y equilibrada la descripción al orden cero de los estados de interés. Es importante señalar que una descripción incorrecta de un estado en el punto de partida puede ser arrastrada a lo largo del procedimiento iterativo, siendo por tanto importante el análisis correcto del sistema en estudio.

El número de determinantes engendrados en la perturbación crece aproximadamente como $O(n_{cf} \cdot n_{oc}^2 \cdot n_{virt}^2)$ (sin tener en cuenta restricciones de simetría), donde n_{cf} es la dimensión de \mathbb{S} y n_{oc} y n_{virt} son el número de orbitales ocupados y virtuales respectivamente. Si la dimensión de la base de orbitales es pequeña, es posible tratar espacios de referencia bastante grandes ($n_{cf} \geq 500$), pero en el caso de bases orbitales de dimensiones grandes el número de determinantes engendrados

crece enormemente (10^5 - 10^6 para 70-90 orbitales). La dimensión de S en estos casos ha de ser más reducida.

En la primera versión de CIPSI, la contribución energética de los determinantes exteriores a S se evalúa mediante un método perturbativo al segundo orden. Este bajo orden de perturbación puede introducir problemas de convergencia, por lo que Evangelisti, Daudey y Malrieu⁴ propusieron una nueva versión, a tres clases de determinantes. En esta nueva versión se selecciona en el subespacio P una nueva clase de determinantes, M , cuya contribución a la energía y función de onda es tratada variacionalmente, no introduciéndose nuevos determinantes en la clase P . La energía total para un estado cualquiera M viene dada ahora por

$$E_m = E_m^0(S+M) + \epsilon^{(2)}(P-M) \quad [4]$$

siendo $\epsilon^{(2)}(P-M)$ la contribución perturbativa al segundo orden de los determinantes que pertenecen a P , pero no a M .

En la sección consagrada a la teoría de perturbaciones se ha hecho ya mención de diferentes posibilidades para la definición del hamiltoniano de orden cero. Estas diferentes particiones modifican las ecuaciones [2] y [3], en lo referente a las energías de orden cero asociadas al determinante $|I\rangle$, E_I^0 y al estado $|\psi_m^0\rangle$, E_m^0 . Se utilizan habitualmente dos particiones diferentes: la partición Moller-Plesset⁵ y la Epstein-Nesbet.⁶

La partición Moller-Plesset define E_I^0 como el valor promedio asociado a un operador monoeléctrico H_{MP}^0 , cuyas funciones propias y valores propios son los orbitales moleculares ϕ_i y sus energías orbitales asociadas ϵ_i

$$H_{MP}^0 |I\rangle = \sum_i \epsilon_i \cdot a_i^\dagger a_i |I\rangle \quad [5]$$

siendo, por tanto

$$E_I^0 = \sum_i \epsilon_i \quad [6]$$

donde ahora el índice i corre sobre los orbitales ocupados en $|I\rangle$.

La partición Epstein-Nesbet define E_I^0 como el valor promedio del hamiltoniano total para el determinante $|I\rangle$

$$E_I^0 = \langle I | H | I \rangle \quad [7]$$

También existen diferentes opciones para la elección de E_m^0 . En la partición Epstein-Nesbet valor propio, E_m^0 es el valor propio del hamiltoniano total en la base S , asociado al vector propio $|\psi_m^0\rangle$

$$H |\psi_m^0\rangle = E_m^0 |\psi_m^0\rangle \quad [8]$$

En las particiones Moller-Plesset y Epstein-Nesbet baricéntricas, la energía de orden cero E_m^0 se define como el baricento de las energías de los determinantes de S , definidas según las particiones Moller-Plesset o Epstein-Nesbet, respectivamente

$$E_m^0(\text{MPB}) = \sum_K E_K^0(\text{MP}) \cdot (c_m^K)^2, \quad K \in S \quad [9]$$

$$E_m^0(\text{ENB}) = \sum_K E_K^0(\text{EN}) \cdot (c_m^K)^2, \quad K \in S$$

Se ha demostrado^{3,7} que la elección de una partición baricéntrica muestra un mejor comportamiento cuando se pretenden estudiar energías de transición, puesto que se garantiza la eliminación por diferencia de un gran número de diagramas comunes en las series de perturbación de los dos estados.

Bibliografía

- ¹ Whitten, J.L.; Hackenmayer, M. *J.Chem.Phys.* 1969, 51, 5584.
- ² Buenker, R.J.; Peyerimhoff, S.D. *Theoret.Chim.Acta* 1974, 35, 33.
Ib. 1975, 39, 217.
Buenker, R.J.; Peyerimhoff, S.D.; Butscher, W. *Mol.Phys.* 1978, 35, 771.
- ³ Huron, B.; Rancurel, P.; Malrieu, J.P. *J.Chem.Phys.* 1973, 58, 5745.
- ⁴ Evangelisti, S.; Daudey, J.P.; Malrieu, J.P. *Chem.Phys.* 1983, 75, 91.
- ⁵ Moller, C.; Plesset, M.S. *Phys.Rev.* 1934, 46, 618.
- ⁶ Epstein, P.S. *Phys.Rev.* 1926, 28, 695.
Nesbet, R.K. *Proc.R.Soc. A*, 1955, 230, 312 y 922.
- ⁷ Malrieu, J.P.; Diner, S.; Claverie, P. *Theoret.Chim.Acta*, 1967, 8, 404.
Malrieu, J.P. *J.Chem.Phys.* 1967, 47, 4555.
Tolmachev, V.V. *Adv.Chem.Phys.* 1969, 14, 421 y 471.

7 El metodo MCSCF

Las iniciales MCSCF significan *multiconfigurational self-consistent field* e implican la construcción de un potencial monoelectrónico que se ajusta hasta auto-consistencia en un sistema polielectrónico, y esto se realiza utilizando una función de onda que es superposición de varias configuraciones.¹ Los primeros métodos² MCSCF se formularon siguiendo esta definición y eran, de hecho, simples extensiones del método SCF monoconfiguracional. Los métodos modernos parten de una idea diferente. La energía electrónica se considera función tanto de los orbitales como de los coeficientes de las configuraciones utilizadas en el desarrollo de la función de onda, y esta es optimizada *variacionalmente* para ambos conjuntos de coeficientes.

A pesar de que la idea básica del método MCSCF es sencilla, el formalismo teórico que implica, así como su implementación práctica poseen dificultades bastante importantes.

La primera y más básica es la adecuación del modelo matemático. Aunque la correspondencia entre la raíz inferior de la representación matricial del Hamiltoniano en un espacio finito de funciones N-electrónicas con la energía electrónica del estado fundamental es intuitivamente clara, no lo es tanto cuando se trata de estados excitados. No es evidente que pueda obtenerse un conjunto de OM y de coeficientes de expansión de IC que minimizen la energía de un estado excitado, existiendo una raíz de menor energía que aquella para

la que se optimiza la función de onda MCSCF. El teorema de Hylleraas-Undheim-MacDonald³ demuestra que los valores propios de la matriz de IC siempre serán límites superiores de los valores propios de la matriz de IC ampliada con las variaciones orbitales de la función de onda MCSCF. Esta correspondencia de los valores propios de la matriz de IC con las energías electrónicas exactas, permite que el método MCSCF esté igualmente bien definido para el estado fundamental como para estados excitados.

Restan otras cuestiones a las que no se ha encontrado aún una solución óptima única. Una de ellas es la elección del tipo y longitud de la expansión de IC utilizada. Las primeras soluciones consistían en una cuidadosa selección empírica destinada a minimizar el esfuerzo computacional. Los métodos actuales son más flexibles en este aspecto y permiten una selección más general basada en determinadas restricciones en las ocupaciones orbitales. La solución más general a este problema viene dada por el método CASSCF, del que hablaremos más adelante.

Otro problema existente es la elección del conjunto de OM óptimo que permita alcanzar la convergencia con el mínimo costo posible. Este problema está unido al anterior por dos puntos. Por una parte hay situaciones en que dos desarrollos MCSCF idénticos, pero con orbitales de partida diferentes pueden converger sobre soluciones diferentes. Por otra, puede darse la situación inversa; en determinados puntos de la superficie de energía potencial, diferentes conjuntos de OM con expansiones de IC idénticas pueden dar energías idénticas. Esos dos conjuntos de OM pueden corresponder a descripciones cualitativamente diferentes de la estructura electrónica de la molécula, resultado en el

cruce de superficies de energía potencial correspondientes a estados electrónicos diferentes. La elección pura y simple de la superficie inferior como la correspondiente al estado electrónico de menor energía, da lugar a superficies de energía potencial con una discontinuidad en la derivada primera en esos puntos de cruce. La solución a este tipo de problemas es la mejora de la descripción de la función de onda (aumento de la expansión de IC o del número de OM optimizados) hasta que este tipo de artefactos desaparezcan.

7.1 Formalismo del metodo MCSCF

En los siguientes párrafos vamos a intentar una descripción del formalismo matemático general de la optimización de la función de onda en los métodos MCSCF (una descripción más detallada, con referencia a diferentes versiones del método puede encontrarse en la ref. [1]).

La función de onda MCSCF puede escribirse en la forma

$$|0\rangle = \sum_I \exp(K) \cdot |I\rangle \cdot c_I \quad [1]$$

donde hemos usado la representación exponencial de Levy⁴ para los parámetros de la transformación de los orbitales. En esta expresión $\{|I\rangle\}$ es el conjunto de configuraciones elegido para el desarrollo de IC, determinado por el conjunto de coeficientes $\{c_I\}$. Los elementos de la matriz antisimétrica K determinan las variaciones orbitales

$$\varphi' = U \cdot \varphi = \exp(K) \cdot \varphi \quad [2]$$

El operador K puede expresarse en función de los generadores del grupo unitario como

$$K = \sum_r \sum_s K_{rs} E_{rs} \quad [3]$$

o también, utilizando su propiedad de antisimetría

$$K = \sum_{r>s} K_{rs} \begin{pmatrix} E_{rs} & -E_{sr} \end{pmatrix} = \sum_{r>s} K_{rs} T_{rs} \quad [4]$$

siendo $T_{rs} = \begin{pmatrix} E_{rs} & -E_{sr} \end{pmatrix}$. Los elementos únicos K_{rs} ($r>s$) pueden reunirse en un vector $\kappa_{(rs)}$, donde ahora (rs) es un único índice combinado.

El valor esperado del Hamiltoniano electrónico para esta función de onda es

$$E(\mathbf{K}, \mathbf{c}) = \sum_I \sum_J c_I \langle I | \exp(-K) H \exp(K) | J \rangle c_J \cdot (\mathbf{c}^t \mathbf{c})^{-1} \quad [5]$$

Las variaciones en la expansión IC pueden también expresarse en forma exponencial. Para ello definimos el operador de rotación de configuraciones como

$$\begin{aligned} S &= |S\rangle\langle 0| - |0\rangle\langle S| = \\ &= \sum_n p_n (|n\rangle\langle 0| - |0\rangle\langle n|) = \sum_n p_n P_n \quad , n \neq 0 \end{aligned} \quad [6]$$

El estado $|S\rangle$ es ortogonal al estado de referencia $|0\rangle$ y la norma de $|S\rangle$ determina el ángulo de rotación entre ambos estados. La segunda parte de la ec. [6] asume la existencia de un complemento ortogonal al vector de referencia $|0\rangle$, siendo p_n los coeficientes de expansión del estado $|S\rangle$ en esta base.

Mediante esta parametrización exponencial la función de onda de prueba puede escribirse

$$|0\rangle = \exp(K) \cdot \exp(S) \cdot |0\rangle \quad [7]$$

y la expresión de la energía

$$E(\mathbf{K}, \mathbf{p}) = \langle 0 | \exp(-S) \exp(-K) H \exp(K) \exp(S) | 0 \rangle \quad [8]$$

La forma de esta ecuación enfatiza la dependencia de la energía de los parámetros \mathbf{K} y de los n_{CSF}^{-1} coeficientes necesarios para especificar el vector \mathbf{p} . Esta expresión puede desarrollarse a continuación en una serie de potencias de \mathbf{K} y \mathbf{p}

$$\begin{aligned}
 E(\mathbf{K}, \mathbf{p}) &= \langle 0 | \exp(-S) (H + [H, K] + \frac{1}{2} [[H, K], K] + \dots) \exp(S) | 0 \rangle = \\
 &= \langle 0 | H + [H, S] + \frac{1}{2} [[H, S], S] + \dots + [H, K] + [[H, K], S] + \\
 &\quad + \dots + \frac{1}{2} [[H, K], K] + \dots | 0 \rangle
 \end{aligned} \quad [9]$$

Si limitamos este desarrollo a los términos de segundo orden obtenemos la siguiente expresión para la energía (usando notación matricial)

$$\begin{aligned}
 E^{(2)}(\mathbf{K}, \mathbf{p}) &= E(0) + \kappa^t \mathbf{w} + \mathbf{p}^t \mathbf{w} + \mathbf{p}^t \mathbf{v} + \kappa^t \mathbf{C} \mathbf{p} + \frac{1}{2} \kappa^t \mathbf{B} \kappa + \frac{1}{2} \mathbf{p}^t \mathbf{M} \mathbf{p} \\
 &= E(0) + (\kappa^t \ \mathbf{p}^t) \begin{pmatrix} \mathbf{w} \\ \mathbf{v} \end{pmatrix} + \frac{1}{2} \cdot (\kappa^t \ \mathbf{p}^t) \begin{pmatrix} \mathbf{B} & \mathbf{C} \\ \mathbf{C} & \mathbf{M} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \kappa \\ \mathbf{p} \end{pmatrix}
 \end{aligned} \quad [10]$$

Los vectores κ y \mathbf{p} contienen los parámetros de variación de orbitales y configuraciones, respectivamente. El resto de elementos son las derivadas primeras y segundas de la energía con respecto a las variaciones orbitales y de configuraciones. El vector \mathbf{w} se denomina gradiente orbital y el vector \mathbf{v} gradiente de estados. La matriz \mathbf{B} es el hessiano de orbitales, \mathbf{C} es el hessiano combinado de orbitales-estados y \mathbf{M} es el hessiano de estados.

El proceso de optimización MCSCF consiste en encontrar el conjunto de parámetros de rotación de orbitales y de configuraciones que minimizan la energía. Para estados excitados, el proceso de optimización consiste en encontrar el conjunto de parámetros de rotación de orbitales que minimizan el valor propio correspondiente de la matriz hamiltoniana. Estas condiciones pueden expresarse matemáticamente como

$$\left. \frac{\partial E}{\partial \kappa} \right|_{\kappa^{(\text{opt})}, \mathbf{p}^{(\text{opt})}} = 0 \quad [11. a]$$

$$\left. \frac{\partial E}{\partial \mathbf{p}} \right|_{\kappa^{(\text{opt})}, \mathbf{p}^{(\text{opt})}} = 0 \quad [11. b]$$

La resolución directa de estas ecuaciones no es posible. En su lugar se utiliza la expresión de la energía truncada al segundo orden (con alguna aproximación en algunos casos), para definir las correcciones apropiadas para una determinada función de onda de referencia. Estas correcciones se aplican a la función de onda, obteniéndose un nuevo valor de la energía y un nuevo conjunto de correcciones, repitiéndose el proceso hasta convergencia. Una vez alcanzada esta, las condiciones [11.a] y [11.b] se reducen a la condición de que los elementos del gradiente de la función de onda se anulen

$$\mathbf{w} = 0 \quad [12. a]$$

$$\mathbf{v} = 0 \quad [12. b]$$

La ec. [12.a] se denomina teorema de Brillouin-Levy-Berthier⁵ e implica la existencia de un conjunto de combinaciones lineales de configuraciones, monoexcitadas respecto a las contenidas en la expansión de la función de onda MCSCF, que tienen una interacción nula con esta.

7.2 Resolución de las ecuaciones

Para bases de orbitales y expansiones IC relativamente pequeñas, los elementos del hessiano y del vector gradiente de la función de onda pueden calcularse explícitamente y ser almacenados para la resolución de las ecuaciones anteriores. En estos casos, la resolución de dichas ecuaciones matriciales puede realizarse por métodos directos (eliminación de Gauss) o iterativos.

Para expansiones en las que el número de configuraciones supere unos cientos, no es posible calcular y almacenar las matrices C y M. En estos casos es posible recurrir a métodos iterativos que sólo requieren el cálculo de productos matriz-vector, pero no del hessiano explícitamente.

La solución iterativa de las ecuaciones MCSCF usando el vector gradiente y el hessiano exacto fue implementada por primera vez por Lengsfeld y Liu⁶, proponiéndose por diversos autores⁷ mejoras posteriores a este método. Puesto que en estos métodos la solución iterativa de las ecuaciones matriciales se realiza en cada iteración MCSCF, estos métodos son denominados *metodos micro-iterativos*.

Básicamente se han desarrollado cuatro clases diferentes de métodos para la solución iterativa de las ecuaciones MCSCF, cada uno de ellos con sus propios méritos y debilidades:

a) Metodos Newton-Raphson. Estos métodos obtienen las correcciones a la función de onda a partir de la expresión de la energía truncada al segundo orden, y tienen en cuenta explícitamente los términos de acoplamiento orbitales-configuraciones (matriz C). Estos métodos convergen cuadráticamente en el entorno de la solución final, pero en general presentan una mala convergencia en regiones alejadas de ésta,⁸ no estando garantizada la convergencia a la solución correcta.

b) Metodos Super-CI. En estos la expresión de la energía se obtiene truncando al primer orden la expansión de las variaciones (orbitales y de configuraciones) de la función de onda. Los parámetros de las variaciones se obtienen minimizando el valor propio del hamiltoniano en la base de estas variaciones de primer orden. Estos métodos presentan

una convergencia de tan sólo primer orden en el entorno de la solución, pero en puntos alejados su comportamiento es bastante bueno.

c) Métodos de aproximación mediante una función racional. En estos métodos la expresión truncada de la energía se reemplaza por una expresión modificada en forma de cociente de polinomios. Estos métodos intentan combinar las ventajas de los procedimientos Newton-Raphson y SCI: presentan convergencia local de segundo orden, todos los elementos matriz requeridos pueden ser construidos en términos de matrices densidad a una y dos partículas y tienen un entorno de convergencia mayor que los métodos Newton-Raphson.

d) Métodos micro-iterativos extendidos. En algunos casos (generalmente en las iteraciones iniciales), ninguno de los métodos anteriores reproduce adecuadamente el comportamiento verdadero de la energía. Los métodos micro-iterativos extendidos intentan reproducir el comportamiento no local de la energía usando aproximaciones diferentes a la expresión de la energía,⁹ o incluyendo términos de orden superior en las expresiones aproximadas¹⁰. En ambos casos estos métodos resultan de modificaciones de los métodos micro-iterativos anteriormente mencionados.

7.3 Selección de configuraciones

Se han propuesto varios esquemas^{1,11} para la selección de configuraciones en los cálculos MCSCF. Estos esquemas pueden dividirse en dos grupos, si bien la frontera entre ambos no es nítida. En primer lugar tenemos los métodos que podemos llamar a *priori*, en los que la selección se basa en principios de tipo general, facilidad computacional

o intuición química. En segundo lugar están los métodos denominados *empíricos*, en los que la selección se basa en los resultados de cálculos de ensayo realizados sobre el sistema estudiado.

El uso de un esquema particular depende, fundamentalmente, del objetivo perseguido. Si el resultado MCSCF (energía y/o función de onda) va a ser usado directamente como una aproximación (supuestamente una buena aproximación) a la función de onda exacta, el conjunto de configuraciones seleccionadas para la expansión ha de ser lo suficientemente flexible como para permitir una descripción balanceada de la función de onda en toda la región de la superficie de energía potencial explorada. Otra posible finalidad del cálculo MCSCF es como punto de partida para un tratamiento más extenso de los efectos de la correlación electrónica (fundamentalmente correlación dinámica). En este segundo caso, es suficiente que la función de onda MCSCF describa cualitativamente los efectos más importantes, tales como redistribuciones de carga y cruces evitados.

7.4 La función de onda CASSCF

El consenso general, hoy en día, es que la mejor función de onda MCSCF es la función CASSCF. Este tipo de función de onda fue propuesto en primer lugar por Ruedenberger y co.,¹² con la denominación *fully optimized reaction space (FORS)*, e implementada bajo un método SCI. La idea básica del trabajo desarrollado por Ruedenberger y co. es que, en general, no puede especificarse un esquema simple para la selección de configuraciones que produzca una descripción balanceada en sistemas reactivos. En lugar de ello, y apoyándose en la

idea de Sinanoglu de la descomposición de la energía de correlación en componentes dinámica y no dinámica, proponen la selección de un conjunto de orbitales activos en el proceso reactivo considerado, y considerar los efectos de la correlación no dinámica sólo en este espacio.

Posteriormente al trabajo pionero de Ruedenberger y co., el método ha sido denominado *complete active space SCF (CASSCF)* siendo la implementación más popular la debida a Roos y Siegbahn,¹³ que combina la idea de la función FORS/CAS con la evaluación de elementos matrices mediante la teoría del grupo unitario y con un método de IC directa para la resolución de las ecuaciones seculares.

El conjunto de orbitales en una función CASSCF puede ser dividido en tres: inactivos, activos y virtuales. Los orbitales inactivos (el core) permanecen doblemente ocupados en todas las configuraciones y los orbitales virtuales vacantes. El espacio de configuraciones esta constituido por todas las configuraciones generadas al distribuir los N electrones activos (aquellos que no están en el core) sobre el conjunto de orbitales activos. La expansión es, por tanto, completa en el espacio de configuraciones generado por los orbitales activos.

La simplicidad conceptual del modelo CASSCF radica en que una vez que se eligen los orbitales activos, simetría y spin de la función de onda, esta queda completamente especificada. El modelo tambien da lugar a ciertas simplificaciones en los procedimientos computacionales requeridos para el cálculo de los orbitales y coeficientes de expansión IC óptimos.¹

El mayor impedimento técnico que posee este modelo es el tamaño generalmente grande de las expansiones IC que se obtienen. La dimensión de la base de configuraciones viene dada por la fórmula de Weyl¹⁴

$$N_{\text{CAS}} = \frac{2S+1}{n+1} \binom{n+1}{N/2-S} \binom{n+1}{N/2+S+1} \quad [13]$$

donde N es el número de electrones activos, S el spin total de la función de onda y n el número de orbitales activos. N_{CAS} depende fundamentalmente de esta última variable, existiendo en la práctica un límite de unos 10-12 orbitales activos. Sin embargo, esta limitación no es un problema serio en la mayoría de los casos.

El objetivo de la función CASSCF es obtener una descripción adecuada, al orden cero, de los efectos de la componente no dinámica de la correlación electrónica; no se pretende tratar los efectos de la correlación dinámica, sino obtener un buen punto de partida para su estudio. Por este motivo, ese límite de 10-12 orbitales activos es suficiente, en la mayor parte de los casos, para incluir los efectos más importantes de la correlación no dinámica en la función de onda CASSCF.

El costo de un cálculo CASSCF viene determinado por dos factores. Para espacios activos pequeños (hasta ocho orbitales) el proceso más costoso es la optimización de los orbitales. Para espacios activos mayores la solución de la ecuación secular es el paso más caro.

Bibliografia

- ¹ Shepard, R. en *Ab Initio Methods in Quantum Chemistry vol.2*, ed. K.P.Lawley (J.Wiley and Sons, Chichester, 1987)
- ² Das, G.; Wahl, A.C. *J.Chem.Phys.* **1972**, *56*, 1769.
Wahl, A.C.; Das, G.P. en *Methods of Electronic Structure Theory* (Ed. H.F.Schaefer III), Plenum, New York, 1977.
Dalgaard, E.; Jorgensen, P. *J.Chem.Phys.* **1978**, *69*, 3833.
- ³ Hylleras, E.A.; Undheim, B. *Z.Phys.* **1930**, *65*, 759.
MacDonald, J.K.L. *Phys.Rev.* **1933**, *43*, 830.
- ⁴ Levy, B. *Int.J.Quant.Chem.* **1970**, *4*, 297.
- ⁵ Levy, B.; Berthier, G. *Int.J.Quant.Chem.* **1968**, *2*, 307.
- ⁶ Lengsfeld III, B.H.; Liu, B. *J.Chem.Phys.* **1981**, *75*, 478.
- ⁷ Shepard, R. *Discussion of some multiconfiguration wave function optimization methods*; 138 ACS National Meeting, 1982.
Brown, F.B.; Shavitt, I.; Shepard, R. *Chem.Phys.Lett.* **1984**, *105*, 363.
Jensen, H. J. Aa.; Jorgensen, P. *J.Chem.Phys.* **1984**, *80*, 1204.
Jensen, H. J. Aa.; Agren, H. *Chem.Phys.Lett.* **1984**, *110*, 140.
- ⁸ Shepard, R.; Shavitt, I.; Simons, J. *J.Chem.Phys.* **1982**, *76*, 543.
Golab, J.; Yeager, D.L.; Jorgensen, P. *Chem.Phys.* **1984**, *93*, 83.
- ⁹ Werner, H. J.; Meyer, W. *J.Chem.Phys.* **1980**, *73*, 2342.
- ¹⁰ Olsen, J.; Yaeger, D.L.; Jorgensen, P. *Adv.Chem.Phys.* **1983**, *54*, 1.
Ib. *J.Chem.Phys.* **1982**, *77*, 356.

¹¹ Detrich, J.H.; Wahl, A.C. en *Recent Developments and Applications of Multiconfigurational Hartree-Fock Methods*; NRCC Proc. No. 10, p. 157, Report LBL-12157, Lawrence Berkeley Laboratory, 1981

¹² Ruedenberger, K.; Sundberg, K.R. en *Quantum Science*, J.-L. Calais, O. Goscinski, J. Lindberg e Y. Ohrn editores (Plenum, New York, 1976)

Ruedenberger, K.; Cheung, L.M.; Elbert, S.T. *Int. J. Quant. Chem.* 1979, 16, 1069.

Cheung, L.M.; Sundberg, K.R.; Ruedenberger, K. *Int. J. Quant. Chem.* 1979, 16, 1103.

Ruedenberger, K.; Schmidt, M.W.; Gilbert, M.M.; Elbert, S.T. *Chem. Phys.* 1982, 71, 41, 65.

Ruedenberger, K.; Schmidt, M.W.; Gilbert, M.M. *Chem. Phys.* 1982, 71, 51.

¹³ Siegbahn, P.E.M.; Heiberg, A.; Roos, B.; Levy, B. *Phys. Scr.* 1980, 21, 323.

Roos, B.O. *Int. J. Quant. Chem.* 1980, S14, 175.

Roos, B.O.; Taylor, P.R.; Siegbahn, P.E.M. *Chem. Phys.* 1982, 77, 356.

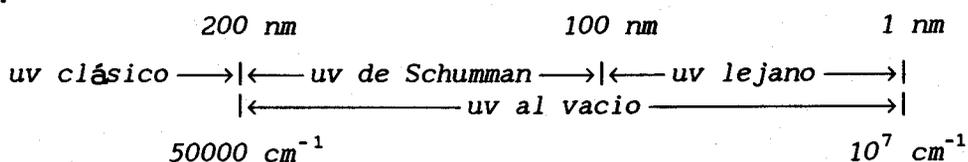
Siegbahn, P.E.M.; Almlöf, J.; Heiberg, A.; Roos, B.O. *J. Chem. Phys.* 1981, 74, 2384.

¹⁴ Paldus, J. en *Theoretical Chemistry: Advances and Perspectives*, vol. 2. H. Eyring y D.G. Henderson Eds. Academic Press, New York, 1976.

8 Técnicas espectroscópicas en el UV-vacío

La espectroscopía visible-ultravioleta clásica limita sus estudios hasta una longitud de onda de unos 200 nm. A longitudes de onda inferiores el oxígeno atmosférico absorbe fuertemente la radiación, haciendo imposibles los estudios experimentales, siquiera cualitativos. El trabajo experimental con radiaciones de longitud de onda inferior a 200 nm requiere un complejo sistema de vacío que permita eliminar la pérdida de intensidad por la absorción del aire. Es debido a sus dificultades técnicas, que esta región del ultravioleta continúa actualmente relativamente poco estudiada, a pesar de su indudable interés para la comprensión de la naturaleza del enlace químico.

La región espectral del ultravioleta al vacío se extiende de 200 nm a 1 nm ($5 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$ a 10^7 cm^{-1}), y ha sido dividida en diferentes zonas según las técnicas experimentales que es necesario emplear en cada una de ellas, siendo común en todos los casos el empleo de un sistema de vacío.^{1,2,3,4}



8.1 Instrumentación

En espectroscopía de absorción, el esquema generalmente adoptado consiste en una fuente de radiación que produce un espectro continuo, un monocromador que limita el ancho de banda del haz de radiación y una célula con la muestra que intercepta el haz de radiación. El espectro de absorción de la muestra se obtiene haciendo

variar la longitud de onda de la radiación que pasa por la cámara de muestra. La espectroscopía en el dominio del uv al vacío está basada en este esquema general, si bien con una tecnología muy diferente a la usada en la espectroscopía ultravioleta clásica. A continuación pasaremos a examinar someramente cada uno de los elementos que componen este esquema, destacando los aspectos particulares en lo referente a la espectroscopía en el uv al vacío. Una descripción más detallada puede encontrarse en la bibliografía citada.

8.1.1 Fuentes

La diversidad de investigaciones posibles en el dominio del uv al vacío no permiten establecer una fuente de radiación capaz de satisfacer todas las necesidades. En espectroscopía de absorción, por ejemplo, se requieren fuentes continuas, mientras que en fotoquímica son preferibles las fuentes de líneas.

Entre las fuentes continuas podemos destacar como principales las que usan la radiación producida por una descarga eléctrica en un gas (hidrógeno^{2,5} y gases nobles¹ fundamentalmente) o en el vacío, y la radiación sincrotrón.

Las fuentes de descarga en gas poseen diversos inconvenientes asociados a la presencia de un gas: limitación de la intensidad en las longitudes de onda cortas y aparición de líneas de absorción debidas al propio gas, no obteniéndose un espectro continuo puro.

Las fuentes de descarga en vacío permiten resolver estos inconvenientes. El problema que presentan estas fuentes es su inestabilidad. La fuente desarrollada por Ballofet, Romand y Vodar⁶ (denominada fuentes BRV) permite obtener, con una estabilidad aceptable,

un fondo continuo de radiación intensa sobre prácticamente toda la región del uv al vacío, desde 200 nm a 8 nm.

La radiación sincrotrón es, sin duda, la mejor fuente posible de radiación en el uv al vacío, tanto por su alta intensidad (entre 10 y 10000 veces la de cualquier otra fuente conocida), como por su estabilidad.

8.1.2 Monocromadores

Los prismas monocromadores usados en el uv clásico son inutilizables en el uv al vacío debido a que los materiales sólidos transparentes a longitudes de onda inferiores a 200 nm son raros. El cuarzo es opaco por debajo de 150 nm;² los prismas de LiF permiten trabajar hasta 120 nm, pero su elevado precio y una manipulación delicada hace que sean elementos poco empleados.

El elemento óptico de base en los monocromadores en el uv al vacío son las redes de difracción¹. Por su geometría existen dos tipos de estas redes: planas y cóncavas. Las redes de difracción planas son escasamente empleadas, debido a que requieren una óptica adicional para la focalización del haz. Las redes de difracción cóncavas son más simples. No necesitan una óptica adicional compleja y el barrido del espectro se consigue por simple variación del ángulo de incidencia del haz de radiación en la red.

Las redes de difracción clásicas están grabadas mediante una punta de diamante. Esto plantea problemas de control de la posición de la punta del diamante y de la profundidad de la grabación. Existen también redes de difracción grabadas mediante una técnica holográfica que, en la región uv-vacío presentan una relación señal/ruido superior a

las de las redes de difracción clásicas.

8.1.3 Ventanas ópticas

Como elemento separador de la célula, que contiene la muestra, del resto del sistema, es necesario usar una "ventana óptica" transparente en la región óptica de trabajo. Como se apuntó antes, el cuarzo, elemento óptico habitual en los espectrófotómetros que trabajan en el visible y uv clásico, es opaco a partir de 150 nm (en el mejor de los casos).

Los materiales ópticos habituales en los espectrófotómetros que trabajan en el uv al vacío son los halogenuros alcalinos y alcalinoterreos. La utilización de estos elementos ópticos es delicada, la mayoría son higroscópicos y sus propiedades de transmisión son sensibles a factores ambientales, como la humedad y la temperatura o la propia radiación uv, deteriorándose su calidad óptica con el paso del tiempo^{1,7}. En la mayoría de los casos, es posible recuperar las propiedades de transmisión originales sometiendo el cristal a una temperatura de unos 500 °C.

8.1.4 Detectores

Los fotomultiplicadores usados como detectores en el uv clásico no son utilizables en el uv al vacío fundamentalmente por la absorción de los vidrios en los que van montados. Un fotomultiplicador convencional equipado de una ventana de LiF es un excelente detector en el uv al vacío. Existen, además, fotomultiplicadores especialmente diseñados para su uso en el uv lejano. Dichos fotomultiplicadores son insensibles a radiaciones de longitud de onda superior a 300 nm y

permiten trabajar hasta 20 nm. Sin embargo su manipulación es muy delicada. Sus fotocátodos son sensibles a la humedad, que provoca una disminución en su rendimiento fotoeléctrico. Además, su fabricación limitada hace que sean elementos de un alto precio.

En muchos casos, la solución adoptada consiste en interponer entre la célula y un elemento fotodetector clásico, una sustancia fluorescente, que absorbe la radiación uv de corta longitud de onda y la transforma en una radiación de longitud de onda más elevada. Estas sustancias se conocen como "desplazadores de frecuencia".^{1,4}

El salicilato de sodio ($\text{HO}\cdot\underset{6}{\text{C}}\underset{4}{\text{H}}\cdot\text{COONa}$) es un elemento fluorescente muy empleado, asociado a fotomultiplicadores clásicos (cátodo de Sb·Cs). Su espectro de fluorescencia presenta un máximo a 420 nm, muy próximo al máximo de sensibilidad de estos fotomultiplicadores, siendo este máximo independiente de la longitud de onda de la radiación excitadora entre 30 nm y 360 nm^{1,8}. Estas características, unidas a una alta estabilidad a la irradiación y escasa volatilidad, han hecho del salicilato de sodio el compuesto más usado como desplazador de frecuencia. Existen también referencias en la bibliografía de ciertos compuestos aromáticos que también resultan buenos elementos desplazadores de frecuencia. Por ejemplo, el tetrafenil-butadieno posee una eficiencia relativa de luminiscencia de más de tres veces la del salicilato de sodio en el ultravioleta, y presenta una respuesta plana hasta 50 nm⁴.

II ESTUDIO TEORICO-EXPERIMENTAL DE LOS ESPECTROS ELECTRONICOS

DEL $\text{Fe}(\text{CO})_5$ Y DEL $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$

1 Introduccion

La fotosensitividad de los carbonilos metálicos ha sido conocida y estudiada prácticamente desde el descubrimiento de esta clase de compuestos de coordinación. Puede decirse que no hay otro grupo de compuestos inorgánicos en los que podamos encontrar tal cantidad de materiales fotosensibles.

Aunque se ha desarrollado gran cantidad de trabajo sobre estos compuestos para comprender el mecanismo de sus reacciones térmicas¹, hasta hace unos pocos años la situación era bastante diferente en lo referente a las importantes reacciones fotoquímicas. Si bien habian aparecido excelentes libros y revisiones de diversos aspectos experimentales,² no habia un trabajo teórico importante que intentara relacionar de forma cualitativa la estructura electrónica de estos compuestos y su fotoquímica. La mayoría de los articulos aparecidos acerca de la fotoquímica de los carbonilos metálicos estaban restringidos a aspectos preparativos, con escasos estudios sobre el mecanismo de las reacciones fotoquímicas primarias. Como señala Vogler, *la ausencia de suficiente informacion acerca de la complicada estructura electronica de estos compuestos es el principal obstaculo para la comprension de sus reacciones fotoquímicas*³.

La situación era bastante comprensible: los espectros electrónicos de absorción de los carbonilos metálicos aparecen muy mal resueltos debido a la acumulación de varias transiciones a longitudes de onda muy próximas. Las bandas débiles no pueden identificarse en la

mayoría de los casos. En ningún caso las bandas debidas a transiciones del campo de ligandos aparecen bien separadas de las correspondientes a transiciones de transferencia de carga. En algunos casos, mediante el estudio de los efectos de la temperatura y del disolvente⁴ y el uso de luz polarizada, han permitido establecer varias asignaciones razonables de algunas bandas de absorción.

En el campo teórico, el panorama era similar. La ausencia de una metodología que permitiera tratar con rigor la compleja estructura de los compuestos de coordinación, junto con la limitada capacidad de cálculo existente, reducía los estudios teóricos sobre espectros electrónicos de carbonilos de metales de transición a cálculos semiempíricos de tipo extended Hückel⁵, X_{α} -SW⁶, CNDO CI⁷ e INDO/S CI⁸.

A partir de mediados de los 70, el desarrollo de una metodología *ab initio* más rigurosa, propiciado en parte por los avances en la tecnología de supercomputadores, han permitido que la química cuantica pueda aspirar a tratar de una forma semicuantitativa sistemas con elementos de transición.

Como consecuencia de este desarrollo metodológico, el número de estudios teóricos⁹ y espectroscópicos¹⁰ realizados sobre carbonilos de metales de transición ha ido en constante aumento. Este interés obedece tanto a la alta actividad catalítica y fotoquímica¹¹ de estos compuestos como a su importancia como modelos del enlace del CO a las superficies metálicas.¹² Por tanto, un conocimiento de las estructuras electrónicas de estos compuestos es fundamental en diversas áreas de importancia práctica.

El constante estudio teórico de estos compuestos obedece

también a un interés metodológico. La aplicación adecuada de un modelo requiere un detallado conocimiento de sus capacidades, pero más aun de sus debilidades. En este aspecto la química metalo-orgánica se ha mostrado como uno de los campos que presenta un mayor número de problemas interesantes. Por ejemplo, en metallocenos los parámetros estructurales obtenidos mediante el método Hartree-Fock están en franco desacuerdo con los resultados experimentales¹³. En el hierro pentacarbonilo ($\text{Fe}(\text{CO})_5$), la distancia hierro-carbonilo axial obtenida es 0.17 Å mayor que la experimental¹⁴, mientras que la distancia ecuatorial es muy próxima a la experimental. Similares errores, aunque de menor tamaño, se encuentran para las distancias metal-CO en cromo hexacarbonilo ($\text{Cr}(\text{CO})_6$) y níquel tetracarbonilo ($\text{Ni}(\text{CO})_4$)¹⁵. Entre los carbonilos metálicos simples, el $\text{Fe}(\text{CO})_5$ es particularmente interesante en este aspecto debido a que, aparte de la incapacidad del método SCF de reproducir la distancia metal-ligando axial correcta, los enlaces metal-ligando axial y metal-ligando ecuatorial son descritos, incluso cualitativamente, de forma diferente. El interés de esta molécula se debe también a que el $\text{Fe}(\text{CO})_5$ es el ejemplo prototipo de pentacoordinación metálica, con cinco ligandos simples, todos idénticos, siendo la pentacoordinación un problema que interesa a los químicos desde hace varios años.¹⁶

En un modelo cualitativo simple, el enlace metal-CO puede explicarse de esta forma: la transferencia electrónica parcial desde los orbitales llenos d_{π} del metal hacia los orbitales π^* de los carbonilos incrementa el potencial atractivo del metal, dando lugar a un enlace σ metal-CO más fuerte. La mayor transferencia de densidad electrónica del

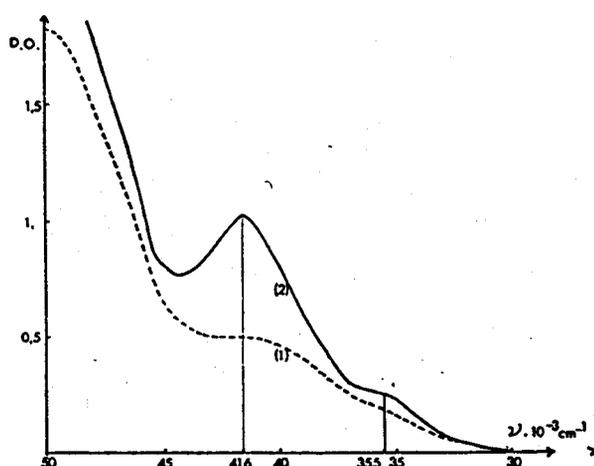
CO al metal a través del enlace σ produce una expansión de los orbitales del metal, especialmente los orbitales d, lo que conduce a un mayor solapamiento de los orbitales d_{π} del metal con los orbitales π^* de los CO. Incluso en este modelo tan simple destaca la importancia que tiene un conocimiento de la estructura electrónica del complejo para una comprensión adecuada del enlace metal-CO.

En el $\text{Fe}(\text{CO})_5$, el mecanismo general del enlace metal-ligando puede describirse, cualitativamente, mediante el modelo anteriormente descrito. En primera aproximación, la interacción será similar para ambos tipos de ligandos, puesto que solapan de forma similar con orbitales apropiados del metal. De acuerdo con la teoría del campo de ligandos, los cinco orbitales d del Fe se separan, en un campo de simetría D_{3h} en tres juegos de orbitales: un orbital de simetría a'_1 (d_{z^2} , formalmente vacío en el $\text{Fe}(\text{CO})_5$), una pareja de orbitales e' ($d_{x^2-y^2}$, d_{xy}) y una pareja de orbitales e'' (d_{xz} , d_{yz}). Asumiendo que las distancias metal-ligando son iguales para los ligandos axiales y ecuatoriales, los orbitales e'' solapan de forma similar con los orbitales π^* de ambos tipos de ligandos. Los orbitales e' están involucrados en interacciones de tipo σ y π , aunque sólo con los ligandos ecuatoriales. Sin embargo, la extensión de la donación σ está limitada por la capacidad de estos orbitales para deslocalizar carga en los orbitales π^* de los carbonilos. El orbital a'_1 puede servir como aceptor σ para los ligandos axiales, y en menor extensión para los ecuatoriales.

Los aspectos cualitativos de esta descripción del enlace en el $\text{Fe}(\text{CO})_5$ aparecen a nivel SCF¹⁷ pero, como ya se ha señalado, se requiere

un modelo más sofisticado para obtener una descripción cuantitativa. El estudio más detallado realizado sobre la estructura electrónica y el mecanismo del enlace en $\text{Fe}(\text{CO})_5$ en el estado fundamental es, en opinión del autor de la presente memoria, el publicado por Lüthi y col.¹⁸ El estudio presenta una discusión detallada del efecto de la correlación electrónica a nivel CCI sobre las interacciones σ -donativa y π -retrodonativa en los enlaces con los ligandos axiales y ecuatoriales. Se muestra cómo el efecto neto es un aumento en la fuerza de la interacción metal-CO, reduciendo las distancias de equilibrio calculadas a valores muy próximos a los experimentales.

El primer registro experimental conocido del espectro vis.-uv. del $\text{Fe}(\text{CO})_5$ es el publicado por Dartiguenave y col.,¹⁹ obtenido en disolución a 300 K y 77 K. El espectro (ver figura) aparece mal resuelto, observándose una banda principal, con un máximo sobre los 50000 cm^{-1} (200 nm) y dos bandas menores, que aparecen únicamente como hombros de la banda principal en el espectro obtenido a 300 K, centradas a 41600 cm^{-1} (240 nm) y 35500 cm^{-1} (282 nm). Dartiguenave y col.



asignan, en base a un cálculo del espectro electrónico mediante un método de tipo EHT, la banda débil que aparece a 35500 cm^{-1} a la transición de campo de ligandos (LF) $3d(e') \rightarrow 3d(a'_1)$, lo que es coherente con la insensibilidad de esta banda a la temperatura. El segundo hombro, más prominente en el espectro obtenido a 77 K, es asignado a dos transiciones de transferencia de carga metal-ligando (MLCT) $3d(e') \rightarrow \pi_{\text{CO}}^*$. En la banda principal Dartiguenave y col. asignan hasta siete transiciones MLCT, calculadas en el rango $45800\text{-}53700 \text{ cm}^{-1}$. El trabajo de Dartiguenave y col. no incluye el cálculo de las intensidades de absorción ni de la posición de las transiciones de tipo Rydberg.

Existe un segundo registro, mucho más reciente, del espectro de absorción vis.-uv. del $\text{Fe}(\text{CO})_5$ en fase gas, debido a Kotzian y col.²⁰ El aspecto general del espectro es similar al obtenido por Dartiguenave y col.¹⁹ El espectro es interpretado con auxilio de un cálculo teórico del las energías e intensidades de las transiciones permitidas, mediante un método de tipo INDO/S. Aunque la interpretación cualitativa del espectro que se ofrece es, esencialmente, correcta (espectro dominado por transiciones de tipo MLCT), el espectro calculado aparece muy desplazado hacia el visible. Los autores indican que el procedimiento de cálculo utilizado no puede describir adecuadamente los estados excitados de tipo Rydberg, al no incluir la base atómica utilizada orbitales apropiados. Se afirma en este trabajo que *la transición LF está prohibida por la regla de Laporte y por tanto no lleva asociada fuerza de oscilador alguna*. Esta afirmación es incorrecta: la regla de Laporte se aplica tan sólo a complejos octaédricos, no siendo válida en un

complejo de simetría D_{3h} . La transición LF está permitida, tanto por simetría como por spin, y por tanto, no puede afirmarse, a priori, que la fuerza de oscilador asociada a esta banda sea nula.

Existen en la bibliografía dos trabajos teóricos en los que se estudian las posiciones energéticas de algunos estados excitados del $Fe(CO)_5$ ^{21,22}. En el trabajo de Daniel y col.²¹ se han determinado las energías a nivel IC, relativas al estado fundamental, de algunos estados excitados del $Fe(CO)_5$. Entre ellos se encuentran los asociados a tres transiciones permitidas: la transición de campo de ligandos, calculada a 40840 cm^{-1} y dos transiciones MLCT, calculadas a 40990 y 46210 cm^{-1} . En el trabajo de Veillard y col.²² se hace un estudio más extenso del primer estado siglete excitado, el asociado a la transición de campo de ligandos. Los autores realizan un cálculo CCI, usando como OM de referencia los obtenidos en un cálculo CAS SCF sobre el estado fundamental. La energía de transición se estima en unos 28000-29000 cm^{-1} , bastante menor que la calculada en el trabajo de Daniel y col. Esta energía de transición, según los autores, está de acuerdo con el comienzo de la actividad fotoquímica del $Fe(CO)_5$ en los alrededores de 28600 cm^{-1} . Se desprende también de sus resultados la importancia que tiene la adecuada inclusión de la correlación en la capa de valencia para una correcta descripción de las energías de transición.

Si resumimos el trabajo realizado sobre el $Fe(CO)_5$, nos encontramos entonces con que la zona vis.-uv. del espectro ha sido examinada en dos ocasiones; sin embargo, nunca se ha estudiado la región del vuv. Las transiciones que aparecen en esta región, inaccesibles a los espectrómetros clásicos, suministran importante información sobre la

estructura electrónica de sistemas químicos. Por otra parte, se han efectuado tres análisis teóricos a nivel semiempírico y dos estudios *ab-initio*. Aunque pueda parecer que el grado de conocimiento del espectro sea suficiente, debemos señalar que en ninguno de ellos se han tenido en cuenta las transiciones hacia estados Rydberg. En los estudios semiempíricos, la razón es obvia: esa metodología por su propia concepción y alcance se restringe a excitaciones en la capa de valencia. A su vez, los estudios *ab-initio* se han centrado exclusivamente en la primera transición, supuesta responsable de la actividad fotoquímica de este compuesto. Por este motivo, en estos trabajos, la base atómica utilizada no era lo suficientemente flexible como para acceder a los estados de tipo Rydberg. La naturaleza cuasi-atómica de los estados Rydberg precisa la inclusión en la base atómica de funciones lo suficientemente difusas como para que se permita su adecuada representación.

El trabajo realizado hasta la fecha²³ ha puesto de manifiesto que el espectro de gran número de compuestos está dominado por transiciones tipo Rydberg. En lo que se refiere a carbonilos de metales de transición existe muy poca información sobre la estructura y posición energética de los estados Rydberg, ya que, por un lado, sólo se conocen los espectros vuv en fase gas de los hexacarbonilos de Cr, Mo y W, y por otro, hasta donde llegan nuestros conocimientos bibliográficos, un análisis teórico que contemplara tales transiciones no ha sido nunca realizado.

La naturaleza del enlace metal-metal en compuestos polinucleares ha sido también objeto de mucho trabajo. Aunque la

estructura de ciertos carbonilos binucleares ha sido establecida hace tiempo mediante estudios de difracción de rayos-X,^{24,25} la existencia o no de una interacción directa metal-metal ha sido puesta en duda en muchos casos.

Antes de la preparación del dimanganeso decacarbonilo,²⁶ $Mn_2(CO)_{10}$, se consideraba improbable la existencia, como especies estables, de compuestos binucleares con enlaces directos metal-metal en los que grupos CO no intervinieran en forma de ligandos puente. Los estudios estructurales realizados²⁵ mostraron inequívocamente que los dos grupos $Mn(CO)_5$ en esta molécula se encuentran unidos únicamente por un enlace Mn-Mn, sin ligandos carbonilo puente, y que los dos grupos se encuentran en una orientación alternada uno respecto de otro (simetría D_{4d}). La distancia Mn-Mn hallada, 2.923 Å, fue considerada en un principio anormalmente larga,²⁵ de acuerdo con la estimación, realizada por Pauling,²⁷ de un radio covalente para el átomo de Mn de 1.2 Å. Sin embargo, otros resultados experimentales apoyan el valor antes mencionado como la distancia típica de enlace covalente Mn-Mn. Actualmente existen bastantes ejemplos de la existencia de enlaces metal-metal 'no apoyados' en compuestos polinucleares, aunque existen más ejemplos que contienen uno o más carbonilos que actúan como ligandos puente. Experimentalmente se ha encontrado que la tendencia a la formación de enlace metal-metal es más acusada entre metales de transición de la segunda y tercera serie, mientras que los de la primera suelen preferir el enlace a través de ligandos puente.

Tras estas consideraciones es evidente el interés, tanto teórico como experimental, que posee el conocimiento de la estructura de

este compuesto. Desde un punto de vista teórico, aunque se han realizado varios estudios semiempíricos^{28,29,30}, la naturaleza de la interacción que mantiene unidos los dos grupos $\text{Mn}(\text{CO})_5$ no está aún completamente esclarecida. Si bien existe un cierto acuerdo acerca de que la interacción principal se debe al enlace Mn-Mn, la importancia relativa de interacciones secundarias (por ej. entre un átomo de Mn y grupos CO del otro átomo de Mn) no está del todo establecida.²⁸

En lo que se refiere a su espectro electrónico de absorción, se han realizado algunos estudios experimentales en la región vis-uv^{30,31,32} y se ha propuesto una interpretación observando su modificación al utilizar luz polarizada. Según estos resultados, la primera banda intensa que se observa en el espectro experimental estaría asociada a la excitación $\sigma_{\text{Mn-Mn}} \rightarrow \sigma_{\text{Mn-Mn}}^*$, siendo el estado electrónico excitado asociado el responsable de la actividad fotoquímica de este compuesto.³³

En las páginas siguientes de la presente memoria se presentan y discuten los resultados de una investigación del espectro electrónico del $\text{Fe}(\text{CO})_5$. Dada la escasez de datos experimentales, se presentan en primer lugar un registro del espectro de absorción en la región uv-vacío. En un segundo apartado se interpreta este espectro en base a una serie de cálculos CIPSI/CI, realizados sobre los primeros estados excitados de este compuesto. Por último se ha realizado un estudio a nivel CAS SCF/CCI de las energías de excitación asociadas a las primeras transiciones Rydberg y a la transición LF. Los resultados de este estudio se discuten en el tercer apartado.

Por último se aborda la interpretación del espectro

fotoelectrónico y electrónico del dimanganeso decarbonilo. Dado el elevado número de electrones en este estudio teórico se utiliza únicamente una metodología de tipo HF-SCF.

Bibliografia

¹ F. Basolo and R. G. Pearson, *Mechanism of Inorganic Reactions*, Wiley, New York, 1967.

D. A. Brown, *Inorg. Chim. Acta Rev.* 1967, 1, 35.

R. J. Angelici, *Organometal. Chem. Rev.* 1968, A3, 173.

² V. Balzani and V. Carassiti, *Photochemistry of Coordination Compounds*, Academic Press, New York, 1970

A. W. Adamson Ed., *Concepts of Inorganic Photochemistry*, Wiley Interscience, London 1975

G. L. Geoffroy, M. S. Wrighton, *Organometallic Photochemistry*, Academic Press, London 1979

³ A. Vogler in *Concepts of Inorganic Photochemistry*; A. W. Adamson Ed.; Wiley Interscience, London 1975

⁴ Beach, N. A.; Gray, H. B. *J. Am. Chem. Soc.* 1968, 90, 5713.

Levenson, R. A.; Gray, H. B. *J. Am. Chem. Soc.* 1975, 97, 6042.

- ⁵ N.A. Beach, H.B. Gray; *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 5713.
A.F. Schreiner, T.C. Brown; *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 3366.
M. Dartiguenave, Y. Dartiguenave, H.B. Gray; *Bull. Soc. Chim. Fr.*
1969, 4223.
J.L. Roebber, R.N. Wiener, C.A. Russel; *J. Chem. Phys.* **1974**, *60*, 3166.
Yu. I. Bratshko, Yu. P. Nazarenko; *Teor. Eksp. Khim.* **1974**, *10*, 36.
H.J. Stoklosa, J.R. Watson, B.J. McCormick; *Inorg. Chem.* **1974**, *13*, 592.
R.A. Levenson, H.B. Gray; *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 6042
- ⁶ W. Klotzbücher, G.A. Ozin, J.G. Norman Jr., H.J. Kolari; *Inorg. Chem.*
1977, *16*, 2871.
J.B. Johnson, W.G. Klemperer; *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 7132
J. Weber, M. Geoffroy, A. Goursot, E. Peningault; *J. Am. Chem. Soc.* **1978**,
100, 3995.
E.J. Baerends, A. Rozendaal in *The Challenge of Transition Metals and
Coordination Chemistry*; A. Veillard Ed.; D. Reidel Publishing Company;
Dordrecht 1986
- ⁷ B. Dick, H.-J. Freund, G. Hohlreicher; *Mol. Phys.* **1982**, *45*, 427.
- ⁸ M. Kotzian, N. Rösch, H. Schröder, M.C. Zerner; *J. Am. Chem. Soc.* **1989**,
111, 7687
- ⁹ C. Daniel, A. Veillard en *The Challenge of Transition Metals and
Coordination Chemistry*; A. Veillard Ed.; D. Reidel Publishing Company;
Dordrecht 1986 y referencias incluidas.

- 10 S.C. Avanzino, A.A. Bakke, H.W. Chen, C.J. Donahue; W.L. Jolly, T.H. Lee, A.J. Ricco; *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 1931.
- S.K. Chastain, R.W. Mason; *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 1395.
- J.C. Giordan, J.H. Moore, J.A. Tossell; *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 6632.
- J.L. Hubbard, D.L. Lichtenberger; *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 2132
- J.A. Tossell, J.H. Moore, K.J. Olthoff; *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 823.
- D.J. Chornay, M.A. Coplan, J.A. Tossell, J.H. Moore, E.J. Baerends, A. Rozendaal; *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 877.
- G. Cooper, J.C. Green, M.P. Payne, B.R. Dobson, I.H. Hillier; *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 3836.
- C.F. Koerting, K.N. Walzl, A. Kupperman; *J. Chem. Phys.* **1987**, *86*, 6646.
- G. Cooper, K.H. Sze, C.E. Brion; *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 5051.
- G. Cooper, K.H. Sze, C.E. Brion; *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, *112*, 4121.
- 11 Wrighton, M. *Chem. Rev.* **1974**, *74*, 401 y referencias incluidas.
- Majima, T.; Tashiro, H.; Midorikawa, K.; Takami, M. *Chem. Phys. Lett.* **1985**, *121*, 65.
- F.G. Celii, P.M. Whitmore, K.C. Janda *Chem. Phys. Lett.* **1987**, *138*, 257.
- F.G. Celii, P.M. Whitmore, K.C. Janda *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 1604
- y referencias incluidas.

- ¹² Muetterties, E. *Science* **1976**, *194*, 1150.
Muetterties, E. *Science* **1977**, *196*, 839.
Freund, H.-J.; Plummer, E.W. *Phys. Rev B* **1981**, *23*, 4859 y referencias incluidas.
- ¹³ H.P.Lüthi, J.H.Ammeter, J.Almlöf, K.Faegri Jr.; *J.Chem.Phys.* **1982**, *77*, 2002.
J.Almlöf, K.Faegri Jr., B.E.R.Schilling, H.P.Lüthi; *Chem. Phys. Lett.* **1984**, *106*, 266.
- ¹⁴ J. Demuynck, A.Strich, A.Veillard; *Nouv.J.Chim.* **1977**, *1*, 217.
- ¹⁵ K.Faegri Jr., J.Almlöf; *Chem.Phys.Lett.* **1984**, *107*, 121.
- ¹⁶ Chastain, B.B.; Rick, E.A.; Pruett, R.L.; Gary, H.B. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 3994 y referencias incluidas.
- ¹⁷ Demuynck, J.; Strich, A.; Veillard, A. *Nouv.J.Chim.* **1977**, *1*, 217.
Rossi, A.R.; Hoffmann, R. *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 365.
- ¹⁸ Lüthi, H.P.; Siegbahn, P.E.M.; Almlöf, J. *J.Phys.Chem.* **1985**, *89*, 2156.
- ¹⁹ Dartiguenave, M.; Dartiguenave, Y.; Gray, H.B. *Bull. Soc. Chim. Fra.* **1969**, 4225.
- ²⁰ Kotzian, M.; Rösch, N.; Schröder, H.; Zerner, M.C. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 7687
- ²¹ Daniel, C.; Bénard, M.; Dedieu, A.; Wiest, R.; Veillard, A. *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 4805.
- ²² Veillard, A.; Strich, A.; Daniel, C. *Chem. Phys. Lett.* **1987**, *141*, 329.

- ²³ Robin, M. B. *Higher Excited States of Polyatomic Molecules* (Academic Press, New York, vol. I 1974, vol. II 1975, vol. III 1985).
- ²⁴ Powell, H. M.; Ewens, R. V. G. *J. Chem. Soc.* **1939**, 286.
Baird, M. C. *Inorg. Chem.* **1968**, 9, 1.
- ²⁵ Dahl, L. F.; Rundle, R. E. *Acta Cryst.* **1963**, 16, 419.
- ²⁶ Wilson, W. *Z. Naturforsch.* **1958**, 13b, 349.
- ²⁷ Pauling, L. *The Nature of the Chemical Bond*; Cornell University Press, Ithaca, New York, 1963, 256.
- ²⁸ Brown, D. A.; Chambers, W. J.; Fitzpatrick; Rawlison, R. M. *J. Chem. Soc. (A)* **1971**, 720.
Brown, D. A.; Fitzpatrick, N. J.; Manning, A. R. *J. Organometal. Chem.* **1975**, 102, C29.
- ²⁹ Heijser, W.; Baerends, E. J.; Ros, P. *Faraday Symp. Chem. Soc.* **1980**, 14, 211.
- ³⁰ Levenson, R. A.; Gray, H. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 6042.
- ³¹ Levenson, R. A.; Gray, H. B.; Ceasar, G. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 3653.
- ³² Wrighton, M. S.; Ginley, D. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 2065.
Carrol, T. L.; Shapley, J. R.; Drickamer, H. G. *Chem. Phys. Lett.* **1985**, 119, 340.
- ³³ Geoffroy, G. L.; Wrighton, M. S. *Organometallic Photochemistry*; Academic Press, Londres, 1979

2 Parte experimental

2.1 Aparatos y metodos

Para el registro del espectro de absorción en el uv-vacío del $\text{Fe}(\text{CO})_5$ realizado en esta tesis, se ha utilizado el aparato desarrollado por Dognon¹, e instalado en la Universidad de Pau et des Pays de l'Adour (Francia). Este espectrofotómetro de absorción trabaja entre 100 y 200 nm ($50.000 - 100.000 \text{ cm}^{-1}$) y está constituido por los siguientes elementos (fig. 1):

1. Una fuente de radiación BRV² que permite obtener una radiación continua desde el visible hasta los rayos X blandos. Esta fuente posee un condensador de alta capacidad capaz de producir descargas rápidas entre el cátodo y un ánodo de tungsteno, metal suficientemente duro y resistente. Se pueden producir hasta diez descargas por segundo y unas 10000 descargas por electrodo (éste se desgasta y ha de ser repuesto periódicamente).
2. Un espejo cóncavo de focalización del haz de radiación.
3. Un monocromador constituido por una red de difracción holográfica controlada por un motor paso a paso.
4. Un dispositivo de división del haz. Está formado por una rejilla metálica ligeramente inclinada respecto del haz incidente. Esta división se realiza para poder obtener un haz que sirva de referencia de la intensidad del haz luminoso.
5. Una célula, equipada con dos ventanas de LiF que contiene la sustancia a estudiar. Está acoplada a una línea de vacío que

permite preparar la muestra antes de la obtención de su espectro.

6. Un sistema de medida de la intensidad de absorción, formado por dos fotomultiplicadores de Sb·Cs. Puesto que estos fotomultiplicadores no son sensibles a la radiación uv de corta longitud de onda, la ventana de LiF que los separa del resto del sistema esta cubierta de una capa de material fluorescente. El montaje inicial consistía en una capa gruesa de salicilato de sodio, sustituyéndose posteriormente por tetrafenilbutadieno, que presenta una intensidad de fluorescencia más elevada.
7. Un sistema electromecánico de producción y control de vacío, que permite conseguir presiones de hasta 10^{-7} torr en el sistema.
8. Un sistema electrónico, controlado por un ordenador (compatible IBM/PC) que se encarga del control del resto de elementos y que efectua la adquisición, almacenamiento y análisis de los resultados experimentales.

Los espectros de absorción del $\text{Fe}(\text{CO})_5$ y del $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ han sido registrados en la región vuv (ultravioleta al vacío) comprendida entre 110 y 210 nm ($90.900 - 47.000 \text{ cm}^{-1}$ aprox.) en fase gas. También ha sido registrado un espectro de absorción de la célula en vacío. Esto permite obtener una línea de base que sirve para eliminar la absorción debida a las ventanas de LiF y al desplazador de frecuencia.

Los espectros obtenidos (muestra y línea base) se filtran mediante una técnica de filtrado numérico pasa bajos que permite eliminar el ruido de fondo.³ Tras el filtrado se procede a eliminar la línea base de los espectros de la muestra.

2.2 Espectro uv del $\text{Fe}(\text{CO})_5$

El hierro pentacarbonilo ($\text{Fe}(\text{CO})_5$) suministrado comercialmente (Aldrich-Chemie) fue purificado previa su introducción en la cámara de muestra realizando varias destilaciones a baja presión, condensando el vapor del producto en sucesivas trampas frías. En cada destilación se procedía a una desgasificación completa de la línea de vacío. La pureza del producto final se verificó registrando su espectro IR en fase gas⁴. La muestra final obtenida se mantuvo a baja temperatura (0°C) y a cubierto de la acción de la luz solar para reducir al mínimo la descomposición del producto. Antes de la realización de cada registro se procedía a una nueva destilación para eliminar los posibles productos de descomposición.

En la figura 2 se muestra el espectro de absorción obtenido para el $\text{Fe}(\text{CO})_5$ a temperatura ambiente. El espectro consiste en una primera banda, asimétrica y mal resuelta, muy intensa ($\epsilon_{\text{max}} \cong 20000 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) extendida entre aproximadamente 170 y 210 nm (la banda continúa en el uv clásico hasta una longitud de onda de unos 300 nm). Esta banda presenta un máximo principal a unos 194 nm (51500 cm^{-1}), con un hombro prominente sobre 197 nm (50800 cm^{-1}), un segundo hombro a unos 202 nm (49500 cm^{-1}) y un tercero, muy débil, sobre 187 nm (53500 cm^{-1}). La cola de esta banda solapa con un segundo conjunto de bandas, mucho menos intensas ($\epsilon_{\text{max}} \cong 7000 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), extendida entre 150 y 180 nm. Se distinguen en esta zona dos máximos principales centrados a 163 y 169 nm (61300 y 59200 cm^{-1} respectivamente). Por último, la región comprendida entre 150 y 110 nm aparece como un gran macizo, muy mal

resuelto, con varios hombros, pero sin ninguna característica particular.

2.3 Espectro vuv del $Mn_2(CO)_{10}$

El dimanganeso decacarbonilo suministrado comercialmente (Merk) fue purificado previo uso mediante sublimación en vacío. Dada la escasa presión de vapor que posee este compuesto a temperatura ambiente, en este caso se ha registrado el espectro vuv a una temperatura de 35-40°C. Para ello, se instaló un sistema de calefacción termostatzado en la cámara de muestra, de forma que la temperatura de ésta se mantenía constante ($\pm 0.2^\circ C$). Además el producto debía ser introducido directamente en la cámara de muestra, ya que, de otra forma, condensaba en las paredes de la línea de vacío. Tras introducir el compuesto, se efectuaba el vacío en la cámara de muestra y se mantenía el bombeo mientras se procedía a elevar la temperatura para eliminar posibles impurezas. Debido a la necesidad de trabajar a temperatura superior a la ambiente, nos vimos en la necesidad de desconectar el sistema de medida de presión en la cámara de muestra, ya que este hubiera actuado como 'dedo frío' en el que se condensaría el vapor del compuesto. Por esta razón, el espectro registrado no nos permite obtener los coeficientes de absorción molar y únicamente disponemos de intensidades relativas.

El espectro de absorción del $Mn_2(CO)_{10}$ aparece recogido en la figura 3. El espectro consiste en una primera banda, asimétrica y mal resuelta, extendida entre 210 y 180 nm (47500 a 55500 cm^{-1}), continuación del sistema de bandas que se observa en el vis-uv clásico. La banda presenta su máximo de absorción sobre 200 nm (50000 cm^{-1}), y se

observa además un hombro a unos 197 nm (50800 cm^{-1}). A diferencia del espectro del $\text{Fe}(\text{CO})_5$, la región de longitudes de onda inferiores a 160 nm (energías superiores a 62500 cm^{-1}) aparece resuelta en dos sistemas de bandas muy intensas. El primero de ellos, con un máximo de absorción centrado a 140 nm (71400 cm^{-1}) y extendido entre 160 y 130 nm (62500 y 76900 cm^{-1}), muestra además un hombro a 145 nm (69000 cm^{-1}) y otro menos prominente a 153 nm (65400 cm^{-1}). A longitudes de onda inferiores a 130 nm el espectro muestra una absorción continua de intensidad creciente hasta el límite de 110 nm.

Bibliografia

- ¹ J.P.Dognon; Tesis; Université de Pau, 1983
- ² Ballofet,G.; Romand,J.; Vodar,C.R. *Acad.Sci.* 1961, 252, 4139.
- ³ Lespes,G.; Tesis; Université de Pau et des Pays de L'Adour 1987
- ⁴ M.Poliakoff, J.J.Turner; *J.Chem.Soc.Dalton Trans.* 1973, 1351. *Ib.* 1974, 2276.

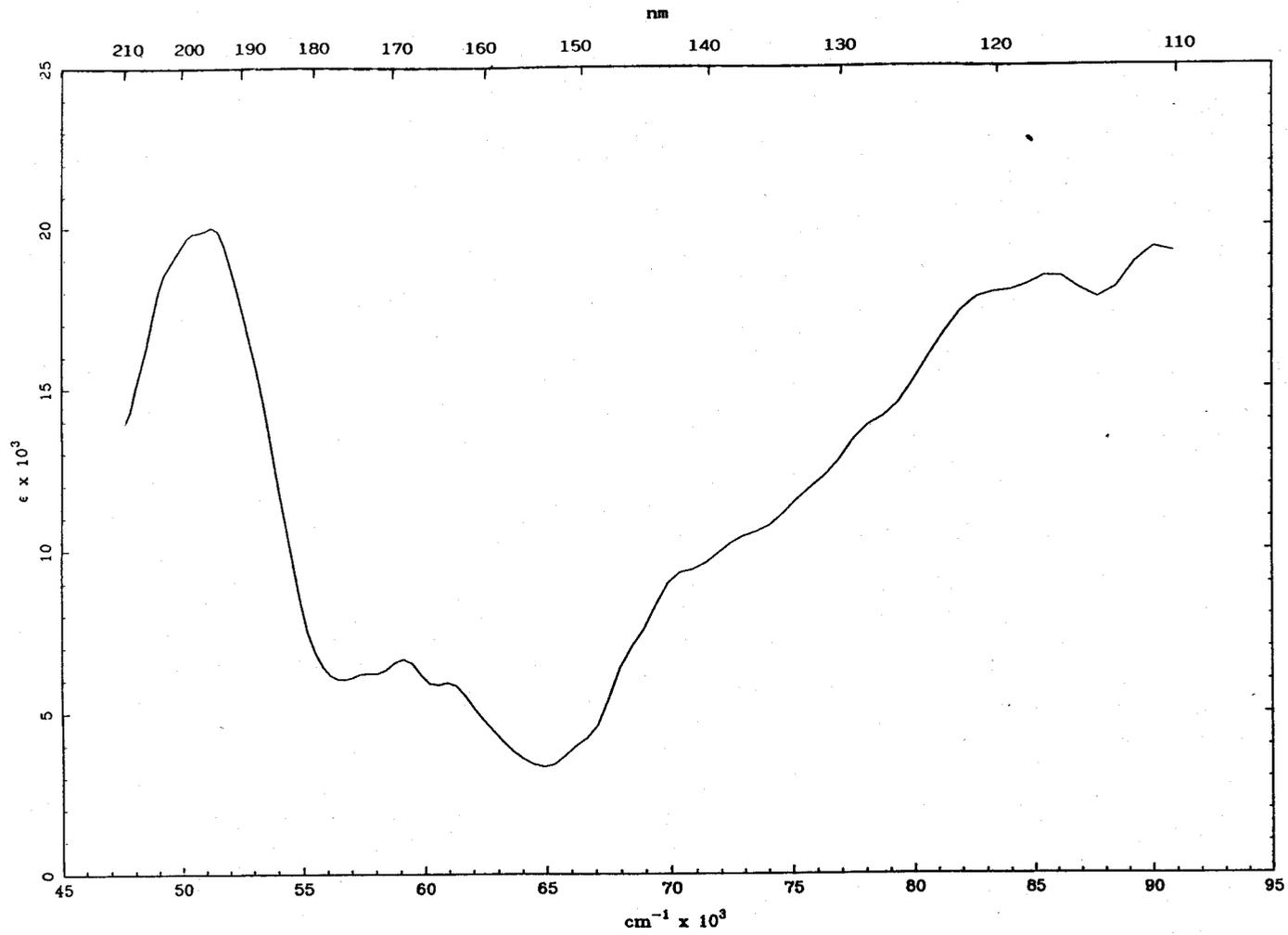


Figura 2: Espectro de absorción del $\text{Fe}(\text{CO})_5$ en la región vuv.

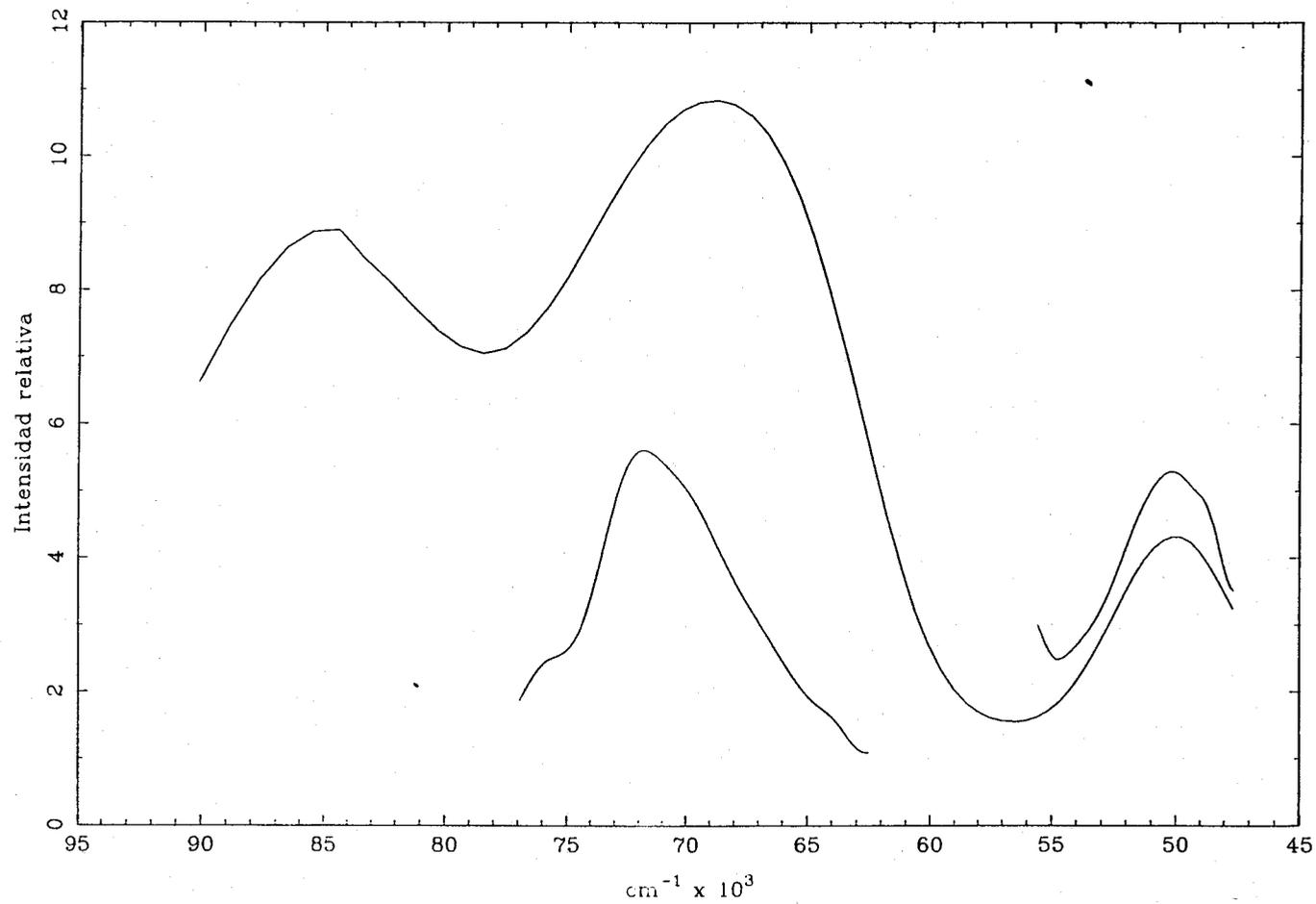


Figura 3: Espectro de absorción del $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ en la región vuv.

3 El espectro electrónico del $\text{Fe}(\text{CO})_5$

3.1 Estudio IC

Como hemos mencionado en la introducción, el algoritmo CIPSI permite tratar el problema de la correlación electrónica de una manera muy flexible combinando las metodologías variacional y perturbacional. Idealmente, las contribuciones importantes se incluyen en la función de onda de orden cero que es, por tanto, una función multirreferencial y las contribuciones menores se tratarían de forma perturbacional (usualmente mediante la teoría de perturbaciones Möller-Plesset al segundo orden de perturbación).

Esta metodología ha sido utilizada con éxito para el estudio teórico de los espectros electrónicos de una amplia variedad de compuestos,¹ algunos de los cuales incluían metales de transición,² pero en general eran sistemas con pocos electrones en la capa de valencia (max. ≈ 30). Por tanto, el estudio que pretendemos realizar servirá para evaluar las posibilidades que ofrece el algoritmo CIPSI para el tratamiento de la correlación electrónica en sistemas con un elevado número de electrones.

Existen, al menos, dos vías alternativas para abordar el tipo de cálculo que nos proponemos, cada una con sus ventajas y sus inconvenientes:

i) Utilizar el procedimiento iterativo CIPSI de forma selectiva para cada estado, de forma que los subespacios \mathcal{P} , \mathcal{M} y \mathcal{P} sean diferentes, incluso para estados de la misma simetría. Aunque este proceder es

tedioso, puesto que obliga a construir iterativamente tantos subespacios generadores \mathcal{S} como estados queramos estudiar, permite que estos sean relativamente compactos. Es decir, en cada subespacio \mathcal{S} se incluyen únicamente las contribuciones importantes en la función de onda IC del estado que describe. Este procedimiento puede utilizarse cuando el número de estados a estudiar es pequeño y los estados son de naturaleza substancialmente diferente. Prácticamente sólo se emplea en situaciones en las que es posible identificar cada estado por simple inspección de las funciones de onda IC. En situaciones en las que se pretenden estudiar varios estados, de la misma simetría, de naturaleza similar (por ej. varios estados MLCT) o cuando no existe un determinante que domina la función de onda IC, este procedimiento debe usarse con precaución. Ya se mencionó en la introducción metodológica que una de las condiciones básicas para obtener resultados fiables utilizando el algoritmo CIPSI era que el espacio generador inicial incluyera las contribuciones más importantes a los estados electrónicos que se pretenden estudiar. De otra forma puede ocurrir que se favorezca la descripción de un estado frente a otro y las energías relativas puedan estar seriamente afectadas.

ii) Construir un único subespacio generador \mathcal{S} por cada representación de simetría. Este procedimiento es el adecuado en nuestro caso, al pretender estudiar simultáneamente varios estados de la misma simetría y no existir, en determinados casos, una única configuración importante en la función de onda. De esta forma, además, aseguramos una construcción equilibrada del subespacio generador \mathcal{S} , evitando penalizar la descripción de unos estados frente a otros.

Debido al grupo puntual de simetría del $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (D_{3h}) existe un problema adicional en la selección de funciones de onda IC para la construcción de los subespacios \mathcal{S} de los estados excitados. Dado que pretendemos estudiar el espectro electrónico de absorción, tendremos que centrar nuestra atención en aquellos estados excitados hacia los que pueda producirse una transición permitida (por spin y simetría) desde el estado electrónico fundamental. Estos son, en nuestro caso, los estados ${}^1E'$ y ${}^1A''$. Dado que no nos es posible realizar la transformación de integrales en este grupo de simetría, necesitamos trabajar en el subgrupo abeliano de mayor orden, el C_{2v} .

Al efectuar esta reducción de simetría, los estados E' se separan en dos componentes, que se clasifican como A_1 y B_2 . También se clasifican como $A_1(C_{2v})$ los estados $A'_1(D_{3h})$ y como $B_2(C_{2v})$ los estados $A'_2(D_{3h})$. Tenemos, trabajemos con una representación de simetría u otra (A_1 o B_2) estados electrónicos que se clasifican en la misma representación de simetría que los estados que nos interesan, pero que realmente son de una simetría diferente. Para separar unos de otros nos basaremos en que sólo están permitidas transiciones electrónicas desde el estado fundamental hacia los estados E' . El procedimiento práctico seguido consiste en calcular, con el subespacio generador \mathcal{S} , los momentos dipolares de transición entre la función de onda IC del estado fundamental (puede incluso usarse el determinante SCF como única referencia) y todos los estados singulete en la representación de simetría que hallamos elegido. Obtendremos un momento dipolar de transición no nulo únicamente para los estados E' , siendo nulo para el resto. De esta forma podemos seleccionar, para calcular las

contribuciones perturbacionales y posterior mejora del subespacio \mathcal{P} , únicamente los estados electrónicos E' . De la misma forma se procede para separar los estados ${}^1A''_2$ de los E'' que se clasifican ambos en la representación $B_1(C_{2v})$.

3.1.1 Detalles computacionales

La descripción de los electrones del core de los átomos de Fe, C y O se ha realizado utilizando la aproximación del pseudopotencial atómico desarrollada por Durand y col.³ En el caso del Fe este pseudopotencial incorpora las correcciones relativistas masa-velocidad y de Darwin.

Los electrones de valencia han sido descritos mediante una base de calidad doble- ζ .³ Sobre el átomo de Fe se ha añadido un conjunto de gaussianas difusas para la descripción de los orbitales atómicos del tipo Rydberg: dos funciones s, una función p y una función d. La base atómica está recogida en la tabla 1 del apéndice 3 y puede describirse como Fe: (5,4,7)/[4,3,3], C: (4,4)/[2,2] y O: (4,4)/[2,2].

Todos los cálculos han sido realizados utilizando la geometría experimental de $Fe(CO)_5$ ⁴ (fig. 1).

La determinación de los orbitales moleculares SCF ha sido realizada mediante el programa PSHONDO⁵ imponiendo la simetría completa de la molécula (D_{3h}). La transformación de integrales, así como los cálculos IC han sido realizados en simetría C_{2v} (subgrupo abeliano de mayor orden del grupo D_{3h}).

Se han utilizado dos conjuntos de orbitales como base para la construcción de las funciones de onda polielectrónicas (determinantes).

A partir de los OM canónicos SCF se han realizado dos series de cálculos IC, que denominaremos IC-a e IC-b. Como se especificará con más detalle más adelante, la diferencia estriba en el número de estados seleccionados para la construcción iterativa del subespacio generador \mathcal{S} . Para una tercera serie de cálculos IC (IC-c) se ha procedido a una localización de los OM virtuales de valencia, según el procedimiento de Illas y col.⁶ presentado en la primera parte de esta memoria. En este caso no se han correlado los electrones correspondientes a los pares libres de los átomos de oxígeno y sólo se han incluido en el espacio de OM virtuales los OM de tipo Rydberg y los OM virtuales de valencia.

Las energía de correlación y las funciones de onda IC han sido determinadas mediante el algoritmo implementado en el programa CIPSI⁷. Inicialmente se ha escogido un subespacio generador \mathcal{S} suficientemente grande como para incluir las contribuciones principales a la función de onda de orden cero. Se han separado los diferentes estados electrónicos según su simetría y multiplicidad de spin. Así, para el estado fundamental el subespacio inicial consistía en el determinante SCF. Para cada uno de los estados iónicos consistía en la monoexcitación de un electrón 3d (e' o e'' en cada caso) al infinito. Los subespacios \mathcal{S} iniciales para los estados excitados E' y A''_2 incluían todas las monoexcitaciones de los electrones 3d a niveles Rydberg y virtuales de la simetría adecuada en cada caso. Estos subespacios han sido mejorados en la forma iterativa descrita en la introducción hasta incluir en el subespacio generador $\{\mathcal{S}\}$ todos los determinantes con un coeficiente mayor que 0.01 en la función de onda perturbada de los estados de interés. Este subespacio ha sido utilizado como subespacio generador de

determinantes, calculándose la contribución del espacio perturbado $\{P\}$ a la energía de correlación mediante la teoría de perturbaciones Moller-Plesset⁸ limitada al segundo orden. Por último se ha seleccionado un subconjunto del espacio $\{P\}$ de determinantes (subespacio $\{M\}$), constituido por los $\cong 20000$ determinantes más importantes en la perturbación. En este subespacio se han realizado una serie de diagonalizaciones de dimensión creciente, determinándose simultáneamente la contribución de cada subconjunto a la energía de perturbación total. Con estas energías se ha extrapolado el límite variacional MR-SDCI en una forma similar a la propuesta por Buenker y Peyerimhoff.⁹ La contribución de las tetraexcitaciones del subespacio generador ha sido estimada mediante la extensión de la corrección de Davidson¹⁰ propuesta por Buenker y Peyerimhoff.⁹

Para estimar la intensidad de absorción de las transiciones permitidas en el espectro de absorción, se han determinado los momentos dipolares de transición¹¹ utilizando las funciones de onda IC obtenidas en la diagonalización del espacio $\{M\}$ del estado fundamental (X^1A_1) y de los estados excitados ($^1E'$ y $^1A''_2$).

3.1.2 Resultados y discusión

3.1.2.1 Potenciales de ionización

Como es bien conocido, en la discusión de cualquier espectro electrónico que implique estados Rydberg los term-values constituyen una ayuda poderosa. Su cálculo requiere una adecuada determinación de los potenciales de ionización. Por tanto, en la discusión del espectro electrónico del $Fe(CO)_5$ vamos a comenzar por examinar los potenciales de

ionización obtenidos.

En la tabla 1 se han recogido los potenciales de ionización calculados (IC-a e IC-c) a niveles MRCI, MR(SDCI) y MR(SDQCI), junto con los potenciales de ionización verticales experimentales.¹² No hay valores para la IC-b puesto que el juego de orbitales moleculares de base es idéntico al de la IC-a.

A nivel MRCI el primer PI es esencialmente correcto comparado con el experimental (8.46 eV en la IC-a y 8.61 eV en la IC-c, frente a 8.60 eV como valor experimental). El segundo PI está algo más desviado respecto del valor experimental (10.63 eV en la IC-a y 10.57 eV en la IC-c, experimental 9.86 eV), indicando que es necesaria una IC más extensa en el estado iónico excitado para alcanzar una descripción equivalente a la del estado fundamental.

La introducción de la contribución energética de los determinantes del subespacio $\mathcal{P}\text{-}\mathcal{M}$ (nivel MR(SDCI) de cálculo) altera significativamente los valores teóricos. El primer potencial de ionización teórico es sensiblemente inferior al experimental, tanto en la IC-a (6.96 eV) como en la IC-c (7.29 eV), siendo la diferencia superior a 1 eV. El segundo potencial de ionización también reduce sensiblemente su valor respecto al calculado a nivel MRCI. En este caso, sin embargo, el valor calculado en la IC-c (9.66 eV) prácticamente coincide con el experimental (9.86 eV), si bien sigue siendo inferior a éste.

La introducción de la corrección *full-CI* (nivel MR(SDQCI)) aumenta los valores de los potenciales de ionización calculados, estando el error respecto de los experimentales en torno a 1.5 eV para el primer

PI y 0.5 eV para el segundo. La introducción de la corrección *full-CI* en un sistema de este tipo es discutible. Como se indica en el apartado I.3.5 de esta memoria, esta corrección sólo tiene sentido cuando la mayor parte de la energía de correlación se debe al conjunto de mono- y diexcitaciones de la configuración (o configuraciones) de referencia. En el caso presente, debido al gran número de electrones correlados, aún cuando individualmente la participación de las mono- y diexcitaciones pueda ser mayor, el número elevado de excitaciones de orden superior hace que estas, en conjunto, aporten una contribución importante a la energía de correlación total.

Para racionalizar los resultados anteriormente presentados, vamos a examinar en detalle las diferentes contribuciones a la energía de correlación para cada estado a cada nivel de cálculo.

La tabla 2 presenta los resultados IC (IC-a e IC-c) para el estado fundamental y los dos primeros estados iónicos (${}^2E'$ y ${}^2E''$), correspondientes a la ionización de un electrón 3d(e') o 3d(e''). En esta se indica la dimensión del subespacio \mathcal{P} , las energías obtenidas en la diagonalización de la representación del hamiltoniano en los subespacios \mathcal{P} y \mathcal{M} ($E_{\text{diag}}^{\mathcal{P}}$ y $E_{\text{diag}}^{\mathcal{M}}$) y las contribuciones perturbacionales (MP2) de los subespacios \mathcal{P} y \mathcal{M} ($E_{\text{MP2}}^{\mathcal{P}}$ y $E_{\text{MP2}}^{\mathcal{M}}$). Se presenta también la relación porcentual de estas dos contribuciones, que puede servir como criterio para establecer la calidad del subespacio variacional \mathcal{M} . Por último están también las energías totales calculadas a los niveles MR(SDCI) y MR(SDQCI).

Como puede observarse, por las relaciones de las contribuciones perturbacionales, para el estado fundamental el

subespacio M incluye una contribución energética importante en relación al subespacio \mathcal{P} (79% en la IC-a y 80% en la IC-c). Esta relación es significativamente menor en los dos primeros estados iónicos (62-65%), indicando que para obtener una descripción variacional equivalente sería necesario la inclusión de un mayor número de determinantes en el subespacio M para estos dos estados. Estas diferencias, como veremos, afectan seriamente a la calidad relativa de la descripción de los diferentes estados.

Puede observarse también en esta tabla cómo el aumento de la dimensión del subespacio \mathcal{P} afecta sensiblemente a la contribución perturbacional del subespacio \mathcal{P} , reduciéndolas. Para el estado 2E esta contribución se reduce en $\cong 0.1$ hartree, al duplicar la dimensión del subespacio \mathcal{P} . La contribución variacional no se afecta tanto, reduciendo la energía de diagonalización del subespacio \mathcal{P} en sólo $\cong 0.02$ a.u. y en $\cong 0.003$ a.u. la correspondiente al subespacio M . Por tanto, el aumento en la dimensión del subespacio \mathcal{P} conduce, fundamentalmente, a una mejor descripción de la contribución perturbacional, pero sólo modifica ligeramente las contribuciones variacionales, siendo el costo de tiempo de cpu muy superior en el segundo caso.

Como acabamos de ver, no necesariamente el nivel de cálculo a priori más elaborado conduce a mejores resultados. La coherencia de las energías de transición está claramente ligada a la equivalencia en la descripción de la función de onda al orden cero para cada estado. Si esto es cierto para el cálculo de los iones, en los que la función de onda se muestra dominada por un determinante, tanto más lo será para el cálculo de los estados excitados en los que no hay un único determinante

de referencia, sino que la función de onda IC resulta de la superposición de varias configuraciones, en ocasiones con importancia similar. Por esta razón empezaremos nuestro análisis de los estados excitados examinando en detalle las diferentes contribuciones variacionales y perturbacionales en cada tipo de IC afectuada.

3.1.2.2 Estados excitados

En la tabla 3 se exponen los resultados energéticos obtenidos en la IC-a para los estados excitados de simetría E' y A''_2 . Se han seguido en el procedimiento iterativo CIPSI los doce primeros estados E' y los siete primeros de simetría A''_2 . La organización de la tabla es similar a la de la tabla 2, aunque se han omitido las energías MR(SDQCI), por las razones ya expuestas.

Puede observarse que la relación de las contribuciones energéticas perturbacionales de los subespacios \mathcal{M} y \mathcal{P} es mucho menor que las anteriormente encontradas para el estado fundamental y los dos primeros iones. En el mejor de los casos, el subespacio \mathcal{M} incorpora tan sólo un 30% de la energía perturbacional total. Esto significa que un gran porcentaje de la energía de correlación ha de ser recuperado en la extrapolación, lo que conduce a sobreestimaciones importantes de la energía total. También puede observarse en esta tabla las enormes contribuciones energéticas perturbacionales contenidas en el subespacio \mathcal{P} : hasta más de una unidad atómica en algunos casos. Este hecho indica, también, que sería necesario incluir un enorme número de determinantes en el subespacio variacional para recuperar un porcentaje importante de la energía de correlación para estos estados excitados. Aun no siendo

muy grande la variación en el porcentaje de energía de correlación contenido en el subespacio M (17-26% para los estados E' , 19-30% para los A''_2), afecta sensiblemente a las energías MR(SDCI). Como consecuencia de esta diferente descripción a nivel variacional de cada estado, existe una alteración en el orden energético a nivel MR(SDCI) respecto al obtenido variacionalmente. Además, y con mayor efecto, la sobreestimación de la energía de correlación en la perturbación, conduce a que algunos de los estados excitados aparezcan, a nivel MR(SDCI), con energías inferiores a la del estado fundamental.

Como consecuencia, las energías de excitación así calculadas son todas excesivamente bajas y carecen de sentido. Por ello vamos a apoyarnos en algunos resultados experimentales para desplazar las frecuencias calculadas teóricamente y de esta forma realizar una asignación del espectro experimental. Aceptaremos que el orden e intervalo de las frecuencias calculadas es correcto y nos limitaremos a corregir la frecuencia de la primera transición de forma que coincida con la observada experimentalmente. Este procedimiento ha sido utilizado con anterioridad por otros autores¹³ y es aceptado como un medio adecuado de facilitar la interpretación del espectro experimental a partir de los resultados teóricos.

Aceptando una energía de $\approx 35.000 \text{ cm}^{-1}$ para la primera transición del espectro experimental (la transición d-d de campo de ligandos), podemos estimar las energías de transición teóricas utilizando las energías relativas MRCI para los estados $^1E'$. La corrección de las energías de los estados $^1A''_2$ es más incierta, pues no existe una asignación inequívoca de la posición de la primera transición

en esta simetría. Dado que el estado excitado asociado es de naturaleza similar a los de las primeras transiciones MLCT de simetría E', parece razonable suponer que aparecerá a energía próxima. Por ello, desplazaremos el espectro de frecuencias en esta simetría hasta situar la primera transición entre las primeras transiciones MLCT de simetría E'.

Procediendo de esta forma se obtienen las energías de transición expuestas en la tabla 4. En la misma tabla de han recogido los momentos dipolares de transición calculados, fuerzas de oscilador y caracterización de los estados excitados. Esta caracterización se ha establecido tras analizar la función de onda IC (configuraciones más importantes en cada estado) y las poblaciones electrónicas obtenidas sobre los orbitales atómicos tras proyectar la matriz densidad de cada estado sobre la base de orbitales atómicos y realizar un análisis de población de Mulliken. En la parte de alta energía del espectro calculado es difícil establecer claramente la naturaleza de los estados, por lo que simplemente se han marcado como Rydberg o MLCT.

El espectro obtenido aparece dominado por transiciones de transferencia de carga metal_d → ligando_π*. La primera transición calculada es, en acuerdo con resultados anteriores, la transición d-d de campo de ligandos (LF), que aparecería según nuestros resultados con una fuerza de oscilador de tan sólo 0.0257. Se obtienen cuatro transiciones MLCT en la región comprendida entre 39000-48000 cm⁻¹, con fuerzas de oscilador que varían entre 0.020 y 0.184. Incluida en este grupo se encuentra la primera transición Rydberg, que aparece con una fuerza de oscilador relativamente alta (0.0966). Esto es debido a que dada la

proximidad energética de las bandas MLCT, la transición Rydberg se mezcla con ellas, aumentando de esa forma su intensidad a costa de la intensidad de las bandas MLCT. Este fenómeno ya ha sido observado en otras ocasiones. A energías superiores a 48000 cm^{-1} encontramos la mayor parte de las transiciones Rydberg, que aparecen con fuerzas de oscilador, en general, muy pequeñas. Nuestro cálculo predice también la aparición a unos 52600 cm^{-1} de una banda intensa de tipo interna a ligandos (IL) $\pi_{\text{co}} \rightarrow \pi_{\text{co}}^*$.

En la IC-b tan sólo se han seleccionado, en el procedimiento iterativo seguido para la construcción del subespacio \mathcal{P} , los cinco primeros estados de simetría E' y los cuatro primeros de simetría A''_2 . En principio, esta selección más restringida debe llevar a una mejor descripción de los estados tratados, en comparación con la conseguida en la IC-a, al menos a nivel variacional.

Los resultados energéticos obtenidos aparecen recogidos en la tabla 5, en forma similar a la empleada en la tabla 3. Aunque en promedio el porcentaje de energía de correlación contenida en el subespacio \mathcal{M} es mayor que en la IC-a, el panorama general es similar. Las contribuciones energéticas perturbacionales contenidas en el subespacio \mathcal{P} son enormes (0.72-0.96 ua) y sólo se recupera una parte pequeña (0.15-0.30 ua) en el subespacio variacional \mathcal{M} . A nivel MR(SDCI) algunos estados aparecen a energías inferiores a la del estado fundamental.

Recurriendo de nuevo a asignar una energía de 35000 cm^{-1} a la primera transición E' y a situar la primera transición A''_2 entre las primeras transiciones MLCT de simetría E' , obtenemos las energías de

transición indicadas en la tabla 6. Se incluye igualmente en esta tabla el momento dipolar de transición calculado para cada transición, la fuerza de oscilador asociada y la caracterización del estado excitado.

Las energías de excitación son superiores a las calculadas en la IC-a, particularmente para la primera transición Rydberg, aunque sigue apareciendo a una energía muy baja. La fuerza de oscilador calculada para esta transición es de tan sólo 0.0167, lo que indica que esta ocasión no hay una mezcla apreciable con las transiciones MLCT, que aparecen con fuerzas de oscilador superiores a las calculadas en la IC-a.

A partir de los resultados obtenidos en las IC-a e IC-b para los estados excitados podemos concluir que los orbitales SCF no forman una buena base para la representación, mediante una función de onda IC, de los estados excitados de $\text{Fe}(\text{CO})_5$. Este juego de orbitales se muestra incapaz de describir adecuadamente, siquiera tras una IC relativamente grande, estos estados excitados. El problema principal que se plantea es que es necesario recuperar una gran cantidad de energía de correlación en forma perturbacional, al incluir el subespacio variacional tan sólo una contribución menor.

Esta situación puede mejorarse si por algún procedimiento podemos concentrar en un conjunto pequeño de orbitales una parte importante de la correlación electrónica. Esto es lo que se ha intentado en la IC-c: se ha definido un conjunto de OM virtuales de valencia que, junto con los OM virtuales de tipo Rydberg, se han usado como espacio virtual para la expansión de la función de onda IC.

Los resultados energéticos de la IC-c se encuentran en la

tabla 7, organizados en la misma forma que las tablas 6 y 8. El examen de la columna correspondiente a las contribuciones perturbacionales contenidas en el subespacio \mathcal{P} nos permite observar como estas son tan sólo algo menores que las obtenidas en las IC-a e IC-b. Téngase en cuenta, además, que los pares libres de los átomos de oxígeno no han sido correlados en esta ocasión. Esto confirma el supuesto de que la mayor parte de la energía de correlación podía concentrarse en la capa de valencia, eliminado el resto de OM virtuales y reduciendo el costo del cálculo. Esta concentración de la correlación electrónica en la capa de valencia implica que su naturaleza será, fundamentalmente, de carácter no dinámico.

La energía de correlación MR(SDCI) obtenida para los estados excitados vuelve a colocar alguno de estos por debajo del estado fundamental. Sin embargo, el orden de energías obtenido para los estados E' parece más coherente: tan sólo hay una inversión en el orden respecto del obtenido en la diagonalización de H en el subespacio variacional \mathcal{M} . Esta equivalencia en las descripciones MRCI y MR(SDCI) se debe a que el porcentaje de energía de correlación incluida en el subespacio \mathcal{M} es prácticamente constante (25-26%, con una única desviación al 28%). Entre los estados de simetría A_2'' hay más variación en el porcentaje de energía de correlación incluido en el subespacio \mathcal{M} , por lo que la descripción MR(SDCI) es menos uniforme.

En la tabla 8 se encuentran las energías de transición, momentos dipolares de transición, fuerzas de oscilador y caracterización del estado superior. Las energías de transición se han estimado de nuevo corrigiendo las calculadas a nivel MRCI en la forma descrita

anteriormente.

Las energías de transición MRCI son similares a las obtenidas en las IC-a e IC-c. La primera transición Rydberg se encuentra a 41500 cm^{-1} , y sigue apareciendo mezclada con las primeras transiciones MLCT. Las transiciones MLCT aparecen separadas en dos grupos. Uno a baja energía, por debajo de 50000 cm^{-1} y otro, formado por las tres últimas transiciones a estados de simetría A''_2 a energías superiores a 69000 cm^{-1} . El aspecto general del espectro calculado es, pues, similar al obtenido en las IC-a e IC-b. El espectro aparece formado fundamentalmente por transiciones de tipo MLCT, apareciendo tan sólo una transición Rydberg a una energía inferior a 50000 cm^{-1} .

Podemos extraer como conclusión fundamental de este estudio CI del espectro electrónico del $\text{Fe}(\text{CO})_5$ que la descripción adecuada de los estados excitados requiere la inclusión, en la función de onda de orden cero, de una gran componente de correlación electrónica. Esta componente se encuentra fundamentalmente en la capa de valencia, siendo su origen de carácter no dinámico. Para este tipo de problemas existe una metodología adecuada que permite optimizar los orbitales para cada estado, incluyendo en la función de onda de referencia la componente no dinámica de la correlación electrónica: el modelo CAS SCF.

3.2 Estudio CAS SCF/CCI

Como se ha mencionado en la introducción, en este estudio CAS SCF del espectro electrónico del $\text{Fe}(\text{CO})_5$ nos hemos centrado en el estado d-d de campo de ligandos y en un cierto número de estados Rydberg. Ello se debe a que existen algunos datos experimentales que

pueden servir para comprobar la validez de nuestros resultados. La energía de la transición LF puede compararse con el comienzo del espectro vis-uv experimental¹⁴ y con la longitud de onda a la que comienza la actividad fotoquímica del $\text{Fe}(\text{CO})_5$. Los resultados obtenidos para los estados Rydberg pueden compararse con datos del espectro atómico del Fe a través del *term-value*.

Mediante la comparación de las energías de transición calculadas con los datos experimentales podremos determinar la capacidad de la metodología CAS SCF/CCI para el estudio cuantitativo del espectro electrónico de sistemas con estructuras electrónicas de la complejidad del aquí tratado. Si bien idealmente esta metodología debe permitir la determinación precisa de las energías y funciones de onda de cualquier estado electrónico, prácticamente se han encontrado diversas dificultades durante la realización de este trabajo:

i) La elección del espacio activo. Es difícil determinar la equivalencia de dos espacios activos diferentes definidos sobre estados electrónicos diferentes. Usualmente se acepta que dos espacios activos son equivalentes si por cada pareja de electrones existe un orbital ocupado y otro virtual, este último definido en la misma región del espacio que el orbital ocupado, pero con un nodo más en su función de onda. En nuestro caso, debido a la existencia de conjuntos de OM degenerados desde y hacia los que se producen excitaciones, resultantes en configuraciones del tipo $(e)^3(e)^1$ hay dos tipos de espacios activos (ver tabla 1). Para el estado fundamental y los estados en que el electrón óptico se encuentra sobre un orbital no degenerado, el espacio activo consta de nueve orbitales. Cuando el electrón óptico se encuentra

sobre un orbital degenerado, el espacio activo incluye un orbital más para mantener la equivalencia de los dos orbitales de la pareja e . Aunque la dimensión del espacio activo sea diferente, puede considerarse que se introduce una cantidad equivalente de correlación electrónica en la función CAS SCF, al existir un nivel virtual de correlación por cada nivel ocupado por más de un electrón.

ii) Convergencia del cálculo. Aunque idealmente es posible realizar un cálculo CAS SCF sobre un estado que no sea la primera raíz del hamiltoniano, la situación práctica es bastante diferente. Durante el proceso de optimización de los orbitales ocurre en ocasiones una inversión de las raíces del hamiltoniano (*root-flipping*), es decir, se llega a un punto en el que el estado de interés es una raíz más baja de la inicialmente seguida. En ocasiones, el proceso converge sin demasiadas dificultades, pero es necesario examinar a cada iteración los orbitales naturales de la función CAS SCF para asegurar que se converge sobre el estado deseado. En otras situaciones la situación se complica, al no poder determinar claramente la naturaleza de los orbitales naturales de cada raíz del hamiltoniano y no poder establecer cuál corresponde al estado buscado. Otra situación encontrada es la existencia de estados de diferente simetría producto de una misma configuración; por ejemplo, una configuración $(e')^3(e')^1$ da lugar a tres estados de diferente simetría: $A'_1 + E' + A'_2$. Puesto que no se puede trabajar con la simetría completa del grupo D_{3h} , sino que hay que utilizar el subgrupo abeliano C_{2v} , ocurre que una de las componentes del estado E' se clasifica en el grupo de simetría reducida igual que el estado A'_1 y la otra igual que el estado A'_2 . No es posible decidir cual es, en

nuestro subgrupo de simetría reducida, la componente del estado E' y cual el estado A'; en estos casos es necesario converger sobre una función de onda promedio de ambas. Este problema se ha podido evitar utilizando una estratagema sencilla. Una vez optimizada la función de onda CAS SCF promedio, se procede a incluir en el espacio activo un orbital virtual de simetría a'_1 (puede eliminarse también una pareja de orbitales e' virtuales) y a realizar una iteración CAS con este espacio activo. El examen de los coeficientes de las diferentes configuraciones en la función de onda IC de cada estado nos permite averiguar cual es el estado E', puesto que encontraremos en su función de onda IC la configuración $(e')^3(a'_1)^1$ con un coeficiente no nulo, mientras que no aparecerá en la correspondiente al estado de simetría A.

iii) Por último, el costo de un cálculo CAS SCF/CCI separado para cada estado es bastante alto, por lo que este tipo de metodología dista mucho de ser un trabajo de tipo "rutinario". Para el conjunto del trabajo descrito en estas páginas se han empleado unas 80 horas de tiempo de CPU sobre un ordenador Cray-2.

3.2.1 Detalles computacionales

Todos los cálculos han sido realizados utilizando la geometría experimental de $\text{Fe}(\text{CO})_5$.⁵

La base atómica utilizada ha sido la base (14,9,5) de Wachters¹⁵ suplementada con un conjunto de funciones difusas¹⁶ en la capa de valencia (una función s, dos funciones p y una función d) y otro conjunto adicional de funciones difusas para representar adecuadamente los estados Rydberg (tres funciones s, dos funciones p y tres funciones

d). Los exponentes de estas funciones han sido escogidos usando el criterio de Raffenetti y col.¹⁷ Para los átomos de C y O se ha utilizado la base (10,6) de Huzinaga¹⁸ contraída a [4,2]. En la tablas 1-3 del apendice III se presentan los exponentes y coeficientes de contracción utilizados.

El cálculo de las integrales y de los orbitales SCF usados como funciones de onda monoeléctricas de partida para los cálculos SCF, han sido realizados mediante los paquetes de programas ARGOS¹⁹ y ASTERIX²⁰.

Se ha realizado un cálculo CASSCF²¹ independiente para cada estado, correlando en todos los casos los ocho electrones d. El espacio activo varia de nueve a diez orbitales, dependiendo de la configuración electrónica del estado de interés. En la tabla 9 se detallan los espacios activos usados en cada caso.

Para cada estado excitado se ha realizado un cálculo MR-CCI²² seleccionando como referencias todas las configuraciones que aparecen en la función de onda CASSCF con un coeficiente mayor que 0.08. De nuevo se correlan los ocho electrones d, incluyendo en la función CCI todas las monexcitaciones y diexcitaciones sobre todos los orbitales virtuales, excepto los asociados a los orbitales 1s de los átomos de C y O, y los asociados a los orbitales 1s, 2s y 2p del átomo de Fe. El número de configuraciones incluidas en el cálculo CCI varia entre 85729 y 995995, quedando este número reducido tras la contracción a 682 - 5369 configuraciones (tabla 10).

3.2.2 Resultados y discusion

En la tabla 10 se encuentran las energías totales calculadas a niveles CAS SCF y CCI. Los valores obtenidos a ambos niveles de cálculo son muy próximos entre sí, lo que indica que la contribución principal a la energía de correlación está incluida en la función CAS SCF. Ello implica que esta contribución será fundamentalmente de naturaleza no dinámica, confirmando las conclusiones de nuestro estudio IC anteriormente presentado.

Las correcciones aportadas por la función de onda CCI son pequeñas (≈ 0.03 ua), lo que vuelve a confirmarnos la naturaleza no dinámica del problema. Existe un caso en el que la energía CCI es superior (en 0.0011 ua) a la energía CAS SCF, esto ocurre para el estado d^1E' , $Ry^*(4p_\pi)$. Este resultado anómalo puede explicarse atendiendo al número de configuraciones incluidas en el cálculo CCI. Como puede verse en la tabla 2, para este estado tan sólo tenemos dos configuraciones de referencia para la construcción de la función de onda CCI. Este pequeño número de configuraciones de referencia conduce a que también sea pequeño el número de configuraciones incluidas en el cálculo CCI, tanto antes (85729) como después de la contracción (682). Este escaso número de configuraciones conduce a no incorporar una cantidad substancial de energía de correlación en el cálculo CCI, sobre todo en comparación con otros estados. Puede argumentarse, como contraejemplo, que para el estado c^1E' , $Ry^*(4d_\sigma)$ el número de configuraciones incluidas en el cálculo CCI es exactamente el mismo, y que, en este caso, se incorpora una cantidad similar de energía de correlación a la introducida en otros estados, cuyo número de configuraciones de referencia oscila entre cinco y once configuraciones. Tal como indican Werner y Knowles²³ es difícil

establecer un criterio de selección de un pequeño conjunto de configuraciones que este equilibrado para varios estados electrónicos, siendo deseable usar espacio de referencia lo suficientemente extensos como para evitar este tipo de problemas. En nuestro caso, el criterio de selección usado (configuraciones con un coeficiente mayor que 0.08 en la función de onda CAS SCF) ha probado, en general, que conduce a resultados aceptables.²⁴ Probablemente, en nuestro caso, dada la naturaleza altamente excitada de los estados estudiados, un criterio de selección que incluyera más configuraciones de referencia, pudiera conducir a una descripción más balanceada de los diferentes estados electrónicos estudiados. Una investigación más detallada del efecto que el criterio de selección de las configuraciones de referencia tiene en las energías relativas CCI, si bien altamente deseable, cae fuera de los objetivos marcados en el presente trabajo.

En la tabla 11 se presentan las energías de transición calculadas a niveles CAS SCF y CCI. Los valores obtenidos a ambos niveles de cálculo son muy próximos, como consecuencia de las pequeñas correcciones que, como hemos visto, aporta la correlación dinámica en la función CCI. En general las variaciones son menores que el 5%, excepto en el caso ya mencionado del estado ${}^1E'$ Ry*(4p _{π}) en el que la diferencia sube al 10%.

Para la transición d-d de campo de ligandos, la energía de excitación calculada a nivel CAS SCF es de 33300 cm⁻¹, en excelente acuerdo con el máximo de absorción observado en el espectro experimental vis.-uv. a 35500 cm⁻¹. A nivel CCI, la energía de transición calculada para esta banda (29100 cm⁻¹) está algo más desplazada hacia el visible.

Aunque es un resultado aceptable, parece indicar que existe un cierto desajuste entre las contribuciones energéticas incorporadas en el cálculo CCI para el estado excitado y para el estado fundamental.

A nivel CAS SCF, el primer potencial de ionización (68400 cm^{-1} , 8.60 eV), se muestra en excelente acuerdo con el experimental (8.60 eV) obtenido por Lloyd y col.²⁵ a partir del espectro fotoelectrónico. El valor calculado a nivel CCI vuelve a ser algo menor (64400 cm^{-1} , 7.98 eV) y, aunque correcto, indica de nuevo que la descripción a este nivel de cálculo del estado excitado y del estado fundamental no está del todo equilibrada. El resultado obtenido para el segundo potencial de ionización se muestra en excelente acuerdo con el experimental (9.86 eV), tanto a nivel CAS SCF (79100 cm^{-1} , 9.81 eV), como CCI (79600 cm^{-1} , 9.87 eV).

El resto de transiciones calculadas corresponden a estados Rydberg, en los que el electrón óptico se encuentra en un orbital $4s$, $4p$ o $4d$ del átomo de Fe. Existen nueve estados Rydberg accesibles desde el estado fundamental que se pueden separar en dos series según que el electrón excitado provenga de un orbital $3d_{\sigma}$ (primera serie Rydberg) o $3d_{\pi}$ (segunda serie Rydberg). Realmente en las tablas 9 y 10 falta un estado Rydberg, correspondiente a la transición $3d_{\sigma} \rightarrow 4d_z$. Ello es debido a la imposibilidad técnica de converger un cálculo CAS SCF sobre este estado electrónico. La existencia, a energías inferiores de la transición $3d_{\sigma} \rightarrow 3d_z$, descrita por orbitales similares, hace que la función de onda CAS SCF para el estado $\text{Ry}^*(4d_z)$ colapse sobre la correspondiente al estado LF.

Las energías calculadas a niveles CAS SCF y CCI para las ocho

transiciones Rydberg presentadas no difieren en más de 2400 cm^{-1} (excepto en el caso, ya mencionado del estado $^1E' \text{ Ry}^*(4p_{\pi})$ para el que la diferencia es de 5500 cm^{-1}). Por tanto, en general, las descripciones CCI del estado excitado y del estado fundamental se muestran bastante balanceadas, en este caso. Las energías de transición calculadas confirman la imagen obtenida a partir de nuestros resultados IC. La primera transición Rydberg se encuentra incluida en la banda intensa que en el espectro experimental vuv aparece centrada a 52000 cm^{-1} . El resto de transiciones de la primera serie Rydberg aparecen incluidas en la cola de alta energía de esta banda, entre 55000 cm^{-1} y 63000 cm^{-1} . A energías mayores, incluidas en el conjunto de bandas de tipo MLCT que se observan entre 64800 cm^{-1} y 70800 cm^{-1} , se encontrarían las transiciones de la segunda serie Rydberg.

Los term-values calculados a niveles CAS SCF y CCI aparecen también recogidos en la tabla 11. Para la primera transición Rydberg ($4s$) se obtiene a nivel CAS SCF un term-value de 18600 cm^{-1} , muy similar al correspondiente a la primera transición Rydberg en el átomo de Fe (18100 cm^{-1})²⁶ y similar al estimado por Robin como típico para la primera transición Rydberg en los hexacarbonilos de Cr, Mo y W.²⁷ Para las tres transiciones Rydberg que terminan en orbitales $4p$ los term-values calculados son muy similares (14000 , 14300 y 13600 cm^{-1}). Entre las transiciones que terminan en orbitales $4d$ observamos que la primera de ellas aparece con un term-value (14300 cm^{-1}) substancialmente mayor que el de las demás (9000 , 8700 y 8300 cm^{-1}). Dada la escasa información existente sobre el comportamiento de los term-values en este tipo de compuestos, parece arriesgado intentar interpretar el

significado de esas similitudes o diferencias.

3.3 Interpretacion del espectro

A pesar de que los resultados obtenidos en los cálculos IC no son, cuantitativamente, satisfactorios, la utilización de resultados experimentales para desplazar el espectro calculado parece conducir a un espectro que es, cualitativamente, correcto. Vamos a basarnos en los resultados de la IC-a, en la que hemos obtenido un mayor número de transiciones para realizar una asignación del espectro experimental vis-uv y vuv. En este análisis vamos a limitarnos, por razones obvias, a la región de menor energía ($30000 - 60000 \text{ cm}^{-1}$). Hay que señalar que nuestro análisis es parcial, pues sólo consideraremos transiciones permitidas por dipolo eléctrico y consideraremos que el acoplamiento spin-órbita es pequeño, por lo que las transiciones entre estados de diferente multiplicidad de spin estarán, esencialmente, prohibidas.

Como se ha discutido con anterioridad, la asignación del espectro experimental es incierta, fundamentalmente por la escasez de datos experimentales sobre los espectros electrónicos de compuestos similares. En particular, sobre carbonilos de metales de transición sólo existe una tentativa de asignación de los espectros vuv de los hexacarbonilos de Cr, Mo y W.²⁷

Sobre la naturaleza de la primera banda observada parece existir un cierto consenso. Esta banda, muy poco intensa en el espectro experimental ha sido asignada a la transición d-d de campo de ligandos. Nuestros resultados confirman la naturaleza de esta banda, para la que se obtiene una fuerza de oscilador de tan sólo 0.0257. Tanto nuestros

resultados como los anteriormente citados, están en desacuerdo con el espectro publicado por Zerner y col. que estiman la posición de esta banda sobre 20.800 cm^{-1} (480 nm). Sorprendentemente estos autores publican el espectro vis-uv experimental, en el que no se observa absorción alguna a frecuencias inferiores a 30.000 cm^{-1} (300 nm).

La siguiente absorción en el espectro experimental aparece centrada a 41.600 cm^{-1} , con forma de hombro en el espectro a 300 K y como una banda prominente a 77 K. Nuestros cálculos indican la existencia en esta zona de tres transiciones relativamente próximas en energía; dos hacia estados de simetría E' (39.400 y 39.900) y una hacia el primer estado de simetría A_2'' (39.700 cm^{-1}). Todas ellas están asociadas a estados MLCT, siendo relativamente intensas ($f= 0.1836, 0.0930$ y 0.1234 , respectivamente). Parece razonable responsabilizar a estas transiciones del hombro intenso observado en el espectro vis.-uv. experimental. Esta asignación confirma las predicciones realizadas por Daniel y col. y Dick y col. para la posición de las primeras transiciones de transferencia de carga. Además concuerda con la interpretación de los espectros de los hexacarbonilos de Cr, Mo y W, en el sentido de que las primeras transiciones observadas han sido asignadas como MLCT ($\text{metal}_d \rightarrow \pi_{\text{co}}^*$). En estos compuestos las transiciones d-d están prohibidas por la regla de Laporte. Esto nos permite generalizar que, en ausencia de bandas LF, las primeras transiciones observadas para los carbonilos mononucleares de metales de transición serán de tipo MLCT ($\text{metal}_d \rightarrow \pi_{\text{co}}^*$). Nuestro resultado IC predice también la aparición en esta zona de la primera transición de tipo Rydberg, si bien a nivel CAS SCF calculamos su frecuencia de

absorción a 49000 cm^{-1} . Este valor conduce a un term-value de 18600 cm^{-1} , muy próximo al que se estima a partir de la frecuencia de la primera transición Rydberg y del primer potencial de ionización del átomo de Fe ($\approx 18100 \text{ cm}^{-1}$). Interpretar la semejanza de estos dos term-values parece arriesgado ya que no existen estudios teóricos previos sobre este tipo de compuestos y se desconocen, por lo tanto, sus tendencias. Señalaremos tan sólo que Robin estima el term-value de la transición $t_{2g} \rightarrow np$ en los hexacarbonilos de Cr, Mo y W en $\approx 20000 \text{ cm}^{-1}$. La naturaleza Rydberg del estado electrónico implicado en esta transición se ve claramente confirmada por su pequeña intensidad ($f = 0.09$) y por el carácter Rydberg $4s$ prácticamente puro que encontramos en el análisis de población de Mulliken ($0.90 e^-$). En el espectro experimental esta transición aparecería inmersa en el conjunto de bandas que, ya en la región vuv, se extienden entre 45000 y 56000 cm^{-1} . Se trata de un macizo muy intenso ($\epsilon_{\text{max}} \approx 20000$) que domina la región de menor energía del espectro vuv. Según nuestros resultados, en esta región del espectro aparecería también una transición MLCT a 47100 cm^{-1} , que sería responsable de la parte de esta banda que aparece en el espectro uv-clásico y además una transición IL ($\pi_{\text{co}} \rightarrow \pi_{\text{co}}^*$), esta última prácticamente centrada en la banda experimental ($\nu_{\text{calc.}} = 51600 \text{ cm}^{-1}$) y extraordinariamente intensa ($f = 0.7269$). De hecho, esta es la transición más intensa observada en el espectro teórico y es razonable responsabilizarla de la banda observada en el espectro vuv experimental centrada sobre 52000 cm^{-1} .

Hacia la zona de alta energía de este macizo se situarían otras dos transiciones Rydberg ($a \approx 54100$ y 54400 cm^{-1} ; term-values

≈ 14100 y 13800 cm^{-1}), correspondientes a los estados Rydberg $4d_{\sigma}(e')$ y $4p_{\pi}(e')$. Las intensidades calculadas son extraordinariamente pequeñas, por lo que no serían observadas en el espectro de absorción.

El estado Rydberg correspondiente a la segunda componente d aparece a frecuencias ligeramente superiores (59400 cm^{-1} con un term-value de 8800 cm^{-1}) siendo completamente puro según el análisis de población de Mulliken ($1.00 e^{-}$). La fuerza de oscilador asociada a esta banda es del orden de 10^{-3} , por lo que cabe esperar que tampoco produzca una señal observable en el espectro de absorción electrónica.

La última zona del espectro vuv que vamos a considerar corresponde a la banda que se sitúa entre 56000 y 65000 cm^{-1} . Dado que su intensidad es considerable, podemos identificarlas con las tres transiciones de tipo MLCT, de simetría A''_2 calculadas entre 64000 y 74000 cm^{-1} . Hay que señalar el carácter incierto de estas asignaciones debido a que se trata de estados altamente excitados y que corresponden a raíces muy elevadas en el cálculo IC. También es de suponer que la segunda transición Rydberg de tipo s ($5s$) se sitúe en esta zona.

Bibliografía

- ¹ Veanse, por ejemplo:
Fernandez, J.; Teichtel, C.; Dargelos, A. *Chem. Phys.* **1987**, *114*, 201.
Fernandez, J.; Lespes, G.; Dargelos, A. *Chem. Phys.* **1986**, *111*, 97.
Lespes, G.; Fernandez, J.; Dargelos, A. *Chem. Phys.* **1987**, *115*, 453.
Gelizé, M.; Dargelos, A.; Márquez, A.; Fernández Sanz, J. *Chem. Phys.* en prensa.
- ² Ramírez-Solis, A.; Daudey, J.P.; Novaro, O.; Ruíz, M.E. *Z. Phys. D.* **1990**, *15*, 71.
Ramírez-Solis, A.; Daudey, J.P. *Chem. Phys.* **1989**, *134*, 111.
- ³ Ph. Durand, J.C. Barthelat; *Theoret. Chim. Acta* **1975**, *38*, 283.
J.C. Barthelat, Ph. Durand, A. Serafini; *Mol. Phys.* **1977**, *33*, 159.
J.C. Barthelat, M. Pelissier, Ph. Durand; *Phys. Rev. A* **1981**, *21*, 1773.
- ⁴ B. Beagley, D. Schmidling; *J. Mol. Struct.* **1974**, *22*, 466.
- ⁵ Mayneau, D.; Daudey, J.P. *Chem. Phys. Lett.* **1981**, *81*, 273.
Technical Report, Workshop on Pseudopotentials, Laboratoire de Physique Quantique, Université Paul Sabatier, Toulouse (1981)
- ⁶ Illas, F.; Merchan, M.; Pelissier, M.; Malrieu, J.P. *Chem. Phys.* **1986**, *107*, 361.
- ⁷ Huron, B.; Malrieu, J.P.; Rancurel, P.J. *J. Chem. Phys.* **1973**, *58*, 5745.
Evangelisti, S.; Daudey, J.P.; Malrieu, J.P. *Chem. Phys.* **1975**, *75*, 91.
- ⁸ C. Moller, Plesset; *Phys. Rev.*

- ⁹ Buenker, R. J.; Peyerimhoff, S. *Chem. Phys.* **1975**, *8*, 56.
Ib. *Teoret. Chim. Acta* **1975**, *39*, 217.
- ¹⁰ Davidson, E.R. en *The world of quantum chemistry*; R. Daudel y B. Pullman eds. (Reidel, Dordrecht, 1974).
Langhoff, S.R.; Davidson, E.R. *Inter. J. Quantum Chem.* **1974**, *8*, 61.
- ¹¹ Programa TRANSI: J.P. Daudey y A. Ramírez Solís, comunicación particular.
- ¹² Lloyd, D.R.; Schlag, R.W. *Inorg. Chem.* **1969**, *8*, 2544.
- ¹³ Dillon, M.A.; Wang, R.G.; Spence, D. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 2909.
Fernández Sanz, J.; Dargelos, A. *J. Comput. Chem.* **1990**, *11*, 1017.
- ¹⁴ Dartiguenave, M.; Dartiguenave, Y. Gray, H.B. *Bull. Soc. Chim. Fra.* **1969**, 4225.
- ¹⁵ A. J. H. Wachters; *J. Chem. Phys.* **1970**, *52*, 1033.
- ¹⁶ A. Veillard, A. Strich, C. Daniel, P. E. M. Siegbahn; *Chem. Phys. Lett.* **1987**, *141*, 329.
- ¹⁷ R. C. Raffanetti, R. D. Barda, K. Rudenberg en *Energy, Structure and Reactivity*; D. W. Smith y W. B. Mc Rae, Ed. (Wiley, New York, 1973)
- ¹⁸ S. Huzinaga; *Approximate atomic functions. Technical Report, University of Alberta* **1971**.
- ¹⁹ R. M. Pitzer; *J. Chem. Phys.* **1973**, *58*, 3111.

- ²⁰ R. Ernenwein, M.-M. Rohmer, M. Benard; *Comp. Phys. Chem.* in press.
M.-M. Rohmer, J. Demuyck, M. Benard, R. Wiest, C. Henriet, R. Ernenwein;
to be published
R. Wiest, J. Demuyck, M. Benard, M.-M. Rohmer, R. Ernenwein; to be
published
- ²¹ Siegbahn, P. E. M.; Almlöf, J.; Heiberg, A.; Roos, B. O.; *J. Chem. Phys.*
1981, *74*, 2384.
- ²² Siegbahn, P. E. M.; *Int. J. Quant. Chem.* **1983**, *23*, 1869. El programa
original ha sido modificado para su uso conjunto con el sistema de
programas ASTERIX por C. Daniel, M. Speri y M. M. Rohmer.
- ²³ Werner, H. J.; Knowles, P. J. *J. Chem. Phys.* **1988**, *89*, 5803.
- ²⁴ Luthi, H. P.; Siegbahn, P. E. M.; Almlöf, J. *J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 2156.
Veillard, A.; Strich, A.; Daniel, C.; Siegbahn, P. E. M. *Chem. Phys. Lett.*
1987, *141*, 329.
- ²⁵ Lloyd, D. R.; Schalg, E. W. *Inorg. Chem.* **1969**, *8*, 2544.
- ²⁶ Moore, C. E. *Atomic Energy Levels*. Nat. Bur. Stand. Circ. No. 467 (US
GPO, Washington DC, 1949)
- ²⁷ Robin, M. B. *Higher Excited States of Polyatomic Molecules* (Academic
Press, New York, vol. II 1975)

Tabla 1: Potenciales de ionización calculados para $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (eV).

		MRCI	MR(SDCI)	MR(SDQCI)	Exp. ^(a)
1 ^{er} PI	IC-a	8.46	6.96	7.12	8.60
	IC-c	8.61	7.29	7.81	
2 ^o PI	IC-a	10.63	8.79	9.21	9.86
	IC-c	10.57	9.66	10.36	

(a) Referencia 25.

Tabla 7: Contribuciones energéticas calculadas en la IC-c (hartree).

$\langle \psi \rangle$	E_{diag}^S	E_{diag}^M	E_{MP2}^P	E_{MP2}^M	%	$E_{MR(SDCI)}$
$X^1A'_1$ 101	-0.115982	-0.395396	-0.415844	-0.331320	80	-0.463208
a^1E' 280	0.120688	-0.051800	-0.792203	-0.200588	25	-0.516454
b^1E'	0.130270	-0.030278	-0.752723	-0.192341	26	-0.505865
c^1E'	0.131614	-0.022200	-0.701809	-0.175028	25	-0.482231
d^1E'	0.141918	-0.018700	-0.748046	-0.207866	28	-0.484585
e^1E'	0.155037	0.010008	-0.734215	-0.186206	25	-0.438564
$a^1A''_2$ 368	0.097505	-0.068327	-0.731000	-0.191233	26	-0.566642
$b^1A''_2$	0.166029	0.022590	-0.676552	-0.151363	22	-0.385029
$c^1A''_2$	0.187551	0.062111	-0.794132	-0.205685	26	-0.494301
$d^1A''_2$	0.211963	0.073001	-0.723781	-0.163608	23	-0.337898
$e^1A''_2$	0.222222	0.105688	-0.779044	-0.193154	25	-0.473133

Tabla 3: Contribuciones energéticas calculadas en la IC-a (hartree)

$\langle \mathcal{Y} \rangle$	E_{diag}^S	E_{diag}^M	E_{MP2}^P	E_{MP2}^M	%	$E_{MR(SDCI)}$
$^1A'_1$ 97	-0.106836	-0.394609	-0.451925	-0.356186	79	-0.466813
a^1E' 444	0.119956	-0.001173	-0.802509	-0.136872	17	-0.469613
b^1E'	0.139627	0.018784	-0.795536	-0.138790	17	-0.576796
c^1E'	0.158324	0.020981	-0.925353	-0.217599	24	-0.387624
d^1E'	0.164959	0.030829	-0.985443	-0.226774	23	-0.422778
e^1E'	0.167419	0.053740	-0.885417	-0.172701	20	-0.369536
f^1E'	0.172928	0.056791	-0.928103	-0.198114	21	-0.380877
g^1E'	0.177350	0.067697	-0.884553	-0.154617	17	-0.525909
h^1E'	0.199039	0.069024	-0.902553	-0.204771	23	-0.351140
i^1E'	0.200747	0.074564	-0.885963	-0.196692	22	-0.368199
j^1E'	0.214345	0.079426	-1.000492	-0.235969	24	-0.372249
k^1E'	0.218753	0.112648	-1.023921	-0.244268	24	-0.134083
l^1E'	0.317781	0.187433	-1.021556	-0.262377	26	-0.272048
$a^1A''_2$ 350	0.095940	-0.060770	-0.782645	-0.192566	25	-0.535712
$b^1A''_2$	0.185844	0.052953	-0.804606	-0.151298	19	-0.466092
$d^1A''_2$	0.186512	0.068078	-0.835082	-0.194936	23	-0.320647
$c^1A''_2$	0.243597	0.085642	-0.970636	-0.261844	27	-0.299007
$e^1A''_2$	0.270051	0.095735	-1.041235	-0.310514	30	-0.306181
$f^1A''_2$	0.282331	0.145815	-1.071470	-0.286133	27	-0.199913
$g^1A''_2$	0.299431	0.181763	-1.210757	-0.367118	30	-0.250602

Tabla 4: Energías de excitación (cm^{-1}), momentos dipolares de transición (ua), fuerzas de oscilador y analisis de población de Mulliken obtenidos en la IC-a

	ΔE	μ_{trans}	f	s	p	d	Caracter
a^1E'	35000	0.3457	0.0257	0.02	0.00	0.03	LF $3d_{\sigma}(e') \rightarrow 3d_z(a'_1)$
b^1E'	39400	0.8705	0.1836	0.06	0.00	0.01	MLCT $3d_{\sigma}(e') \rightarrow \pi_{\text{co}}^*(a'_2)$
c^1E'	39900	0.6156	0.0930	0.00	0.00	0.01	MLCT $3d_{\sigma}(e') \rightarrow 1\pi_{\text{co}}^*(e')$
d^1E'	42000	0.6114	0.0966	0.90	0.02	0.04	Ry* $3d_{\sigma}(e') \rightarrow 4s(a'_1)$
e^1E'	47100	0.2626	0.0200	0.02	0.00	0.15	MLCT $3d_{\sigma}(e') \rightarrow 2\pi_{\text{co}}^*(e')$
f^1E'	47700	0.0007	$\approx 10^{-7}$	0.03	0.00	0.75	Ry* $3d_{\sigma}(e') \rightarrow 4d_{\sigma}(e')$
g^1E'	50100	0.1534	0.0073	0.03	0.52	0.19	Ry* $4p_{\pi} + \text{val.}$
h^1E'	50400	0.0037	$\approx 10^{-6}$	0.01	0.21	0.11	Ry*?
i^1E'	51600	1.5135	0.7269	0.03	0.00	0.02	IL $\pi_{\text{co}}(e') \rightarrow \pi_{\text{co}}^*(e')$
j^1E'	52700	0.6527	0.1381	1.03	0.01	0.02	Ry* $3d_{\sigma}(e') \rightarrow 5s(a'_1)$
k^1E'	60000	0.1497	0.0083	0.00	0.29	0.71	Ry*
l^1E'	76400	0.0296	0.0004	0.00	0.01	0.00	MLCT
$a^1A''_2$	39700	1.0053	0.1234	0.00	0.00	0.00	MLCT $3d_{\sigma}(e') \rightarrow 1\pi_{\text{co}}^*(e'')$
$b^1A''_2$	64700	0.7418	0.1095	0.00	0.00	0.00	MLCT $3d_{\pi}(e'') \rightarrow 1\pi_{\text{co}}^*(e')$
$c^1A''_2$	68000	0.0811	0.0014	0.00	0.01	1.00	Ry* $3d_{\sigma}(e') \rightarrow 4d_{\pi}(e'')$
$d^1A''_2$	71800	0.2691	0.0160	0.00	0.00	0.01	MLCT $3d_{\sigma}(e') \rightarrow 2\pi_{\text{co}}^*(e'')$
$e^1A''_2$	74000	1.6792	0.6416	0.01	0.00	0.00	MLCT $3d_{\pi}(e'') \rightarrow 2\pi_{\text{co}}^*(e')$
$f^1A''_2$	85000	0.1708	0.0076	0.00	0.75	0.29	Ry* $3d_{\pi}(e'') \rightarrow 4p(e')$
$g^1A''_2$	92900	0.0105	$\approx 10^{-5}$	0.00	0.00	0.02	MLCT

Tabla 5: Contribuciones energéticas calculadas en la IC-b para los estados excitados ${}^1E'$ y ${}^1A''_2$ de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (hartree).

$\langle \psi \rangle$	$E_{\text{diag}}^{\text{S}}$	$E_{\text{diag}}^{\text{M}}$	$E_{\text{MP2}}^{\text{P}}$	$E_{\text{MP2}}^{\text{M}}$	%	$E_{\text{MR(SDCI)}}$
a^1E' 236	0.133616	-0.049297	-0.830575	-0.207944	25	-0.417948
b^1E'	0.142640	-0.027248	-0.805074	-0.227207	28	-0.417948
c^1E'	0.144722	-0.013746	-0.821223	-0.180001	22	-0.533283
d^1E'	0.162690	-0.006236	-0.962408	-0.301517	31	-0.595554
e^1E'	0.167599	0.020139	-0.845929	-0.215880	26	-0.449681
$a^1A''_2$ 328	0.107784	-0.064298	-0.786743	-0.221444	28	-0.520087
$b^1A''_2$	0.173944	0.036766	-0.724778	-0.149949	21	-0.435071
$c^1A''_2$	0.202033	0.050582	-0.898236	-0.224311	25	-0.536572
$d^1A''_2$	0.218959	0.081103	-0.771170	-0.166823	22	-0.442556

Tabla 6: Energías de excitación (cm^{-1}), momentos dipolares de transición (ua), fuerzas de oscilador y análisis de población de Mulliken obtenidos en la IC-b

	ΔE	μ_{trans}	f	s	p	d	Caracter	
a^1E'	35000	0.2039	0.0090	0.00	0.00	0.00	LF	$3d_{\sigma}(e') \rightarrow 3d_z(a'_1)$
b^1E'	39800	0.8395	0.1725	0.00	0.00	0.00	MLCT	$3d_{\sigma}(e') \rightarrow \pi_{\text{co}}^*(a'_2)$
c^1E'	42800	1.3834	0.5037	0.00	0.00	0.00	MLCT	$3d_{\sigma}(e') \rightarrow 1\pi_{\text{co}}^*(e')$
d^1E'	44500	0.2469	0.0167	0.95	0.00	0.00	Ry^*	$3d_{\sigma}(e') \rightarrow 4s(a'_1)$
e^1E'	50200	0.9165	0.2593	0.00	0.00	0.00	MLCT	$3d_{\sigma}(e') \rightarrow 2\pi_{\text{co}}^*(e')$
$a^1A''_2$	41300	1.0807	0.1483	0.00	0.00	0.00	MLCT	$3d_{\sigma}(e') \rightarrow 1\pi_{\text{co}}^*(e'')$
$b^1A''_2$	62700	0.0817	0.0013	0.00	0.00	1.00	Ry^*	$3d_{\sigma}(e') \rightarrow 4d_{\pi}(e'')$
$c^1A''_2$	65700	0.0938	0.0018	0.00	0.00	0.00	MLCT	$3d_{\pi}(e'') \rightarrow 1\pi_{\text{co}}^*(e')$
$d^1A''_2$	72400	0.6597	0.0969	0.00	0.00	0.00	MLCT	$3d_{\sigma}(e') \rightarrow 2\pi_{\text{co}}^*(e'')$

Tabla 8: Energías de excitación (cm^{-1}), momentos dipolares de transición (ua), fuerzas de oscilador y poblaciones de Mulliken obtenidas en la IC-c.

	ΔE	μ_{trans}	f	s	p	d	Caracter	
a^1E'	35000	0.1765	0.0067	0.01	0.00	0.00	LF	$3d_{\sigma}(e') \rightarrow 3d_{z^2}(a'_1)$
b^1E'	39700	0.6548	0.1047	0.01	0.00	0.00	MLCT	$3d_{\sigma}(e') \rightarrow 1\pi_{\text{co}}^*(e')$
c^1E'	41500	0.5663	0.0818	0.79	0.01	0.00	Ry*	$3d_{\sigma}(e') \rightarrow 4s(a'_1)$
d^1E'	42300	1.5376	0.6150	0.18	0.01	0.00	MLCT	$3d_{\sigma}(e') \rightarrow \pi_{\text{co}}^*(a'_2)$
e^1E'	48600	0.5135	0.0788	0.00	0.00	0.00	MLCT	$3d_{\sigma}(e') \rightarrow 2\pi_{\text{co}}^*(e')$
$a^1A''_2$	41000	0.9534	0.1146	0.01	0.00	0.00	MLCT	$3d_{\sigma}(e') \rightarrow 1\pi_{\text{co}}^*(e'')$
$b^1A''_2$	61000	0.0589	0.0065	0.01	0.00	1.00	Ry*	$3d_{\sigma}(e') \rightarrow 4d_{\pi}(e'')$
$c^1A''_2$	69600	0.8887	0.1690	0.01	0.00	0.00	MLCT	$3d_{\pi}(e'') \rightarrow 1\pi_{\text{co}}^*(e')$
$d^1A''_2$	72000	0.7122	0.1123	0.01	0.01	0.00	MLCT	$3d_{\sigma}(e') \rightarrow 2\pi_{\text{co}}^*(e'')$
$e^1A''_2$	79200	1.6121	0.6329	0.01	0.01	0.00	MLCT	$3d_{\pi}(e'') \rightarrow 2\pi_{\text{co}}^*(e')$

Tabla 9: Espacios activos, número de configuraciones y configuración principal en los cálculos CAS SCF

Estado	Espacio activo	Num. conf.	Configuración principal
$X^1A'_1$ Estado fundamental	8e9a	1368	$(3d_\pi)^4(3d_\sigma)^4$
X^2E' Primer ion	7e9a	1512	$(3d_\pi)^4(3d_\sigma)^3$
X^2E'' Segundo ion	7e9a	1512	$(3d_\pi)^3(3d_\sigma)^4$
a^1E' LF	8e9a	1308	$(3d_\pi)^4(3d_\sigma)^3(3d_{z^2})^1$
b^1E' $Ry^*(4s)$	8e9a	1308	$(3d_\pi)^4(3d_\sigma)^3(4s)^1$
c^1E' $Ry^*(4d_\sigma)$	8e10a	3440	$(3d_\pi)^4(3d_\sigma)^3(4d_\sigma)^1$
d^1E' $Ry^*(4p_\pi)$	8e10a	3440	$(3d_\pi)^4(3d_\sigma)^3(4p_\pi)^1$
e^1E' $Ry^*(4p_z)$	8e9a	1308	$(3d_\pi)^3(3d_\sigma)^4(4p_z)^1$
f^1E' $Ry^*(4d_\pi)$	8e10a	3440	$(3d_\pi)^3(3d_\sigma)^4(4d_\pi)^1$
$a^1A''_2$ $Ry^*(4d_\pi)$	8e10a	3440	$(3d_\pi)^4(3d_\sigma)^3(4d_\pi)^1$
$b^1A''_2$ $Ry^*(4p_\pi)$	8e10a	3440	$(3d_\pi)^3(3d_\sigma)^4(4p_\pi)^1$
$c^1A''_2$ $Ry^*(4d_\sigma)$	8e10a	3440	$(3d_\pi)^3(3d_\sigma)^4(4d_\sigma)^1$

Tabla 10: Energías totales calculadas a niveles CAS SCF y CCI, número de configuraciones de referencia (nref), totales (total) y despues de la contracción (cont) en el cálculo CCI

Estado	E_{CAS}	E_{CCI}	nref	Total	Cont
$X^1A'_1$ Estado fundamental	-1825.857208	-1825.880697	11	554590	2412
X^2E' Primer ion	-1825.545526	-1825.587260	7	621270	2629
X^2E'' Segundo ion	-1825.496553	-1825.518010	7	621270	2620
a^1E' LF	-1825.705624	-1825.748031	9	858945	3399
b^1E' Ry*(4s)	-1825.630281	-1825.654803	7	711055	3006
c^1E' Ry*(4d _{σ})	-1825.608507	-1825.624672	2	85729	682
d^1E' Ry*(4p _{π})	-1825.608749	-1825.607645	2	85729	682
e^1E' Ry*(4p _{z})	-1825.558760	-1825.588830	7	711668	3007
f^1E' Ry*(4d _{π})	-1825.535017	-1825.561146	8	586851	3725
$a^1A''_2$ Ry*(4d _{π})	-1825.585497	-1825.599004	6	615760	3590
$b^1A''_2$ Ry*(4p _{π})	-1825.560286	-1825.578609	5	441423	4240
$c^1A''_2$ Ry*(4d _{σ})	-1825.533905	-1825.553639	10	995995	5369

Tabla 11: Energías de transición y term-values (cm^{-1}) calculadas a niveles CAS SCF y CCI.

Estado		ΔE_{CAS}	Tv	ΔE_{CCI}	Tv
LF		33300		29100	
1^{er}PI		68400		64400	
2°PI		79100		79600	
I Serie Rydberg					
$1^{\text{E}}', \text{Ry}^*(4s)$	$3d_{\sigma} \rightarrow 4s$	49800	18600	49600	14800
$1^{\text{E}}', \text{Ry}^*(4d_{\sigma})$	$3d_{\sigma} \rightarrow 4d_{\sigma}$	54100	14300	56200	8200
$1^{\text{E}}', \text{Ry}^*(4p_{\pi})$	$3d_{\sigma} \rightarrow 4p_{\pi}$	54400	14000	59900	4500
$1^{\text{A}}''_2, \text{Ry}^*(4d_{\pi})$	$3d_{\sigma} \rightarrow 4d_{\pi}$	59400	9000	61800	2600
II Serie Rydberg					
$1^{\text{A}}''_2, \text{Ry}^*(4p_{\pi})$	$3d_{\pi} \rightarrow 4p_{\pi}$	64800	14300	66300	13300
$1^{\text{E}}', \text{Ry}^*(4p_z)$	$3d_{\pi} \rightarrow 4p_z$	65500	13600	64100	15500
$1^{\text{E}}', \text{Ry}^*(4d_{\pi})$	$3d_{\pi} \rightarrow 4d_{\pi}$	70400	8700	70100	9500
$1^{\text{A}}''_2, \text{Ry}^*(4d_{\sigma})$	$3d_{\pi} \rightarrow 4d_{\sigma}$	70800	8300	71800	7800

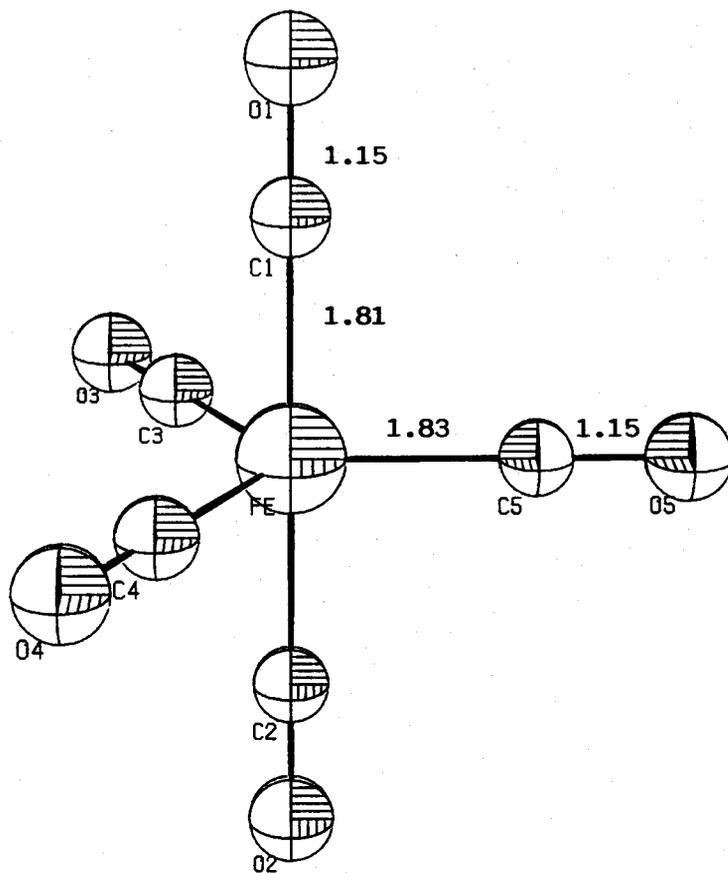


Figura 1: Geometría experimental del $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (D_{3h}).

4 El espectro electrónico del $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$

En las páginas siguientes presentamos un estudio teórico del espectro electrónico del $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$. Se aborda la interpretación del espectro fotoelectrónico y electrónico de este compuesto. Por razones obvias, dado el elevado número de electrones, en este estudio teórico se utiliza únicamente una metodología de tipo SCF-HF. En primer lugar se comparan los potenciales de ionización Koopman obtenidos con los experimentales y se discute la validez de la aproximación SCF en este caso. A continuación, y por comparación con los espectros vuv de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ y $\text{Cr}(\text{CO})_6$ se realiza una asignación del espectro vuv experimental previamente presentado.

4.1 Detalles computacionales

El elevado número de átomos y electrones que posee este sistema ha motivado que el análisis teórico presentado se limite a nivel SCF. Se han realizado dos tipos de cálculos SCF ligeramente diferentes.

En el primero de ellos (SCF-I) se ha utilizado una aproximación similar a la utilizada para el estudio IC del espectro electrónico del $\text{Fe}(\text{CO})_5$. Así, se ha empleado una aproximación ECP para la descripción de los electrones del core de los átomos. En el caso de los átomos de Mn, se ha utilizado la aproximación ECP descrita por Hay y col.,¹ asociada a una base de tipo $(3/2/5)/[2/1/3]$ para la descripción de los electrones de valencia. Sobre los átomos de C y O se han empleado los pseudopotenciales de Durand y col.² asociados a una base de calidad

doble- ζ para los electrones de valencia² (total 206 funciones de base). Este cálculo ha sido realizado utilizando una versión parcialmente vectorizada del programa HONDO-7.³

Un segundo tipo de cálculos SCF ha sido realizado utilizando para el core de los átomos de Mn la aproximación propuesta por Huzinaga y conocida como *Model Potentials*.⁴ Para los electrones de valencia de los átomos de Mn se ha empleado una base (6/6/5)/[2/2/3]⁵. La descripción de los átomos de C y O se ha realizado empleando la base 4-31G (total 232 funciones de base). Para la realización del cálculo se ha empleado una versión vectorizada del programa CADPAC-4.⁶

La geometría utilizada ha sido la determinada experimentalmente por Dahl y Rundle⁷ (fig. 1).

4.2 Resultados y discusión del espectro

En la tabla 1 se recogen los potenciales de ionización calculados (SCF-I y SCF-II) y experimentales⁸ obtenidos a partir del espectro de fotoelectrón. Como puede verse, los potenciales de ionización Koopman calculados a partir de los resultados SCF-I están bastante alejados de los experimentales. Las diferencias son altas si bien, con excepción del primer potencial de ionización, los errores son razonables dentro de la aproximación Koopman. El orden de niveles obtenido concuerda cualitativamente con el espectro de fotoelectrón, en el sentido de situar el orbital $a_1(\sigma_{Mn-Mn})$ bien separado del resto de orbitales d_{π} . Sin embargo, el primer potencial de ionización calculado es inferior al experimental, en contra de los resultados generalmente obtenidos con esta aproximación.

Este resultado nos indujo a intentar un cálculo SCF más elaborado, el SCF-II. Este conlleva varias mejoras: eliminación de la aproximación del pseudopotencial atómico sobre los átomos de C y O y sustitución por potenciales modelo en los átomos de Mn; además, la base de valencia sobre los átomos de Mn se ha ampliado, incluyendo en el cálculo los electrones 3p de forma explícita. Sin embargo, puede apreciarse que los resultados son prácticamente equivalentes. En particular el primer potencial de ionización no se modifica en absoluto, indicando una nula dependencia en lo que se refiere a la descripción del core atómico.

Podemos racionalizar estos resultados analizando algo más en detalle los resultados SCF-I. A partir de la función de onda SCF-I se obtiene un orden de enlace Mn-Mn de tan sólo 0.0704, es decir, prácticamente no existe enlace directo entre los dos átomos metálicos a este nivel de cálculo. Esto coincide con el hecho de que el potencial de ionización calculado prácticamente coincide con el correspondiente al átomo de Mn libre, 7.43 eV.⁹ En una primera instancia se sospechó que el HOMO ($\sigma_{\text{Mn-Mn}}$) estuviera desestabilizado debido a la relativamente alta distancia Mn-Mn lo cual conduciría a un pobre solapamiento de los orbitales d_{z^2} . Por ello se efectuó una optimización numérica de la distancia de enlace Mn-Mn a nivel SCF-II. Los resultados indican que el $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ es estable respecto de la disociación en dos fragmentos $\text{Mn}(\text{CO})_5$ y que la distancia de enlace calculada (3.04 Å) es sólo ligeramente superior a la experimental. Aparentemente pues, a este nivel de cálculo, el enlace $\sigma_{\text{Mn-Mn}}$ está muy mal descrito, no obteniéndose prácticamente interacción directa entre los dos átomos de Mn. Puede

aventurarse que, tal como ocurre en otros sistemas con un enlace metal-metal,¹⁰ la introducción de los efectos de la correlación electrónica aumenten la densidad internuclear, fortaleciendo el enlace $\sigma_{\text{Mn-Mn}}$.

Por otra parte, este resultado puede llevar a pensar que a este nivel de cálculo, el sistema $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ estuviera enlazado tan sólo débilmente. Realmente, en la descripción SCF-I el enlace entre los dos grupos $\text{Mn}(\text{CO})_5$ es algo más que el enlace Mn-Mn. Se obtienen órdenes de enlace entre un átomo de Mn y los grupos CO ecuatoriales del otro átomo de Mn de 0.05518. También existen interacciones enlazantes entre grupos CO adyacentes localizados en átomos de Mn diferentes, con un orden de enlace de 0.02820. Esto hace que, considerando todas las contribuciones, el orden de enlace entre los dos grupos $\text{Mn}(\text{CO})_5$ sea de 0.737. Significativamente, más de la mitad de este orden de enlace corresponde a la interacción de un átomo de Mn con los grupos CO ecuatoriales del otro.

A partir de los resultados SCF vamos a intentar realizar una interpretación del espectro electrónico del $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$, comenzando en primer lugar por revisar la realizada por Levenson y col.¹¹ de la región vis-uv. Hay que señalar, no obstante, el carácter especulativo de esta discusión, que se basará en criterios cualitativos y en la comparación con los resultados obtenidos para el $\text{Fe}(\text{CO})_5$.

La estructura electrónica obtenida a nivel SCF se encuentra en la tabla 2, donde se han recogido las energías de los últimos orbitales ocupados y de los primeros virtuales. El conjunto de orbitales ocupados e $(1e_1, 1e_2, 1e_3)$ corresponden a los orbitales d de los átomos de Mn no

implicados en el enlace Mn-Mn (orbital $1a_1$). Aparecen a energías muy similares y bien separados del orbital $1a_1(\sigma_{Mn-Mn})$. El primer orbital virtual que aparece es el $1b_2(\sigma_{Mn-Mn}^*)$ y a continuación, muy próximo en energía, se encuentra un primer conjunto de orbitales e ($2e_1, 2e_2, 2e_3$) asociados fundamentalmente a combinaciones de los orbitales π_{CO}^* pero, algunos de ellos, con contribuciones importantes de los orbitales d_π de los átomos de Mn. A partir del estado fundamental del $Mn_2(CO)_{10}$ (1A_1) sólo son accesibles mediante transiciones electrónicas de dipolo eléctrico, los estados 1B_2 y 1E_1 . En el esquema de niveles de energía obtenido esto corresponde a las excitaciones: $1a_1(\sigma) \rightarrow 1b_2(\sigma^*), ^1B_2$; $1e_3 \rightarrow 1b_2(\sigma^*), ^1E_1$; $1e_2(d_\pi) \rightarrow 2e_2, ^1B_2$; $1e_1(d_\pi) \rightarrow 2e_2, ^1E_1$; $1e_3(d_\pi) \rightarrow 2e_2, ^1E_1$; $1e_2(d_\pi) \rightarrow 2e_1, ^1E_1$; $1e_2(d_\pi) \rightarrow 2e_3, ^1E_1$.

Las dos primeras bandas (banda I 26700 cm^{-1} , banda II 29740 cm^{-1}) que aparecen en el espectro vis-uv han sido objeto de estudio experimental por parte de Levenson y col.^{11,12} Estos autores proponen que estas bandas se deben a excitaciones hacia el nivel σ^* de los electrones d de los átomos de Mn. Aunque la elevada intensidad de la banda II puede sugerir que se deba a transiciones MLCT, estos autores rechazan esta posibilidad, comparando su posición con las de este tipo de bandas en $Cr(CO)_6$ y $Fe(CO)_5$. Así, en $Cr(CO)_6$, la primera banda MLCT aparece a 35700 cm^{-1} , mientras que en $Fe(CO)_5$, como hemos visto, las primeras transiciones MLCT se sitúan sobre 41000 cm^{-1} . Por tanto, es de esperar que en el $Mn_2(CO)_{10}$ estas bandas (cuya posición depende de la carga nuclear efectiva del metal), se sitúen en una posición intermedia ($\approx 38000\text{ cm}^{-1}$). Como consecuencia (siempre según la interpretación de Levenson y col.), las absorciones observadas sobre 30000 cm^{-1} no pueden

asignarse a este tipo de transiciones.

Eliminada esta posibilidad, las transiciones de menor energía que pueden dar lugar a estas dos bandas son las $1a_1(\sigma) \rightarrow 1b_2(\sigma^*)$ y $1e_2(d_\pi) \rightarrow 1b_2(\sigma^*)$. Para discernir entre ambas, Levenson y col. se han apoyado en el hecho de que la banda II muestra una clara polarización en la dirección del eje internuclear para asignarla como debida a la transición ${}^1A_1 \rightarrow {}^1B_2$ ($\sigma \rightarrow \sigma^*$). El hombro que aparece a 26700 cm^{-1} (banda I) es asignado por estos autores a la transición ${}^1A_1 \rightarrow {}^1E_1$ ($d_\pi \rightarrow \sigma^*$), aunque, como ellos indican, la polarización de esta banda no está clara.

En nuestra opinión, esta interpretación del espectro puede ser criticada en diferentes puntos:

i) La banda I se encuentra fuertemente solapada con la II, por lo que es más que cuestionable atribuirle una determinada polarización, como de hecho estos mismo autores señalan en uno de sus trabajos.

ii) No hay razón aparente que induzca a aceptar que la reorganización electrónica pueda invertir el orden de los estados excitados 1B_2 y 1E_1 . De hecho, en el espectro fotoelectrónico el estado iónico 2B_2 aparece a una energía inferior en 0.3 eV a la que aparece el estado 2E_2 .

iii) La comparación de las energías de aparición de las transiciones MLCT en $\text{Cr}(\text{CO})_6$ y $\text{Fe}(\text{CO})_5$ pasa por alto que el $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ es un sistema binuclear, en el que además existe un mayor número de niveles π_{co}^* que pueden interaccionar entre sí, lo que conduce a la aparición de niveles a energías inferiores a las esperadas por el razonamiento realizado por Levenson y col. Por tanto, la posibilidad de que aparezcan

bandas MLCT sobre 30000 cm^{-1} no debe de ser descartada.

Tras estas consideraciones, puede sugerirse una interpretación diferente del espectro vis-uv que, en nuestra opinión, es más consistente con los resultados experimentales. En primer lugar, parece bastante lógico asignar la banda I a la transición de menor energía, $\sigma \rightarrow \sigma^*$. A continuación, dada la alta intensidad observada para la banda II cabe asignar ésta al conjunto de transiciones hacia niveles π_{co}^* que aparecen muy próximos en energía al nivel $\sigma_{\text{Mn-Mn}}^*$. Si se examina en detalle el espectro obtenido por Levenson y col. con luz polarizada,⁸ pueden apreciarse varias inflexiones en la banda II, lo que es indicativo de la existencia de varias transiciones solapadas. Además, se observa que según la luz esté polarizada en la dirección del eje internuclear o en dirección perpendicular, no sólo cambia la intensidad de la banda, sino también su forma, indicando la presencia de componentes 1E_1 y 1B_2 superpuestas.

Al final de la región vis-uv se observa el comienzo de un conjunto de bandas que se extienden en el vuv hasta unos 57000 cm^{-1} . Por similitud con el espectro del $\text{Fe}(\text{CO})_5$ podemos hacer responsables de este conjunto de bandas a transiciones de tipo MLCT y a transiciones $\pi_{\text{co}} \rightarrow \pi_{\text{co}}^*$. IL. Esta asignación parece razonable puesto que la posición de los máximos en ambos casos es prácticamente coincidente ($\approx 50000\text{ cm}^{-1}$).

Como se ha señalado anteriormente, la principal diferencia entre el espectro vuv del $\text{Fe}(\text{CO})_5$ y el del $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ es que, mientras que en el primero la región entre 60000 cm^{-1} y 90000 cm^{-1} aparece sin resolver, en el $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ se destaca una banda extraordinariamente

intensa, extendida entre 60000 cm^{-1} y 77000 cm^{-1} , con un máximo de absorción a unos 70000 cm^{-1} . La asignación de esta banda es, si cabe, aún más incierta que el resto del espectro, ya que esta región de muy alta energía permanece prácticamente inexplorada en este tipo de compuestos. Por su posición, podemos aventurar que las componentes principales de esta banda sean, en la región de menor energía, transiciones de tipo MLCT desde los orbitales d más internos del metal hacia combinaciones de orbitales π_{CO}^* de alta energía; en la región central, por comparación con el espectro del CO libre,¹³ podemos tener transiciones entre los orbitales $\sigma_{\text{Mn-CO}}$ (fundamentalmente n_c) hacia niveles π_{CO}^* .

En cuanto a las transiciones Rydberg, con un potencial de ionización de 8.02 eV y un term-value típico de $\approx 20000 \text{ cm}^{-1}$, es de esperar que las primeras transiciones a estados Rydberg aparezcan sobre 45000 cm^{-1} , es decir, al igual que en el caso del $\text{Fe}(\text{CO})_5$, incluidas en la banda intensa de transiciones MLCT e IL que aparece centrada a unos 50000 cm^{-1} .

Bibliografia

- ¹ Hay, P. J.; Wadt, W. R. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 270.
- ² Durand, Ph.; Barthelat, J. C. *Theoret. Chim. Acta* **1975**, *38*, 283.
Barthelat, J. C.; Durand, Ph.; Serafini, A. *Mol. Phys.* **1977**, *33*, 159.
Barthelat, J. C.; Pelissier, M.; Durand, Ph. *Phys. Rev. A* **1981**, *21*, 1773.
- ³ Dupuis, M.; Wats, J. D.; Villar, H. O.; Hurst, G. J. B. Hondo-7 IBM
Technical Report KGN-169, Kingston, New York, 1988.
- ⁴ Bonifacic, V.; Huzinaga, S. *J. Chem. Phys.* **1974**, *60*, 2779.
Sakai, Y.; Huzinaga, S. *J. Chem. Phys.* **1982**, *76*, 2537.
Sakay, Y.; Huzinaga, S. *J. Chem. Phys.* **1982**, *76*, 2552
- ⁵ Sakai, Y.; Miyoshi, E.; Klobukowski, M.; Huzinaga, S. *J. Comp. Chem.*
1987, *8*, 226.
Sakai, Y.; Miyoshi, E.; Klobukowski, M.; Huzinaga, S. *J. Comp. Chem.*
1987, *8*, 256.
- ⁶ Amos, R. D.; Rice, J. E. *CADPAC: The Cambridge Analytic Derivatives
Package*, issue 4.0. Cambridge, 1987.
- ⁷ Dahl, L. F.; Rundle, R. E. *Acta Cryst.* **1963**, *16*, 419.
- ⁸ Higginson, B. R.; Lloyd, R. D.; Evans, S.; Orchard, A. F. *J. C. S. Faraday
Trans. II* **1975**, *71*, 1913.
- ⁹ *Handbook of the Physicochemical Properties of the Elements*, ed.
G. Samsonov, Oldbourne, London, 1968.

¹⁰ Hillier, I.H. en *The Challenge of Transition Metals and Coordination Chemistry*; ed. A.Veillard, D.Reidel, 1986, pag. 143.

Márquez, A.; González, G.G.; Fernández Sanz, J. *Chem. Phys.* 1989, 138, 99.

¹¹ Levenson, R. A.; Gray, H. B. *J. Am. Chem. Soc.* 1975, 97, 6042.

¹² Levenson, R. A.; Gray, H. B.; Ceasar, G. P. *J. Am. Chem. Soc.* 1970, 92, 3653.

¹³ Hezberg, G. *Molecular Spectra and Molecular Structure I. Spectra of Diatomic Molecules*. Van Nostrand, New York, 1950.

Tabla 1: Potenciales de ionización calculados y experimentales obtenidos para el $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$

Orbital	SCF-I	SCF-II	Exp. ^{a)}
$a_1(d_\sigma)$	7.45	7.45	8.02
$e_3(d_\pi)$	12.17	12.01	8.35
$e_2(d_\pi)$	12.36	12.45	9.03
$e_1(d_\pi)$	12.65	12.50	9.03

a) Referencia 8

Tabla 2: Energías orbitales (ua) calculadas (SCF-I) para los últimos orbitales ocupados y primeros virtuales en $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$.

Orbital	ϵ/au
$2e_3 (\pi_{\text{co}}^* + d_{\text{Mn}})$	0.07326
$2e_2 (\pi_{\text{co}}^* + d_{\text{Mn}})$	0.07228
$2e_1 (\pi_{\text{co}}^* + d_{\text{Mn}})$	0.06789
$1b_2 (\sigma_{\text{Mn-Mn}}^*)$	0.04755
$1a_1 (\sigma_{\text{Mn-Mn}})$	-0.27397
$1e_3 (d_{\pi})$	-0.44725
$1e_2 (d_{\pi})$	-0.45415
$1e_1 (d_{\pi})$	-0.46493

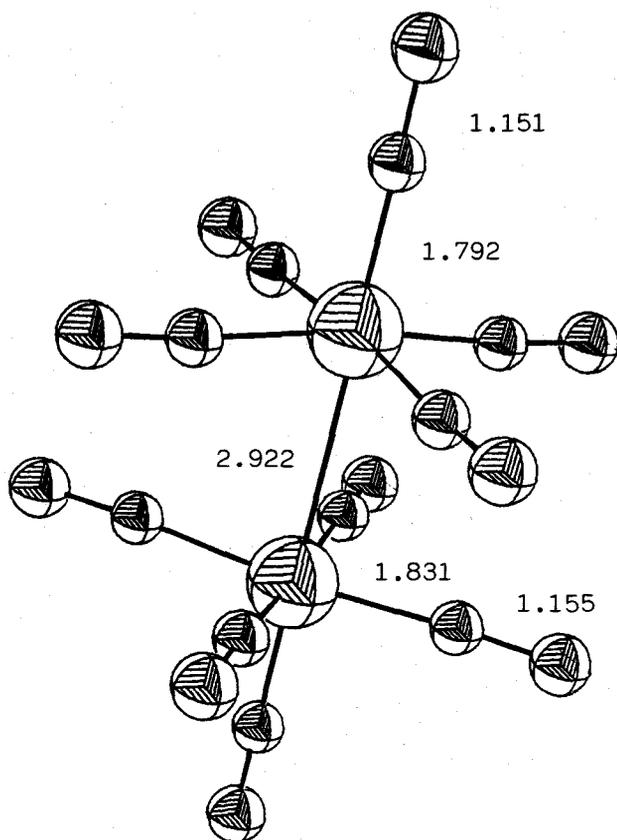


Figura 1: Estructura geométrica experimental del $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$

**III ESTUDIO TEORICO DEL ENLACE ENTRE UN METAL DE TRANSICION
Y UN ELEMENTO DEL GRUPO 14**

1 Introduccion

La química de los compuestos que presentan un enlace múltiple entre un metal de transición y un elemento del grupo 14 ha conocido importantes progresos en los últimos años.

Los primeros complejos metal-carbeno fueron sintetizados por Fischer y col.¹, mostrándose rápidamente como elementos importantes en ciertas reacciones organometálicas, como la metátesis de olefinas², la reducción catalítica del CO por el H₂³ y la reacción de polimerización de Ziegler-Natta⁴.

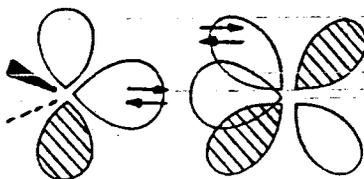
Aunque el concepto de doble enlace entre un metal de transición y un carbeno fue, en principio, confuso, actualmente resulta familiar en la química organometálica. De hecho, las ideas obtenidas han pasado a ser utilizadas para la comprensión de la química de superficies y la catálisis heterogénea.⁵ El desarrollo de la química de los carbenos de metales de transición ha sido resumida en varios excelentes artículos de revisión.⁶

La mayoría de estos compuestos pueden clasificarse en dos grupos diferentes. El primero son los compuestos tipo Fischer⁷, especies que cumplen la regla de los 18 electrones, mantienen al metal en bajo estado de oxidación (0 ó +1) y son estabilizados por sustituyentes arilo o heteroátomos en el carbeno. El segundo grupo, conocido como compuestos tipo Schrock,^{8,9} son compuestos deficientes en electrones, en los que el metal está en alto estado de oxidación y únicamente poseen hidrógenos o sustituyentes tipo alquilo en el carbeno.

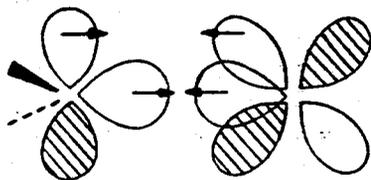
Si bien en ambos grupos las distancias metal-carbeno son

similares y se encuentran entre las distancias típicas de un enlace doble metal-carbono, existen diferencias químicas importantes. Los compuestos tipo Fischer son electrofílicos en el carbeno, mientras que los compuestos tipo Schrock se muestran nucleofílicos. Este diferente comportamiento se puede explicar en términos de dos modos diferentes de enlace.

En los compuestos tipo Fischer el doble enlace metal-carbono se forma mediante la donación σ por parte del carbeno en estado singulete, del par de electrones sobre el centro metálico y retrodonación π desde un orbital d del metal sobre el orbital p_{π} vacío del carbeno. En estos compuestos los electrones del sistema π estarán polarizados en mayor o menor medida hacia el metal.

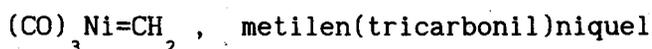
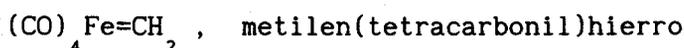
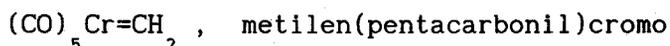


En los compuestos tipo Schrock el enlace se forma por interacción de un carbeno en estado triplete con un átomo metálico con dos electrones desapareados. En este caso, los electrones del sistema π estarán distribuidos de forma similar entre el carbeno y el centro metálico.



Desde un punto de vista teórico, los modelos más simples de carbenos de metales de transición incluirán sólo CO y CH₂ como ligandos.

Los carbenos de metales de transición más simples serán pues



Ninguna de estas especies ha sido preparada en el laboratorio, fundamentalmente debido a problemas en la incorporación del metileno no sustituido como ligando. El único complejo con un carbeno no sustituido que ha sido sintetizado es el $\text{Cp}_2\text{MeTa}=\text{CH}_2$.⁹

Los carbenos de metales de transición han sido sujeto de varios estudios teóricos. Hoffmann y co.¹⁰ han estudiado la interacción metal-hidrógeno en el compuesto $\text{H}_4\text{Ta}=\text{CH}_2$ mediante cálculos tipo *extended-Hückel*. Fenske y co.¹¹ han estudiado la dependencia del centro de ataque nucleofílico de la estructura electrónica del enlace $\text{Cr}=\text{C}$ en compuestos del tipo $(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}(\text{Me})\text{X}$ ($\text{X} = -\text{OMe}, -\text{SMe}, -\text{NH}_2$). Hehre y co.¹² han estudiado las estructuras de equilibrio en complejos de titanio y zirconio mediante cálculos SCF con bases mínimas. Goddard y Rappé han estudiado el complejo $\text{Ni}=\text{CH}_2$ y otros modelos para la metátesis de olefinas¹³. Schaefer y co.¹⁴ han estudiado la geometría y estructura electrónica de $(\text{CO})_3\text{Ni}=\text{CH}_2$ a nivel SCF usando una base extendida. Nakatsuji y co.¹⁵ han estudiado las barreras rotacionales y el carácter electrofílico de los complejos $(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{CH}(\text{OH})$ y $(\text{CO})_4\text{Fe}=\text{CH}(\text{OH})$ usando una base mínima a nivel SCF. Taylor y Hall¹⁶ han estudiado las estructuras electrónicas y energías de disociación de los complejos $(\text{CO})_5\text{Mo}=\text{CH}(\text{OH})$ y $\text{CpCl}_2\text{Nb}=\text{CH}_2$, utilizando una metodología MCSCF limitada.¹⁷

Contrastando con este interés, se ha desarrollado escaso trabajo sobre los compuestos análogos de silicio, germanio, estaño y

plomo. Sólo han sido mencionados brevemente en algunas revisiones acerca de la química general de los compuestos divalentes de los elementos del grupo 14.¹⁸ y sólo ha aparecido una revisión dedicada exclusivamente a los complejos de metales de transición con sustituyentes con silicio, germanio, estaño y plomo divalentes.¹⁹

De forma similar al término carbenos para los complejos con ligandos CR_2 , los que contienen entidades $:MR_2$ (M = Si, Ge, Sn y Pb) se denominan sililenos, germilenos, estannilenos y plumbilenos. La capacidad de los ligandos $:MR_2$ para coordinar un metal de transición se debe a la existencia de un par de electrones activo, disponible para la formación de un enlace σ -donativo. De manera similar a los ligandos tipo carbeno en los complejos tipo Fischer, los fragmentos $:MR_2$ actúan como bases de Lewis blandas y aparecen coordinados sobre complejos en los que el metal de transición está en bajo estado de oxidación. Poseen, además, orbitales p y d vacantes con energías relativamente bajas, disponibles para la formación adicional de un enlace π metal-metal. Los compuestos de Ge(II) y Sn(II) son, en general, excelentes aceptores π .

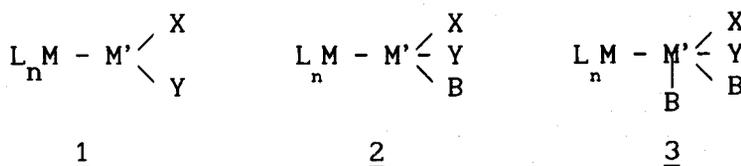
Fue el trabajo de Marks²⁰, siete años posterior a la publicación por Fischer y col. de la primera nota sobre los carbonilos de metales de transición, el que marcó el comienzo de la química de la coordinación de los compuestos de Ge(II) y Sn(II). Anterior a aquel es el trabajo de Hieber²¹, que en 1957 sintetizó el compuesto $[(t-Bu)_2SnFe(CO)_4]$.

Experimentalmente son más representativos los ligandos $:MXY$ en los que M es Ge o Sn. El número de complejos en los que existe un silicio divalente coordinado a un metal de transición es más escaso. En 1978 Sakurai y col.²² describieron la síntesis del primer silileno de un

metal de transición, el $\text{Me}_3\text{Si}=\text{FeH}(\text{CO})_3\text{SiMe}_2\text{R}$ ($\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3$). La presencia de un doble enlace hierro-silicio en estos compuestos ha sido deducida a partir de datos espectroscópicos IR y ^1H -RMN.

En los casos de los complejos de Ge(II) y Sn(II) el número de datos experimentales es suficientemente amplio como para poder establecer unas pautas generales de estructura y enlace.

Grosso modo pueden establecerse tres clases de compuestos, que corresponden a las estructuras 1-3



donde M representa al metal de transición, M' es Ge o Sn y L, X, Y y B son ligandos. Las estructuras 2 y 3 son más frecuentes. En ellas el ileno :M'XY coordina uno o dos ligandos adicionales que actúan como base de Lewis fuerte y mejoran la capacidad del metal M' para actuar como base de Lewis frente al resto organometálico L_nM .²³ Las estructuras tipo 1 aparecen en compuestos estéricamente impedidos.²⁴ En otros casos, cuando los sustituyentes X e Y poseen pares libres adyacentes al átomo metálico, tampoco es necesaria la coordinación adicional de una base.²⁵ Esos pares libres permiten una transferencia parcial de carga sobre el átomo M' mejorando su capacidad donadora. Este efecto de estabilización interna en el ligando M'XY opera también en algunos carbenos²⁶ que poseen ligandos con capacidad donadora π .

Los ángulos X-M'-Y disminuyen ligeramente conforme el metal M' pasa de C a Sn: C, 108-104°; Ge, 103°; Sn, 98°. ¹⁹ Ello puede deberse a un aumento del carácter s del enlace M-M' por parte de M' o por una disminución del impedimento estérico en la serie. En los derivados de

carbonilos de metales de transición el ángulo M'-M-CO se cierra, acercando los grupos CO hacia el fragmento M'XY.²⁷ Las distancias M-CO suelen ser similares, pero en algunos casos se observan acortamientos importantes en la posición *trans*- al ligando ileno.¹⁹

En las páginas siguientes de esta memoria se presenta un estudio detallado del doble enlace entre un metal de transición y un elemento del grupo 14, uno de los aspectos más interesantes de la estructura de los ilenos de metales de transición.

En primer lugar, y como paso previo al estudio antes mencionado, se procede a examinar el doble enlace entre los elementos pesados del grupo 14. Para ello se ha escogido un modelo muy simple, analizando las estructuras de diferentes isómeros de fórmula SnH_{24} .

En un segundo apartado se procede a examinar las características del enlace entre un átomo de molibdeno y un elemento del grupo 14. Este estudio se realiza en dos fases. En la primera se analizan las estructuras y el enlace $\text{Mo}=\text{M}'$ ($\text{M}' = \text{C}, \text{Si}, \text{Ge}$ y Sn) en los complejos modelo $\text{Mo}=\text{M}'\text{H}_2$. En la segunda utilizaremos un sistema más realista, examinando las estructuras de las moléculas prototipo $(\text{CO})_5\text{Mo}=\text{M}'\text{H}_2$.

En un último apartado se procede a analizar la estructura del estannileno prototipo $(\text{CO})_4\text{FeSnH}_2$, comparando los resultados obtenidos con los correspondientes a los complejos $(\text{CO})_5\text{MoM}'\text{H}_2$ y examinando las diferencias existentes en el enlace metal-metal.

Bibliografia

- ¹ Fischer, E. O., Maasböl, A. *Angew. Chem.* 1964, 76, 645; *Angew. Chem., Int. Ed. Eng.* 1964, 3, 580. Fischer, E. O. *Adv. Org. Chem.* 1976, 14, 1.
- ² Calderon, N.; Lawrence, J. P.; Ofstead, E. A. *Adv. Org. Chem.* 1979, 17, 449.
- Rappé, A. K.; Goddard, W. A. III; *J. Am. Chem. Soc.* 1982, 104, 448.
- Katz, T. J. *Adv. Organomet. Chem.* 1977, 16, 283.
- Grubbs, R. H. *Prog. Inorg. Chem.* 1978, 24, 1.
- ³ Vannice, M. A. *Catal. Rev. Sci. Eng.* 1976, 14, 153.
- ⁴ Ziegler, K.; Holzkamp, E.; Breil, H.; Martin, H. *Angew. Chem.* 1955, 67, 541.
- Natta, G. *Macromol. Chem.* 1955, 16, 213.
- ⁵ Schaefer, H. F., III *Acc. Chem. Res.* 1977, 10, 287.
- Muetterties, E. L. *Angew. Chem., Int. Ed. Eng.* 1978, 17, 545.
- Yates, J. T.; Worley, S. D.; Duncan, T. M.; Vaughan, R. W. *J. Chem. Phys.* 1979, 70, 1225.
- Gavezzotti, A.; Simonetta, M. *Chem. Phys. Lett.* 1979, 61, 435.
- ⁶ Fischer, E. O. *Pure Appl. Chem.* 1970, 24, 407.
- Cotton, F. A.; Lukehart, C. M. *Prog. Inorg. Chem.* 1972, 24, 407.
- Chardin, D. J.; Cetinkaya, B.; Lappert, M. F. *Chem. Rev.* 1972, 72, 545.
- Fischer, E. O. *Adv. Organomet. Chem.* 1976, 14, 1.
- Brown, F. J. *Prog. Inorg. Chem.* 1980, 27, 1.

- ⁷ Cotton, F. A.; Lukehart, C. M. *Prog. Inorg. Chem.* **1972**, *16*, 487.
Fischer, E. O.; Maasböl, A. *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.* **1964**, *3*, 580.
Fischer, E. O. *Adv. Organomet. Chem.* **1976**, *14*, 1.
- ⁸ Schrock, R. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 6578.
- ⁹ Schrock, R. R. *Acc. Chem. Res.* **1979**, *12*, 98.
- ¹⁰ Goddard, R. J.; Hoffmann, R.; Jemmis, E. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 7667.
- ¹¹ Block, T. F.; Fenske, R. F.; Casey, C. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 441.
Block, T. F.; Fenske, R. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 4321.
Block, T. F.; Fenske, R. F. *J. Organomet. Chem.* **1977**, *139*, 235.
Kostic, N. M.; Fenske, R. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 4677.
- ¹² Franci, M. M.; Pietro, W. J.; Hout, R. F., Jr.; Hehre, W. J. *Organometallics* **1983**, *2*, 281.
- ¹³ Rappé, A. K.; Goddard, W. A., III *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 3966. **1982**, *104*, 448.
- ¹⁴ Spangler, D.; Wendoloski, J. J.; Dupuis, M.; Chen, M. M. L.; Schaefer, H. F., III *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 3985.
- ¹⁵ Nakatsuji, H.; Ushio, J.; Han, S.; Yoneyawa, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 426.
- ¹⁶ Taylor, T. E.; Hall, M. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 1576.
- ¹⁷ Hall, M. B. *Chem. Phys. Lett.* **1979**, *61*, 467. *Int. J. Quantum Chem.* **1978**, *14*, 613. **1979**, *13*, 195.

- ¹⁸ Veith, M.; Recktenwald, O. *Top. Curr. Chem.* **1982**, *104*, 1.
Neumann, W. P. *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1982**, *30*, 190.
Connolly, J. P.; Hoff, C. *Adv. Organomet. Chem.* **1981**, *19*, 123.
Satgé, J. *Adv. Organomet. Chem.* **1982**, *21*, 421.
- ¹⁹ Petz, W. *Chem. Rev.* **1986**, *86*, 1019.
- ²⁰ Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 7090.
- ²¹ Hieber, W.; Breu, R. *Chem. Ber.* **1957**, *90*, 1270.
- ²² Sakurai, H.; Kamiyama, Y.; Nakadaira, Y. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *17*, 674.
- ²³ Boer, F. P.; Flynn, J. J.; Freedman, H. H.; McKinley, S. V.; Sandel, V. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 5068.
- ²⁴ Marks, T. J.; Gynkewich, G. W. *J. Organomet. Chem.* **1971**, *31*, C62. **1975**, *91*, C9.
- ²⁵ Lappert, M. F.; Power, P. P. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1985**, 51.
Harris, D. H.; Lappert, M. F. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1974**, 895.
Shade, J. E.; Johnson, B. E.; Gibson, D. H.; Hsu, W. L.; Schaffer, C. D., Jr. *Inorg. Chim. Acta.* **1985**, *99*, 99.
Jutzi, P.; Hampel, B.; Stroppel, K.; Kruger, C.; Angermund, K.; Hofmann, P. *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 2789.
Holt, M. S.; Wilson, W. L.; Nelson, J. H. *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 11.
- ²⁶ Taylor, T. E.; Hall, M. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 1576.
- ²⁷ Holt, M. S.; Wilson, W. L.; Nelson, J. H. *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 11.
Brian, R. F. *J. Chem. Soc. A* **1968**, 696.

2 El doble enlace Sn=Sn

Existe un interés reciente en química estructural por el estudio, teórico y experimental, de la capacidad de los elementos del grupo 14 para formar enlaces múltiples metal-metal.^{1,2,3} Los compuestos de fórmula X_2H_4 (X= C, Si, Ge, Sn, Pb) representan los sistemas más simples en los que se pueden modelizar estructuras con un doble enlace metal-metal. Por otro lado, existe abundante información experimental que confirma la existencia, como especies estables, de estructuras distorsionadas trans-bent en derivados de los compuestos más pesados de esta serie.^{4,5} Debido a sus estructuras distorsionadas (contrariamente al compuesto homólogo etileno, C_2H_4), estos compuestos han sido objeto de diversos estudios teóricos,^{2,3,5-12} habiéndose concentrado los esfuerzos fundamentalmente en la estructura del disileno.^{3,6} Para este compuesto se ha encontrado (a nivel teórico) una estrecha dependencia entre el modelo teórico escogido (base atómica, nivel de correlación electrónica) y el número y naturaleza de puntos estacionarios encontrados en la superficie de energía potencial. El número de trabajos existentes sobre los miembros más pesados de la serie, diggermeno,^{5,7} diestanneno^{8,9,10} y diplumbileno^{2,11} es más escaso.

Recientemente, ha sido propuesto un criterio que establece la existencia de una distorsión trans-bent en un doble enlace como función de la separación singlete-triplete, ΔE_{st} , de los fragmentos $:XR_2$ y la energía de formación del enlace doble, $E_{\sigma,\pi}$.² De acuerdo con este modelo, el doble enlace en una estructura $R_2X=YR'_2$ debe distorsionarse a

una estructura trans-bent cuando la suma de la separación singlete-triplete de los fragmentos $:XR_2$ e $:YR'_2$ sea mayor que la energía del doble enlace $\sigma+\pi$, $X=Y$. La aplicación de este modelo al diestanneno predice una estructura trans-bent, con un ángulo de deformación, α , definido como el ángulo formado por el plano HSnH y el eje Sn-Sn, próximo a 40° .

Aparte de un estudio MNDO realizado por Dewar y col.,¹² sólo se ha llevado a cabo un estudio SCF sobre la estructura del diestanneno.^{8,13} Sin embargo, tal como indica Teramae⁶ para el caso del disileno, la estructura trans-bent presenta cierto carácter dirradicalario y, por tanto, una descripción RHF no es adecuada.

En este trabajo se presenta una exploración de la superficie de energía potencial correspondiente a la fórmula Sn_2H_4 . Se determinan las geometrías de varios isómeros y se analizan sus propiedades en sus estados fundamental y primeros excitados. El estudio ha sido realizado incluyendo los efectos de la correlación electrónica a diferentes niveles (IC y MP2). Los puntos estacionarios obtenidos han sido caracterizados mediante la determinación y diagonalización de la matriz de derivadas segundas.

2.1 Detalles computacionales

Los cálculos a nivel RHF han sido realizados mediante el programa PSHONDO.¹⁴ Los electrones del core de los átomos de Sn han sido incorporados al hamiltoniano molecular utilizando un pseudopotencial atómico relativista.¹⁵ Los electrones de valencia de estos átomos han sido descritos mediante una base de calidad doble- ζ $(4/4/1)/[2/2/1]$ ¹⁶ en

la que el exponente de las funciones d ha sido obtenido minimizando la energía SCF en SnH_4 .¹⁷ La base del H es la contracción (4s)/[2s] de Dunning y Hay.¹⁸

Las geometrías de equilibrio han sido optimizadas a nivel RHF y además a nivel TRMP2. En este caso, la energía del sistema se calcula utilizando una función de onda de orden cero biconfiguracional y se añade la corrección MP2 (Möller-Plesset al segundo orden de perturbación) a la energía. Para el $\text{H}_3\text{Sn-SnH}$ los resultados MP2 utilizan como función de onda de referencia únicamente el determinante SCF. Este punto introduce un problema interesante en la determinación de las geometrías de equilibrio, puesto que si bien existen algoritmos eficientes para la determinación de puntos estacionarios en la superficie de energía potencial SCF, no ocurre lo mismo cuando se utiliza una función multirreferencial arbitraria.¹⁹ Por ello se ha desarrollado un programa, PENTE,²⁰ que permite efectuar optimizaciones de geometría tanto a nivel SCF como IC o también añadir la corrección MP2 a la energía de la función de onda de referencia. El programa se encuentra descrito en el apéndice I de esta tesis.

Adicionalmente se han efectuado cálculos IC puntuales en las geometrías de equilibrio TRMP2 que incorporan de diversa forma los efectos de la correlación electrónica. En primer lugar se ha diagonalizado el espacio completo de mono- y diexcitaciones del determinante RHF (nivel SDCI). En una segunda fase se ha incluido en la función de onda de referencia el determinante de mayor peso en la función de onda SDCI, generándose a continuación todas las mono- y diexcitaciones de esta función de onda biconfiguracional y

diagonalizando el espacio de configuraciones obtenido (nivel TRSDCI). En el caso del $\text{H}_3\text{Sn-SnH}$, el número de determinantes obtenidos en la función de onda SDCI fue demasiado grande. Por este motivo la energía SDCI ha sido estimada mediante una extrapolación lineal que permite corregir la corrección MP2 a la energía debida a los determinantes excluidos de la diagonalización.²¹ En todos los casos, se ha estimado la contribución energética de las tetraexcitaciones de la función de onda de referencia mediante la corrección propuesta por Langhoff y Davidson²² (niveles SD(Q)CI y TRSD(Q)CI).

Resultados y discusión

Se han considerado tres estructuras Sn_2H_4 : diestanneno en conformación plana, 1 (D_{2h}); diestanneno en conformación trans-bent, 2 (C_{2h}); y estannil-estannileno, 3 (C_s). Las tres estructuras aparecen esquematizadas en la figura 1. Las geometrías de equilibrio de estas estructuras han sido determinadas a niveles RHF y TRMP2 y los parámetros geométricos de equilibrio aparecen recogidos en la tabla 1.

El examen de los datos geométricos en esta tabla muestra que la distancia de enlace Sn-Sn disminuye en el orden 3 > 2 > 1. Esta disminución sugiere un aumento en la fuerza del enlace Sn-Sn debido al fortalecimiento de la componente π del enlace. El alto valor encontrado para la distancia de enlace Sn-Sn en la estructura 3 puede explicarse por la interacción del par libre localizado en el átomo de Sn del grupo estannilino ($-\text{SnH}$) con los enlace Sn-H del grupo estannileno ($-\text{SnH}_3$).

La evolución de las distancias de enlace Sn-H puede interpretarse en base a la diferente contribución, en cada caso, del

orbital atómico 5s del átomo de Sn a este enlace. Al pasar de la estructura 1 a la 3 se produce un cambio progresivo en la hibridación de los orbitales del Sn, pasando de una hibridación sp^2 en la estructura 1 a sp^3 en la 3. En este último compuesto, los hidrógenos del grupo estannilo están a una distancia (1.7219 Å) similar a la encontrada en la estructura 2 (1.7289 Å) o en el diestannano (1.724 Å),²³ indicando un enlace similar en todos los casos. Por el contrario, el hidrógeno del grupo estannilino está separado del átomo de Sn por una distancia sensiblemente superior (1.7662 Å). El ángulo de enlace H-Sn-Sn, prácticamente 90° indica que en este caso no hay hibridación apreciable, debiendo formarse el enlace entre el orbital 1s del átomo de H y el 5p del átomo de Sn.

La introducción de la correlación electrónica a nivel TRMP2 muestra dos efectos diferentes. En primer lugar, y de acuerdo con la tendencia general,²⁴ todas las distancias Sn-H y la distancia Sn-Sn en la estructura 1 aumentan. Sin embargo, en las estructuras 2 y 3 la distancia Sn-Sn disminuye cuando comparamos el resultado TRMP2 con el SCF. Este sorprendente resultado puede explicarse atendiendo al hecho de que mientras en la estructura 1 la correlación de los electrones σ y π del enlace Sn-Sn tiende a disminuir la densidad electrónica entre estos dos átomos, en las estructuras 2 y 3, debido a su carácter diradicaloide(2) o carbénico(3), sólo la correlación de los electrones σ tiende a disminuir la densidad electrónica entre los dos núcleos de Sn. En las estructuras 2 y 3, la repolarización de los electrones libres tiende a aumentar la densidad electrónica entre los dos átomos de Sn, siendo este efecto dominante sobre el primero.

En las figuras 2 y 3 hemos representado la diferencia de densidad electrónica entre una función de onda CI y la función de onda RHF, en un plano que contiene a los dos núcleos de Sn y es perpendicular a los planos H-Sn-H para las estructuras 1 y 2. En ambos casos las cifras indican diferencias de densidad multiplicadas por mil.

La figura 2a, correspondiente a la estructura 1 con una función de onda TRCI, muestra claramente una disminución de densidad en la región entre los núcleos de los átomos de Sn, que es transferida a regiones situadas encima y debajo de los planos HSnH. Dado que la función de onda TRCI incluye, además del determinante SCF, la doble excitación $(\pi_{\text{SnSn}}^0)^0(\pi_{\text{SnSn}}^*)^2$, la región en la que disminuye la densidad electrónica corresponde, fundamentalmente, al enlace π_{SnSn} . La inclusión de un mayor número de determinantes en la función de onda IC modifica un poco esta imagen. La figura 2b, en la que la función de onda IC está formada por 23 determinantes, muestra también una disminución de densidad electrónica en la región del enlace σ_{SnSn} , asociada a la correlación del par de electrones de este enlace. En la figura 2c, en la que la expansión IC incluye unos 200 determinantes, se observa como aumenta aún más la pérdida de densidad de carga en la región internuclear, fundamentalmente por una mayor correlación de los electrones σ_{SnSn} . Por tanto, para esta estructura, las dos componentes de la correlación electrónica (dinámica y no dinámica) actúan en direcciones paralelas, eliminando densidad electrónica de la región internuclear Sn-Sn y dando lugar a un enlace Sn-Sn más débil.

La figura 3a, correspondiente a la estructura 2 con una función de onda biconfiguracional, muestra como, en este caso, la

repolarización de los electrones libres inducida por la correlación electrónica conduce a un aumento de densidad electrónica en la región internuclear Sn-Sn. Por tanto, la correlación electrónica conduce a una disminución de la componente dirradicaloide $H_2\overset{\cdot}{Sn}-\overset{\cdot}{Sn}H_2$ en la descripción de la estructura electrónica molecular, favoreciendo una descripción más enlazante de dicha estructura. La utilización de una expansión IC más extensa, como en la figura 3b (23 determinantes) o 3c (unos 200 determinantes) aumenta este efecto, siendo mayor la acumulación de carga en la región comprendida entre los núcleos de Sn.

En ambos casos, los efectos principales de la correlación electrónica se encuentran en la capa de valencia, siendo, por tanto, de naturaleza no dinámica. El caso de la estructura 3 es algo diferente, ya que en este caso el determinante SCF es una función de onda de orden cero adecuada, no existiendo una componente importante de correlación electrónica de carácter no dinámico. Por tanto, el observado aumento en la distancia de enlace Sn-Sn se debe a la componente dinámica de la correlación electrónica, más difusa y que además está tratada de una forma aproximada mediante un modelo perturbativo.

Las energías relativas, recogidas en la tabla 2, muestran que a todos los niveles de cálculo la estructura 2 es más estable que la 1, siendo la diferencia prácticamente constante (9-10 kcal·mol⁻¹). Este resultado contrasta con el caso del Si₂H₆, en el que el orden energético de las estructuras plana (1) y trans-bent (2) depende claramente del nivel de cálculo utilizado.⁶ Aunque la estructura 3 aparece siempre más estable que la 2, la diferencia energética se reduce conforme aumenta el nivel de cálculo utilizado (11.2 kcal·mol⁻¹ a nivel SCF y 1.4 kcal·mol⁻¹

a nivel TRSD(Q)CI). Esta variación es debida, fundamentalmente, a la inadecuación de la función de onda SCF para la descripción de las estructuras 1 y 2, siendo necesaria al menos una función de onda de orden cero birreferencial. De hecho, en la estructura 1, la contribución de la doble excitación $(\pi)^2(\pi^*)^0 \rightarrow (\pi)^0(\pi^*)^2$ es bastante importante, como indica el coeficiente de 0.1252 que posee en la expansión SDCI de 1.

Se ha realizado un análisis vibracional a nivel SCF que ha permitido caracterizar los tres puntos estacionarios determinados en la superficie de energía potencial. Las frecuencias de vibración obtenidas junto con las correspondientes asignaciones están recogidas en la tabla 3. Tanto la estructura 2 como la 3 son, a este nivel de cálculo verdaderos mínimos en la superficie de energía potencial, en tanto que la estructura 1 presenta una frecuencia imaginaria (modo b_{2g}) lo que indica su carácter de estado de transición. En la figura 4 ha sido representada la coordenada normal asociada a esta vibración y el cambio energético que se produce como consecuencia de la variación del ángulo de deformación α , observándose como la estructura 1 es un punto de ensilladura que conecta las dos posibles estructuras de tipo 2.

En la figura 5 se encuentran representadas las secciones de la hipersuperficie de energía potencial correspondientes al estado fundamental y primeros estados excitados como función del ángulo de rock del grupo SnH_2 , α . Como puede observarse, para los cuatro estados electrónicos representados, la estructura 1 es inestable con respecto a la trans-bent, siendo la mayor diferencia energética entre ambas estructuras la correspondiente al triplete 3B_1 . El comportamiento del

compuesto homólogo etileno (también representado en la figura 5) es bastante diferente. La estructura plana es, en este caso, claramente la más estable, tanto en el estado fundamental como en el primer singlete excitado. El primer triplete muestra una curva muy plana, alcanzándose el mínimo para un ángulo $\alpha=18^\circ$.

En un trabajo previo²³ calculamos la frecuencia de vibración del enlace simple Sn-Sn en el diestannano (Sn_2H_6), 192 cm^{-1} a nivel SCF, siendo el modo normal asociado a esta vibración prácticamente puro (99.9% respecto a la coordenada interna $r_{\text{Sn-Sn}}$). Asumiendo una situación similar en las tres estructuras Sn_2H_4 podemos realizar una comparación directa de las frecuencias de vibración Sn-Sn y relacionarlas con la fuerza del enlace Sn-Sn en cada estructura. A partir de las frecuencias de vibración recogidas en la **tabla 3** podemos deducir que la fuerza del enlace Sn-Sn aumenta según la secuencia

$$\underline{2} (151.1\text{ cm}^{-1}) < \underline{3} (166.1\text{ cm}^{-1}) < \underline{1} (262.3\text{ cm}^{-1})$$

Esta secuencia nos permite deducir que, contrariamente a sugerencias previas,¹² en la estructura plana 1 persiste un doble enlace parcial.

Finalmente se ha estudiado también la disociación del diestannano en dos fragmentos SnH_2 . Para ello se han determinado las estructuras de equilibrio a nivel MP2 del SnH_2 en sus primeros estados electrónicos ($^1\text{A}_1$, $^3\text{B}_1$ y $^1\text{B}_1$), resultados que aparecen en la tabla 4.

Contrariamente a su homólogo metileno (CH_2) cuyo estado electrónico fundamental es el triplete $^3\text{B}_1$, el estannileno presenta un estado fundamental singlete $^1\text{A}_1$. En este estado electrónico el ángulo de enlace HSnH es de 91.3° , indicando que prácticamente no hay hibridación s-p, formándose el enlace SnH entre el orbital 1s del átomo de H y el 5p

del de Sn. Como consecuencia, la distancia Sn-H es muy grande (1.771 Å), al igual que ocurre con la distancia Sn-H del grupo estannilino en la estructura 3.

En los estados electrónicos 3B_1 y 1B_1 el ángulo de enlace está próximo a 120° , indicando la existencia de una hibridación sp^2 en el átomo de Sn. Las distancias Sn-H son también muy similares (1.732 Å en el estado 3B_1 y 1.747 Å en el estado 1B_1) y muy próximas a las encontradas en las estructuras 2 y 3. Los parámetros geométricos determinados y energías relativas están en buen acuerdo con los resultados CAS SCF y SOCI obtenidos por Balasubramanian,²⁵ aunque, evidentemente, el costo de tiempo de CPU es muy inferior en nuestro caso.

A partir de las energías SDCI y SD(Q)CI obtenidas para el SnH_2 y para la estructura 2 del diestanneno puede estimarse un ΔE para la disociación del diestanneno de $19.1 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ a nivel SDCI y de $28.4 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ a nivel SD(Q)CI. La incorporación de la corrección ZPE a este último valor conduce a estimar un ΔH de $28.37 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ para este proceso. No existen datos experimentales sobre la disociación del diestanneno en sí mismo, dado que esta molécula es inestable. El único estudio experimental existente sobre la entalpía de disociación del enlace Sn-Sn en un compuesto similar es el realizado por Zlim y col.²⁶ sobre el tetrakis[bis-(trimetilsilil)]diestanneno. Estos autores sugieren que este compuesto no presenta enlace doble Sn-Sn y es dimérico en fase sólida. A partir de estudios de RMN realizados a temperatura variable, han determinado que, para este sistema, existe un equilibrio rápido monómero-dímero, con un valor de ΔH del orden de $12.8 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$.

El resultado teórico obtenido en nuestro caso para el diestanneno está, pues, en buen acuerdo con el carácter dimérico a baja temperatura deducida por Zlim y col. para el derivado tetrasustituido.

En este capítulo se han presentado los resultados de una investigación teórica sobre las estructuras electrónica y molecular de varios isómeros del Sn_2H_4 . Se ha encontrado que la forma trans-bent del diestanneno es más estable que la forma plana, siendo esta última un punto de ensilladura en la superficie de energía potencial, entre las dos posibles formas trans-bent. El estannil-estannileno parece ser la estructura más estable, aunque está muy próximo en energía a la forma trans-bent del diestanneno. El examen de las distancias internucleares Sn-Sn y de las frecuencias de vibración asociadas a la tensión del enlace Sn-Sn muestra que la forma plana posee aún una componente apreciable de enlace π . Para el proceso de disociación del diestanneno en dos fragmentos SnH_2 se ha determinado un valor de ΔH de 28.37 kcal·mol⁻¹ que está en buen acuerdo con el carácter dimérico encontrado a partir de experimentos de RMN para diestannenos sustituidos.

Bibliografia

- ¹ Petz, W. *Chem. Rev.* **1986**, *86*, 1019.
Trinquier, G.; Barthelat, J. C.; Satge, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 5931.
- ² Trinquier, G.; Malrieu, J. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5303.
- ³ Luke, B. T.; Pople, J. A.; Krogh-Jespersen, M. B.; Apeloig, Y.; Karni, M.; Chandrasekhar, J.; Schleyer, P. von *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 270.
- ⁴ Cowley, A. H. *Polyhedron* **1984**, *3*, 389.
Cowley, A. H. *Acc. Chem. Res.* **1984**, *17*, 386.
Raabe, G.; Mitch, J. *Chem. Rev.* **1985**, *85*, 419.
West, R. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 1201.
- ⁵ Fjeldberg, T.; Haaland, A.; Lappert, M. F.; Schilling, B. E. R.; Seip, R.; Thorne, A. J. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1982**, 1407.
- ⁶ Krogh-Jespersen, K. *J. Phys. Chem.* **1982**, *86*, 1492.
Olbrich, G. *Chem. Phys. Lett.* **1986**, *130*, 115.
Somasundran, K.; Amos, R. D.; Handy, N. C. *Theor. Chim. Acta.* **1986**, *70*, 393; **1987**, *72*, 69.
Teramae, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 4140.
- ⁷ Trinquier, G.; Malrieu, J. P.; Rivière, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 4529.
Nagase, S.; Kudo, T. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **1983**, *103*, 35.

- ⁸ Goldberg, D. E.; Hitchcock, P. B.; Lappert, M. F.; Thomas, K. M.; Thorne, A. J.; Fjeldberg, T.; Haaland, A.; Schilling, B. E. R. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1986**, 2387.
- ⁹ Márquez, A.; González, G. G.; Fernández Sanz, J. *Chem. Phys.* **1989**, 138, 99.
- ¹⁰ Trinquier, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 2130.
Trinquier, G.; Malrieu, J. P. *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, 6184.
- ¹¹ Davidson, P. J.; Harris, D. H.; Lappert, M. F. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 2268.
- ¹² Dewar, M. J. S.; Grady, G. L.; Kuhn, D. R.; Merz, K. M. Jr. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 6773.
- ¹³ Posteriormente a la publicación del trabajo presentado en esta tesis (ref. 9) han aparecido otros estudios acerca de la deformación trans-bent en la serie de compuestos XH_{24} del grupo 14 (ref. 10).
- ¹⁴ Mayneau, D.; Daudey, J. P. *Chem. Phys. Lett.* **1981**, 81, 273.
Technical Report, Workshop on Pseudopotentials, Laboratoire de Physique Quantique, Université Paul Sabatier, Toulouse (1981)
- ¹⁵ Durand, Ph.; Barthelat, J. C. *Theoret. Chim. Acta* **1975**, 38, 283.
- ¹⁶ Barthelat, J. C.; Durand, Ph.; Serafini, A. *Mol. Phys.* **1977**, 33, 159.
- ¹⁷ Lespes, G.; Fernández Sanz, J.; Dargelos, A. *Chem. Phys.* **1987**, 115, 453.
- ¹⁸ Dunning, T. H.; Hay, T. H. en *Modern Theoretical Chemistry*, vol 2 (Plenum Press, New York, 1976)

- ¹⁹ Schlegel, H. B. en *Ab Initio Methods in Quantum Chemistry, Part I*, pag. 249-286 (John Wiley & Sons, 1987)
- ²⁰ Márquez, A.; Fernández Sanz, J.; Dargelos, A. *QCPE Bulletin* **1989**, *81*, 273.
- ²¹ Buenker, R. J.; Peyerimhoff, S. *Chem. Phys.* **1975**, *8*, 56; *Theoret. Chim. Acta.* **1975**, *39*, 217.
- ²² Langhoff, S. R.; Davidson, E. R. *Int. J. Quantum Chem.* **1974**, *8*, 61.
- ²³ Fernández Sanz, J.; Márquez, A. *J. Chem. Phys.* **1989**, *93*, 7328.
- ²⁴ Hehre, W. J.; Radom, L.; Schleyer, P. von R.; Pople, J. A. *Ab Initio Molecular Orbital Theory* (Wiley, New York, 1986).
- ²⁵ Balasubramanian, K. *Chem. Phys. Lett.* **1986**, *127*, 585.
- ²⁶ Zilm, K. W.; Lawness, G. A.; Merrill, R. M.; Millar, J. M.; Webb, G. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 7236.

Tabla 1: Geometrías optimizadas de las especies Sn_2H_4 (Å y grados)

		RHF	TRMP2 ^(a)
Sn_4H_4 (D_{2h})	r_{SnSn}	2.5370	2.5818
	r_{SnH}	1.6985	1.7099
	α_{HSnH}	114.6	115.7
	α_{HSnSn}	122.7	112.1
Sn_2H_4 (C_{2h})	r_{SnSn}	2.7148	2.6866
	r_{SnH}	1.7289	1.7344
	α_{HSnH}	103.0	102.3
	α_{SnSnH}	114.1	114.7
	α_{rock}	48.9	48.2
$\text{H}_3\text{Sn-SnH}$ (C_s)	r_{SnSn}	2.8901	2.8711
	r_{SnH_1}	1.7662	1.7786
	r_{SnH_2}	1.7210	1.7310
	r_{SnH_3}	1.7219	1.7314
	$\alpha_{\text{H}_1\text{SnSn}}$	90.1	88.2
	$\alpha_{\text{H}_2\text{SnSn}}$	113.1	114.0
	$\alpha_{\text{H}_3\text{SnSn}}$	111.6	111.3
	$\alpha_{\text{H}_2\text{SnH}_3}$	106.6	106.5

(a) Resultados monorreferenciales para $\text{H}_3\text{Sn-SnH}$

Tabla 2: Energías relativas ($\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) de las especies Sn_2H_4

	RHF	SDCI	SD(Q)CI	TRSDCI	TRSD(Q)CI
<u>1</u>	21.88	16.7	14.7	12.4	11.3
<u>2</u>	11.26	7.5	5.2	2.6	1.4
<u>3</u>	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0

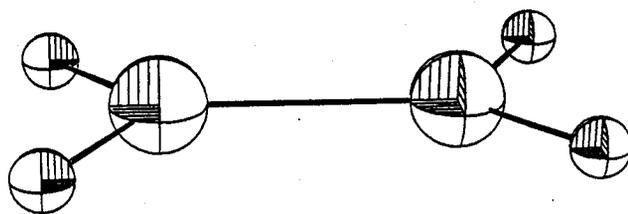
Tabla 3: Frecuencias de vibración (cm^{-1}) y asignaciones para los isómeros SnH_{24}

		<u>1</u> (D_{2h})	<u>2</u> (C_{2h})	<u>3</u> (C_s)
ν_1	a_g	2101.1	a_g 1973.6	a' 2022.2
ν_2		813.2	824.2	2007.3
ν_3		262.3	562.2	1904.5
ν_4	a_u	473.3	151.1	815.8
ν_5	b_{1g}	2093.5	a_u 2000.4	771.3
ν_6		470.2	381.1	585.2
ν_7	b_{1u}	505.6	247.4	331.7
ν_8	b_{2g}	426.1 <i>i</i>	b_g 1930.3	166.1
ν_9	b_{2u}	2096.6	459.8	a'' 1999.1
ν_{10}		312.6	b_u 1992.0	823.3
ν_{11}	b_{3u}	2089.4	839.3	328.9
ν_{12}		720.2	243.4	55.9

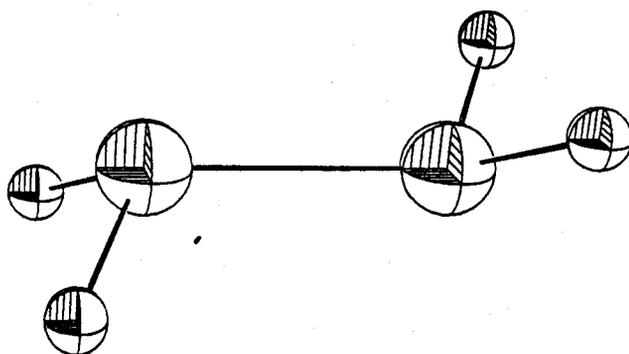
Tabla 4: Geometrías (Å y grados) y energías relativas ($\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) de los primeros estados electrónicos de SnH_2

Estado	MP2	SDCI	SD(Q)CI	CASSCF ^(a)	SOCI ^(a)
1A_1	r_{SnSn}	1.771		1.803	1.780
	α_{HSnH}	91.3		91.7	91.6
3B_1	r_{SnSn}	1.732		1.731	1.719
	α_{HSnH}	117.3		117.8	118.8
	ΔE	18.8	24.3	24.9	21.9
1B_1	r_{SnSn}	1.747		1.779	1.754
	α_{HSnH}	121.5		119.4	119.9
	ΔE	45.6	47.8	50.0	48.5

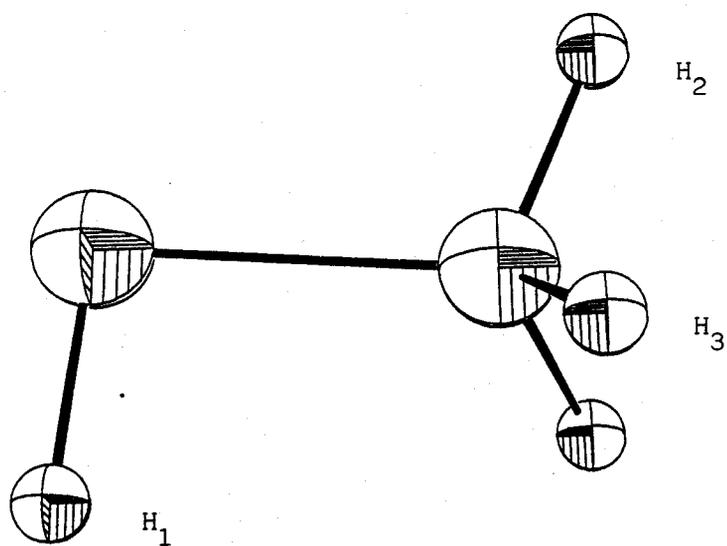
(a) Referencia 26.



1 - Sn_2H_4 (D_{2h})



2 - trans-bent Sn_2H_4 (C_{2h})



3 - SnH_3SnH

Figura 1: Estructura geométrica de los tres isómeros de fórmula Sn_2H_4

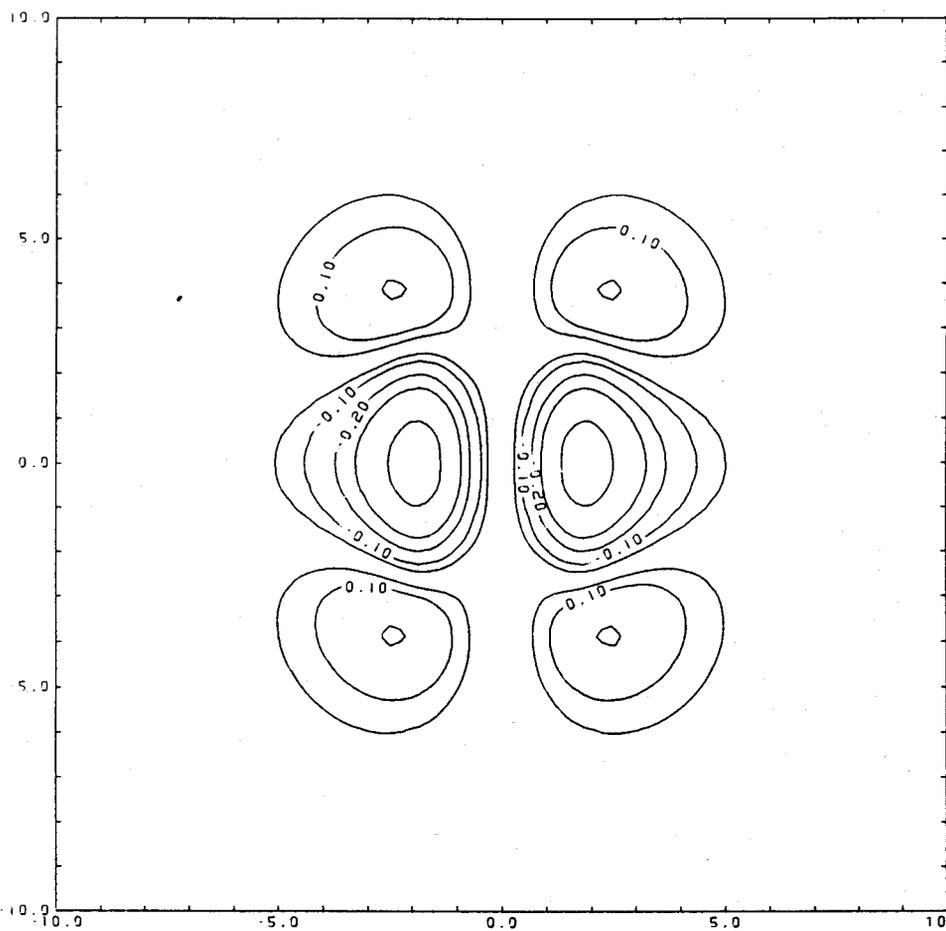


Figura 2a: Mapa de diferencia de densidad electrónica entre una función de onda TRCI y la función de onda RHF para el $\text{Sn}_2\text{H}_4(D_{2h})$.

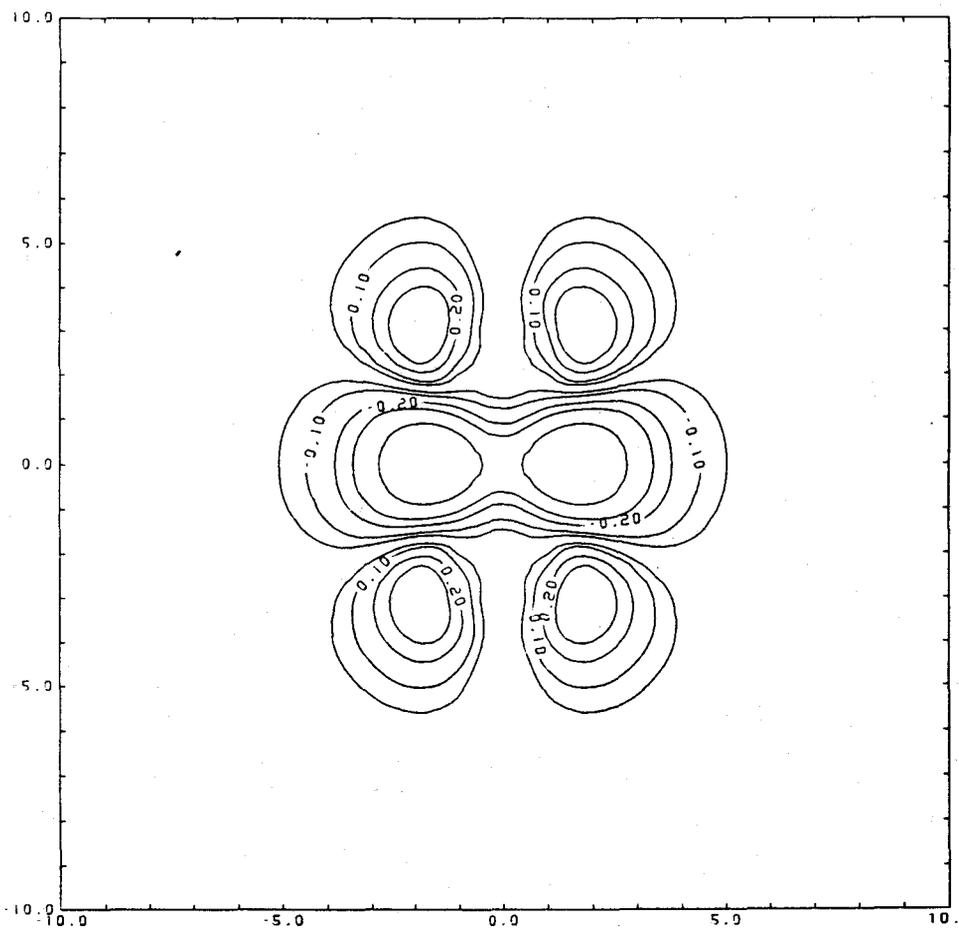


Figura 2b: Mapa de diferencia de densidad electr3nica entre una funci3n de onda MRCI (23 determinantes) y la funci3n de onda RHF para el $\text{Sn}_2\text{H}_4(D_{2h})$.

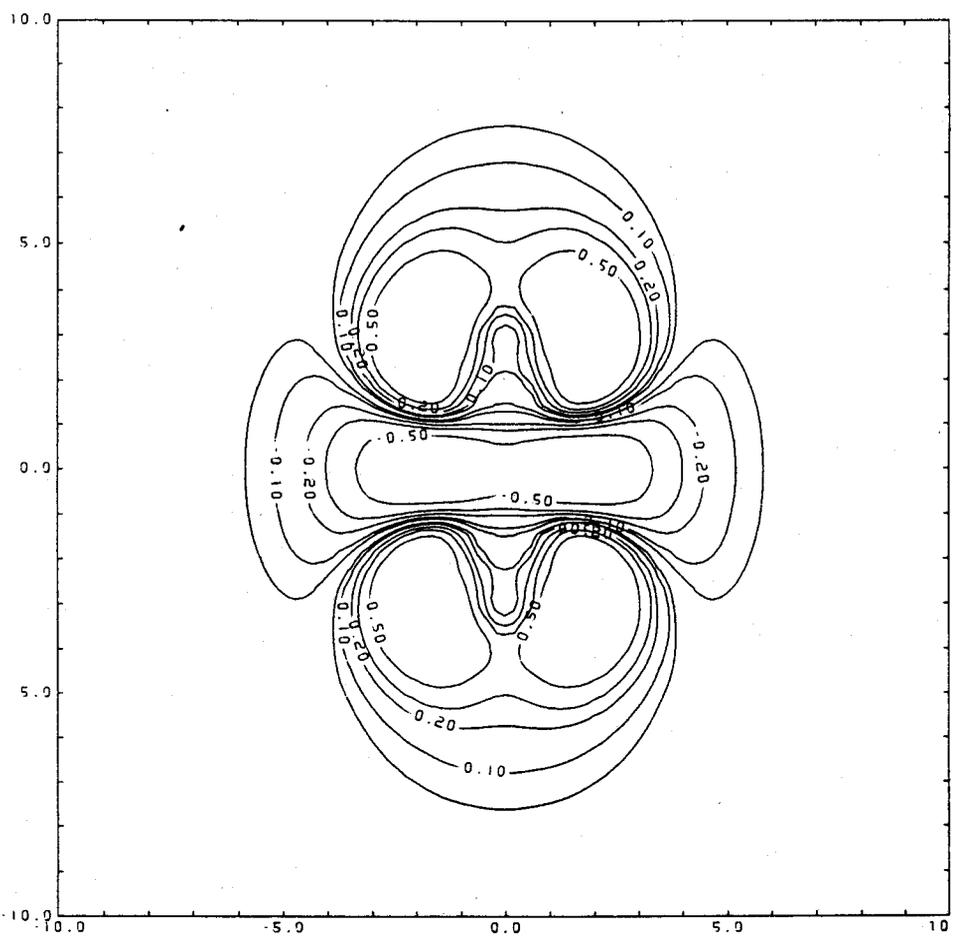


Figura 2c: Mapa de diferencia de densidad electrónica entre una función de onda MRCI (unos 200 determinantes) y la función de onda RHF para $\text{Sn}_2\text{H}_4 (D_{2h})$.

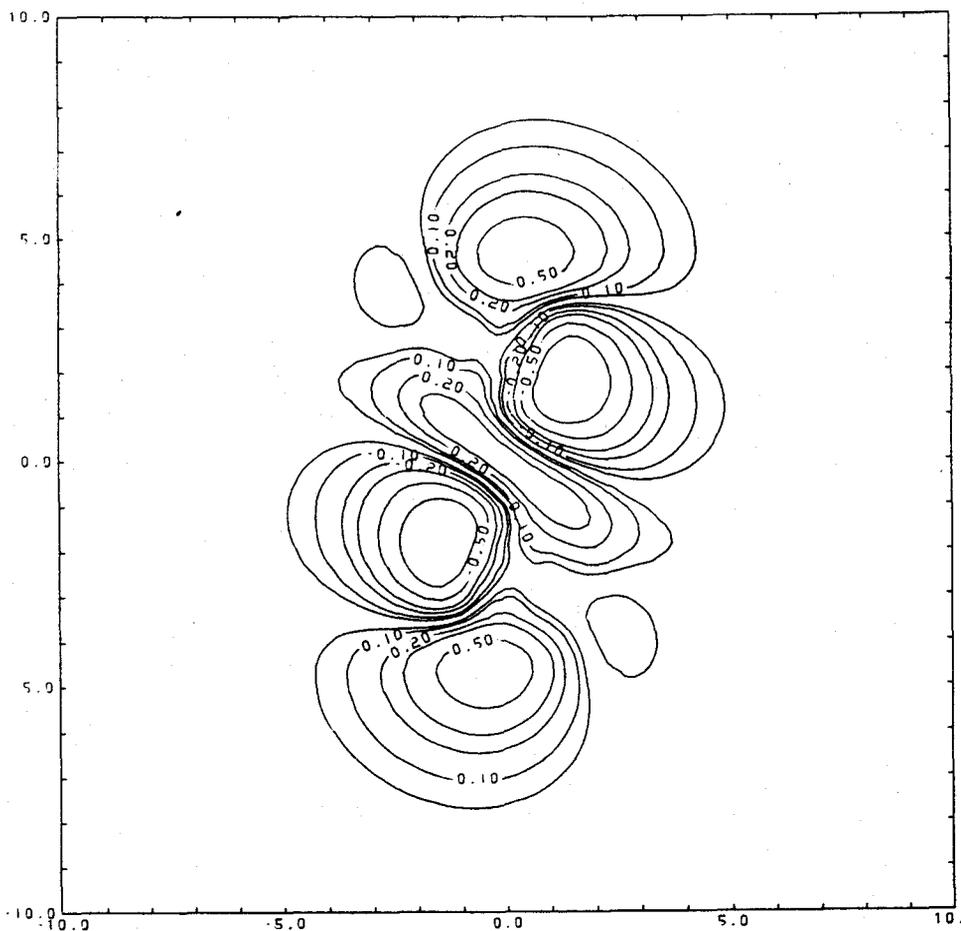


Figura 3a: Mapa de diferencia de densidad electrónica entre la función de onda TRCI y la función de onda RHF para trans-bent Sn_2H_4 (C_{2h}).

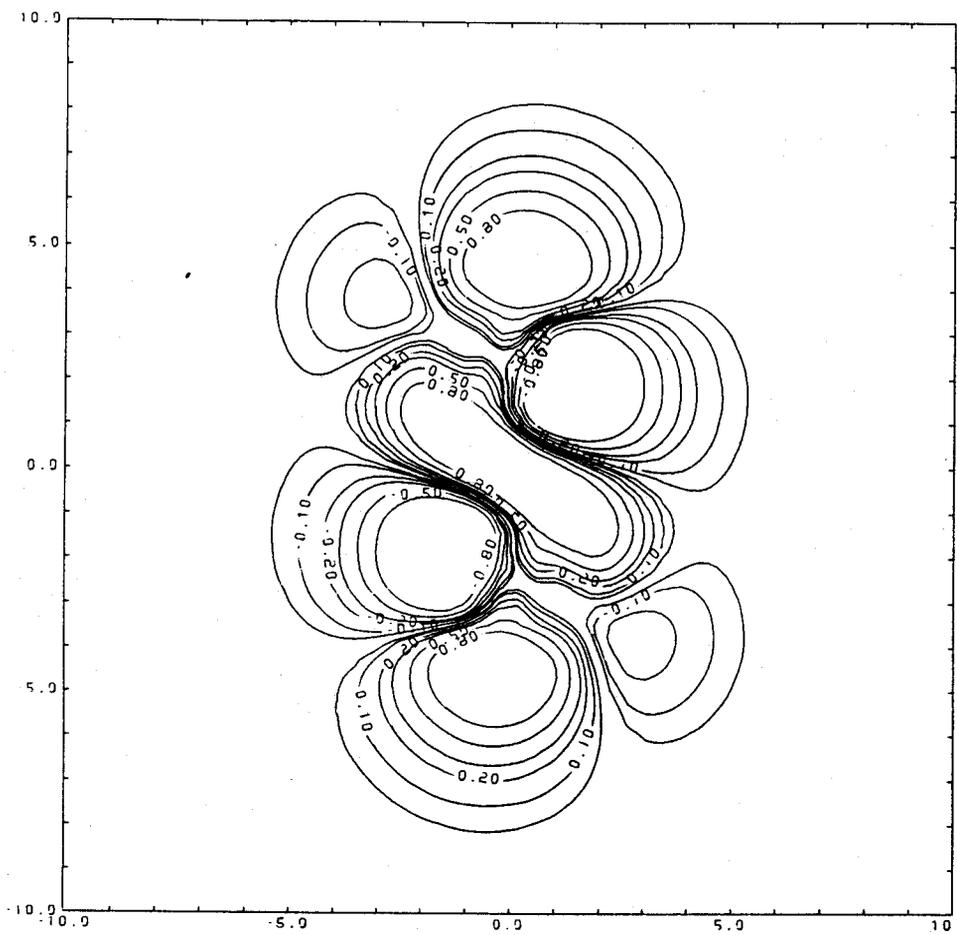


Figura 3b: Mapa de diferencia de densidad electrónica entre una función de onda MRCI (23 determinantes) y la función de onda RHF para trans-bent $\text{Sn}_2\text{H}_4(\text{C}_{2h})$.

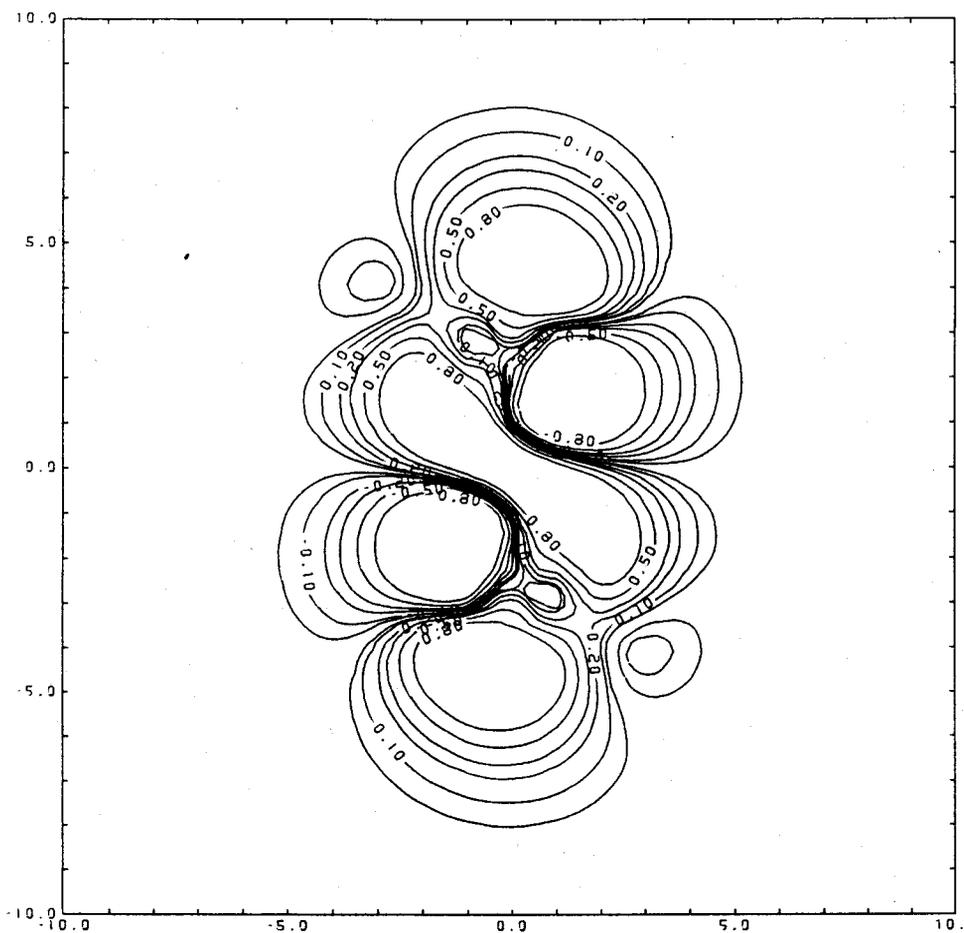


Figura 3c: Mapa de diferencia de densidad electrónica entre una función de onda MRCI (unos 200 determinantes) y la función de onda RHF para trans-bent Sn_2H_4 (C_{2h}).

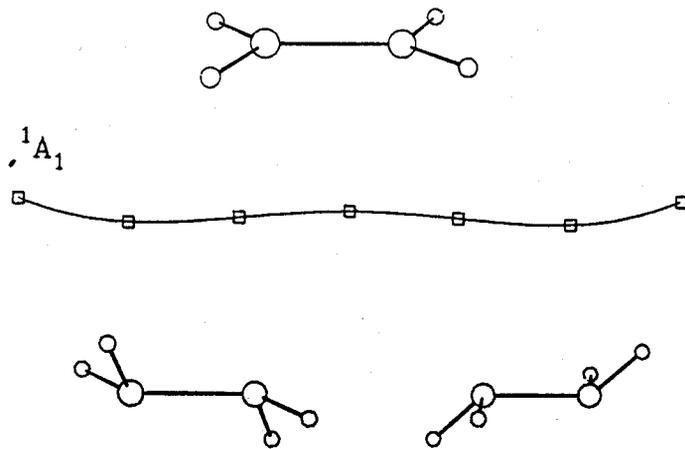


Figura 4: Coordenada normal asociada a la vibración b_{2g} en Sn_2H_4 y curva de energía potencial asociada.

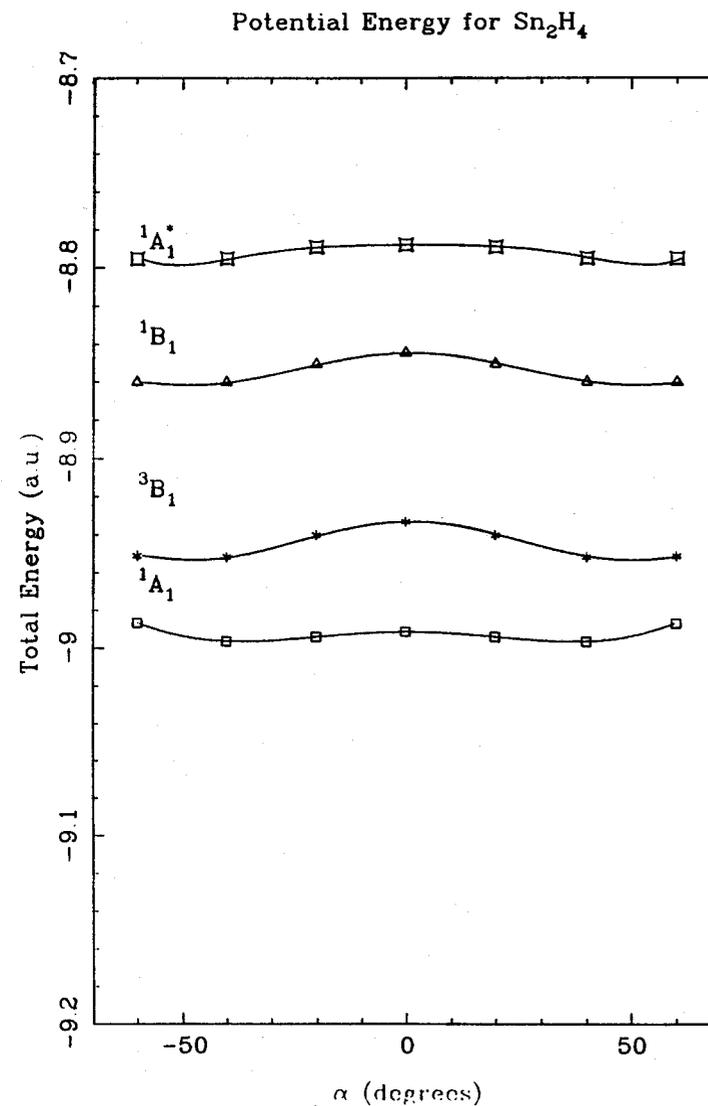
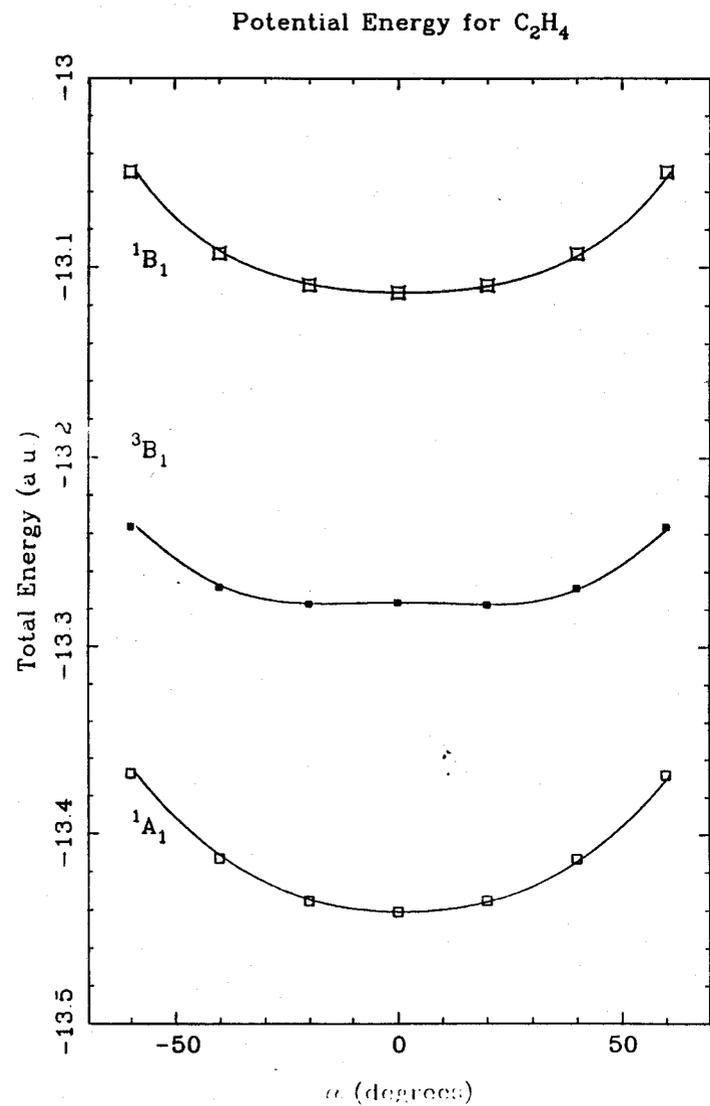
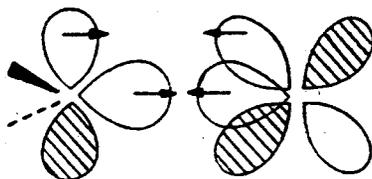


Figura 5: Secciones de la superficie de energía potencial para los primeros estados electrónicos de C_2H_4 y Sn_2H_4 como función del ángulo de rock del grupo MH_2 .

3 Estructura de los complejos modelo MoM'H₂

La formación de un doble enlace entre un átomo de Mo en su estado fundamental (⁷S) y un fragmento M'H₂ puede modelizarse de forma simple como el emparejamiento del electrón 5s o 4d_σ del metal con un electrón σ del fragmento M'H₂ y de un electrón d_π del átomo de Mo con un electrón p_π del fragmento M'H₂. Según los esquemas de enlace esbozados en la introducción, el enlace en estos complejos correspondería al modelo de enlace en los complejos tipo Schrock en los que los fragmentos se encuentran en situación de alto espín y el enlace es fundamentalmente de carácter covalente.



La formación de un enlace tipo Fischer necesitaría la promoción del átomo de molibdeno a un estado electrónico excitado, con un par de electrones en el orbital d_π quedando vacante el orbital d_σ. Ello requeriría una energía de promoción de al menos unos 10900 cm⁻¹, correspondientes al primer estado ⁵D del átomo de molibdeno.¹

Se requiere, por tanto, que el fragmento M'H₂ esté en estado electrónico triplete. En el caso del metileno, es conocido que su estado electrónico fundamental es precisamente un triplete, por lo que es de esperar que el enlace doble Mo=C se forme con relativa facilidad. En el caso de los fragmentos SiH₂, GeH₂ y SnH₂, el estado electrónico funda-

mental es un singulete 1A_1 , pero todos ellos poseen un estado electrónico triplete a poca energía por encima del estado fundamental apto para la interacción enlazante con el átomo de Mo.

Como resultado de la interacción entre un átomo de Mo(7S) y un fragmento $M'H_2(^3B_1)$ se obtendrá un complejo $MoM'H_2$ en un estado electrónico 5B_1 . Si el fragmento está en un estado electrónico 1A_1 se obtendrá el complejo $MoM'H_2$ en un estado 7A_1 . Según el esquema anterior de enlace, es de esperar que el estado 5B_1 sea el estado electrónico de menor energía, al menos a distancias Mo-M' en las que exista suficiente interacción entre los fragmentos.

3.1 Detalles computacionales

La descripción de los electrones del core de los átomos pesados se ha realizado utilizando la aproximación del pseudopotencial ico. Para los elementos C, Si y Sn se han empleado los pseudopotenciales desarrollados por Barthelat y col.² En el caso del Ge, experiencia previa³ ha puesto de manifiesto que la descripción de este átomo mediante los pseudopotenciales antes mencionados y la base asociada conduce a un átomo excesivamente electronegativo. Por este motivo, para los electrones del core de este átomo se ha preferido utilizar el pseudopotencial desarrollado por Hay y col.⁴ También se han empleado los pseudopotenciales propuestos por Hay y col. para el átomo de Mo.⁵

La base atómica utilizada para los electrones de valencia ha sido de calidad doble- ζ sobre todos los átomos. Para los átomos de C, Si y Sn se han empleado la base propuesta por Barthelat y col. con un

esquema de contracción (4,4)/[3,1/3,1]. Para los átomos de Mo y Ge se han empleado la base desarrollada por Hay y col. según un esquema de contracción (3,3,4)/[2,1/2,1/3,1] y (3,3)/[2,1/2,1] respectivamente. Sobre los elementos del grupo 14 se ha añadido un juego de orbitales de polarización, de exponentes: C, 0.6; Si, 0.45; Ge, 0.25; Sn, 0.20. Para los átomos de H se han empleado la contracción [3,1] propuesta por Dunning⁶ a partir del juego de cuatro primitivas de Huzinaga. Los parámetros de los pseudopotenciales y las bases atómicas utilizadas se encuentran recogidas en el apéndice III de esta memoria.

La correlación electrónica ha sido incorporada a la función de onda mediante la metodología CAS SCF. Se ha utilizado un espacio activo compuesto por el orbital 5s y los cinco orbitales 4d del átomo de Mo y los orbitales p_{σ} y p_{π} del átomo M'. Sobre estos ocho orbitales se han distribuido los seis electrones del átomo de molibdeno y los dos electrones libres del átomo M'. De esta forma se llega a un espacio activo de 180 configuraciones para los estados 5B_1 y de 21 configuraciones para los estados 7A_1 .

Las geometrías moleculares han sido optimizadas mediante métodos que hacen uso del gradiente analítico de la energía. Sólo se han impuesto las restricciones de conservación del grupo puntual de simetría C_{2v} . Los puntos estacionarios obtenidos han sido caracterizados calculando la matriz de derivadas segundas en coordenadas internas (matriz de constantes de fuerza) y examinando el número de valores propios negativos de esta matriz.

3.2 Resultados y discusión

La geometría de los complejos $\text{MoM}'\text{H}_2$ ha sido optimizada a nivel CAS SCF en su estado electrónico fundamental $^5\text{B}_1$. Los parámetros geométricos de equilibrio, definidos en la figura 1, se encuentran recogidos en la tabla 1.

La distancia Mo-C calculada (1.9703 Å) es algo mayor que la calculada por Spangler y col.⁷ para el complejo NiCH_2 (1.743 Å) a nivel SCF, lo cual es lógico dado que el radio atómico del Mo es también algo mayor que el del Ni. No se poseen otros resultados que permitan comparar los valores obtenidos para las distancias Mo-M'. Las distancias Mo-Si (2.6160 Å), Mo-Ge (2.7136 Å) y Mo-Sn (2.8010 Å) son substancialmente mayores que la distancia Mo-C, lo que es consecuencia, por un lado, del mayor radio atómico de los elementos más pesados del grupo 14 y, por otra, de una menor interacción Mo-M'. Si comparamos las diferencias $(R_{\text{Mo-M}'} - R_{\text{Mo-C}})$ con las diferencias $(r_{\text{M}'-\text{H}} - r_{\text{C-H}})$, podemos observar que las distancias Mo-M' aumentan 0.2-0.3 Å más de lo que lo hacen las distancias M'-H. Este hecho es indicativo, como se ha señalado anteriormente, de una menor interacción entre el molibdeno y los elementos más pesados del grupo 14 (Si, Ge y Sn) que entre el molibdeno y el carbono.

Observando los valores calculados para los ángulos de enlace $\alpha_{\text{HM}'\text{H}}$ podemos dar una explicación a este hecho. El ángulo de enlace α_{HCH} (114.39°) es bastante más abierto que el α_{HSiH} (107.18°), α_{HGeH} (106.64°) o α_{HSnH} (105.34°), indicando una diferencia importante en la hibridación s-p del átomo M'.

El valor del ángulo de enlace α_{HCH} muestra que los enlace C-H

tienen una contribución importante del orbital s del carbono, lo que permite razonar que el orbital σ que interviene en el enlace Mo-C tendrá una contribución importante del orbital p del átomo de C. Prácticamente, tenemos una situación de hibridación sp^2 en el átomo de C, con un orbital $\sigma(\text{CH}_2)$ muy direccional, lo que permitirá un solapamiento efectivo muy eficiente con el orbital $\sigma(\text{Mo})$.

En los complejos MoSiH_2 , MoGeH_2 y MoSnH_2 , el ángulo de enlace $\alpha_{\text{HM}'\text{H}}$ más cerrado indica una mayor participación de los orbitales p en el enlace $\text{M}'\text{-H}$ y, por tanto, una mayor contribución s al orbital $\sigma(\text{M}')$. Estos orbitales tendrán un carácter menos direccional, además de ser intrínsecamente más difusos que en el caso del CH_2 , por lo que el solapamiento con el orbital $\sigma(\text{Mo})$ será menor y el enlace $\sigma_{\text{Mo-M}'}$ resultante será, consecuentemente, más débil.

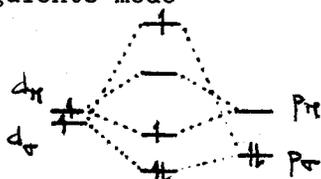
Existe otro hecho que contribuye a la diferente estabilidad del enlace Mo-C frente a los enlaces Mo-Si, Mo-Ge y Mo-Sn. Mientras que el Mo interacciona, en el primer caso, con un metileno en su estado fundamental, en los demás es necesario excitar el fragmento $\text{M}'\text{H}_2$ para poder formar el enlace con el átomo de Mo, lo que también contribuye a la menor estabilidad de estos enlaces.

En las figuras 2-5 se representan las curvas de energía potencial para la disociación del complejo $\text{MoM}'\text{H}_2$ en sus estados ${}^5\text{B}_1$ y ${}^7\text{A}_1$. Como ya se ha dicho, el primero de ellos corresponde a la interacción del átomo de Mo con un fragmento $\text{M}'\text{H}_2$ en estado electrónico triplete y el segundo a la interacción con un fragmento $\text{M}'\text{H}_2$ en estado singlete. En todos los casos la geometría del fragmento se ha mantenido congelada y corresponde a la geometría de equilibrio de los complejos

$M'H_2$ en el estado 5B_1 .

La curva del estado electrónico 5B_1 muestra que la interacción de los fragmentos $Mo({}^7S)$ y $M'H_2({}^3B_1)$ da lugar, en todos los casos, a la formación de un complejo estable, no observándose barrera alguna para la formación de este complejo.

En lo que se refiere a los estados 7A_1 , el diagrama de interacción de orbitales para la formación de los enlaces σ y π puede esquematizarse del siguiente modo



Como puede observarse en las figuras 2-5 en ningún caso existe un mínimo en la sección de la superficie de energía potencial estudiada, por lo que cabe deducir que la interacción neta no es enlazante.

A partir de las energías del mínimo y del límite de disociación $Mo({}^7S) + M'H_2({}^3B_1)$ se pueden calcular las energías de formación del enlace doble $Mo=M'H_2$. La energía de enlace $Mo=C$ calculada es de $43.6 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, siendo en los demás casos sensiblemente inferiores y similares entre sí: $Mo=Si$, $30.8 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, $Mo=Ge$, $29.0 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ y $Mo=Sn$, $27.8 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. Volvemos a encontrar la diferente estabilidad del enlace $Mo-C$ con respecto a los enlaces $Mo-Si$, $Mo-Ge$ y $Mo-Sn$.

Para establecer la naturaleza de los puntos estacionarios encontrados en el estado electrónico 5B_1 de los complejos $MoM'H_2$ se ha realizado el análisis vibracional de estas estructuras. En todos los casos, los puntos estacionarios encontrados corresponden a mínimos en la

hipersuperficie de energía potencial. Las frecuencias de vibración calculadas y el análisis de los modos de normales asociados en términos de las coordenadas internas de simetría (tabla 2), se encuentran en la tabla 3. Si bien no existen datos experimentales de frecuencias de vibración en el IR para estos complejos, sí se conocen las frecuencias de vibración en el IR de complejos MCH_2 ($M = Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu$ y Zn) aislados en matriz de Ar.⁸ Estos resultados experimentales pueden servir de punto de referencia para los resultados teóricos obtenidos para el $MoCH_2$.

La frecuencia de vibración asociada a la tensión Mo-C (533.2 cm^{-1}) es muy similar a la obtenida experimentalmente para el complejo $CrCH_2$ (567.2 cm^{-1}), indicando la existencia de un enlace de características similares. Las frecuencias de vibración de los dos modos de tensión C-H ($\nu_{CH}^{as} = 3283.9 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{CH}^s = 3207.8 \text{ cm}^{-1}$) son algo superiores a las obtenidas para el $CrCH_2$ ($\nu_{CH}^{as} = 2966.7 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{CH}^s = 2907.4 \text{ cm}^{-1}$) aunque concuerdan razonablemente bien con estos valores. Igualmente ocurre con la frecuencia asociada al modo de flexión asimétrica del CH_2 , para el que se calcula, en el complejo $MoCH_2$, una frecuencia de 531.8 cm^{-1} , siendo la experimental en $CrCH_2$ de 450.3 cm^{-1} . El espectro IR calculado parece, por tanto, esencialmente correcto.

La comparación de las frecuencias de vibración asociadas al modo de tensión Mo-M' vuelve a incidir sobre el diferente carácter del enlace Mo=C, mucho más fuerte, en comparación con el resto. Las frecuencias de vibración calculadas para la tensión del enlace Mo-Si (252.5 cm^{-1}) es algo menos de la mitad de la calculada para la tensión Mo-C. Aunque parte de esta reducción se debe al aumento de masa del

átomo de Si en relación al de C, esta diferencia tan importante se debe fundamentalmente a un enlace Mo-Si mucho más débil. Para los modos de tensión Mo-Ge y Mo-Sn las frecuencias asociadas son algo menores ($\nu_{\text{MoGe}} = 183.9 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{MoSn}} = 156.7 \text{ cm}^{-1}$), pero las diferencias se deben en estos casos principalmente al aumento de masa del átomo M'.

En resumen, podemos concluir que la interacción molibdeno-M' (M' = C, Si, Ge y Sn) que se establece en los compuestos de tipo MoM'H₂ corresponde a un enlace doble que se puede clasificar como de tipo Schrock. Dicho enlace se forma a partir del metal de transición en su estado electrónico fundamental ⁷S y del triplete más bajo del grupo M'H₂, siendo éste el estado fundamental en el caso del grupo CH₂ o el primer estado excitado en los casos de SiH₂, GeH₂ y SnH₂.

Los estados electrónicos ⁷A₁ resultantes de la interacción entre el metal de transición y los grupos M'H₂ en su estado electrónico ¹A₁ son disociativos en todos los casos.

Por otra parte el enlace Mo=C es esencialmente diferente respecto de los enlaces Mo=Si, Mo=Ge y Mo=Sn. El primero aparece como un enlace mucho más fuerte y da lugar a un complejo Mo=CH₂ bastante más estable. Ello es consecuencia, por una parte, de un cambio en la hibridación s-p del elemento M', que conduce a un orbital $\sigma_{\text{M}'}$ (M' = Si, Ge, Sn) con mayor participación s y, por tanto, menos direccional. Por otra parte, también interviene en la menor estabilidad de los complejos Mo=M'H₂ la inestabilización del estado triplete de los fragmentos SiH₂, GeH₂ y SnH₂.

Bibliografía

- ¹ Moore, C.E. en *Atomic Energy Levels* Nat. Bur. Stand. Circ. No. 467 (US. GPO, Washington DC, 1949)
- ² Durand, Ph.; Barthelat, J.C. *Theoret. Chim. Acta* **1975**, *38*, 283.
Barthelat, J.C.; Durand, Ph.; Serafini, A. *Mol. Phys.* **1977**, *33*, 159.
Barthelat, J.C.; Pelissier, M.; Durand, Ph. *Phys. Rev. A* **1981**, *21*, 1773.
- ³ Fernández Sanz, J.; Dargelos, A. *J. Comput. Chem.* **1990**, *11*, 1017.
- ⁴ Wadt, W.R.; Hay, P. J. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 284.
- ⁵ Hay, P. J.; Wadt, W.R. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 270.
- ⁶ Dunning, T.H.; Hay, T.H. en *Modern Theoretical Chemistry*, vol 2 (Plenum Press, New York, 1976)
- ⁷ Spangler, D.; Wendoloski, J. J.; Dupuis, M.; Chen, M. M. L.; Schaefer, H. F., III *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 3985.
- ⁸ Hauge, R. H.; Margrave, J. L.; Kafafi, Z. H. en *Chemistry and Physics of Matrix-Isolated Species* (L. Andrews y M. Moskovits, eds. Elsevier, 1989).

Tabla 1: Geometrías de equilibrio determinadas a nivel CAS SCF para los complejos $\text{Mo}=\text{M}'\text{H}_2$ ($\text{M}' = \text{C}, \text{Si}, \text{Ge}$ y Sn) en su estado electrónico fundamental ($^5\text{B}_1$).

	$\text{Mo}=\text{CH}_2$	$\text{Mo}=\text{SiH}_2$	$\text{Mo}=\text{GeH}_2$	$\text{Mo}=\text{SnH}_2$
$r_{\text{Mo-M}'}$ /Å	1.9703	2.6160	2.7136	2.8010
$r_{\text{M}'-H}$ /Å	1.0892	1.4873	1.5790	1.7438
$\alpha_{\text{HM}'H}$ /grados	114.39	107.18	106.64	105.34

Tabla 2: Coordenadas internas de simetría utilizadas en el análisis del espectro IR de los compuestos $\text{Mo}=\text{M}'\text{H}_2$ ($\text{M}' = \text{C}, \text{Si}, \text{Ge}$ y Sn).

A_1	$S_1 = R$	tensión Mo-M'
	$S_2 = (r_1 + r_2) / 2^{1/2}$	tensión simétrica M'-H
	$S_3 = (\beta_1 + \beta_2) / 2^{1/2}$	flexión simétrica M'H ₂
B_1	$S_4 = (r_1 - r_2) / 2^{1/2}$	tensión asimétrica M'-H
	$S_5 = (\beta_1 - \beta_2) / 2^{1/2}$	flexión asimétrica M'H ₂
B_2	$S_6 = \delta$	flexión Mo

Tabla 3: Frecuencias armónicas de vibración (cm^{-1}) calculadas a nivel CAS SCF para los complejos $\text{Mo}=\text{M}'\text{H}_2$ ($\text{M}' = \text{C}, \text{Si}, \text{Ge}$ y Sn).

		MoCH_2	MoSiH_2	MoGeH_2	MoSnH_2
A_1	$\nu_{\text{MoM}'}$	533.2	252.5	183.9	156.7
	$\nu_{\text{M}'\text{H}}^{\text{S}}$	3207.8	2281.2	2145.8	2013.4
	$\delta_{\text{M}'\text{H}_2}^{\text{S}}$	1462.4	989.1	941.4	801.4
B_1	$\nu_{\text{M}'\text{H}}^{\text{AS}}$	3283.9	2289.2	2138.9	2007.3
	$\delta_{\text{M}'\text{H}_2}^{\text{AS}}$	531.8	335.5	301.3	257.4
B_2	δ_{Mo}	759.4	391.3	337.1	294.7

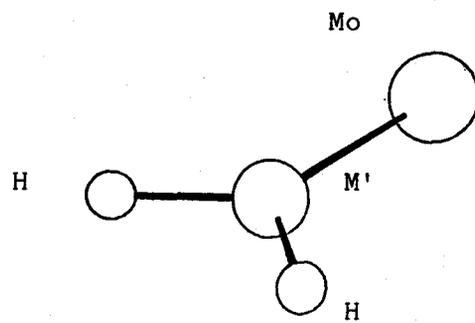


Figura 1: Estructura geométrica de los complejos MoM'H₂.

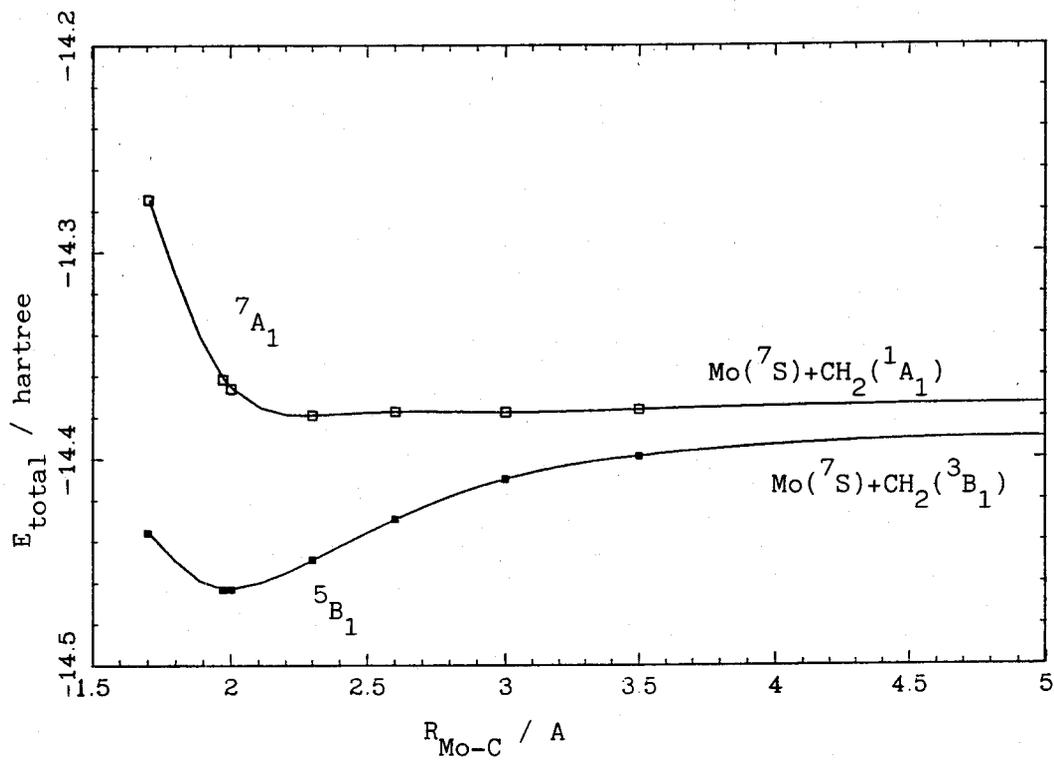


Figura 2: Superficie de energía potencial para la disociación del complejo MoCH₂.

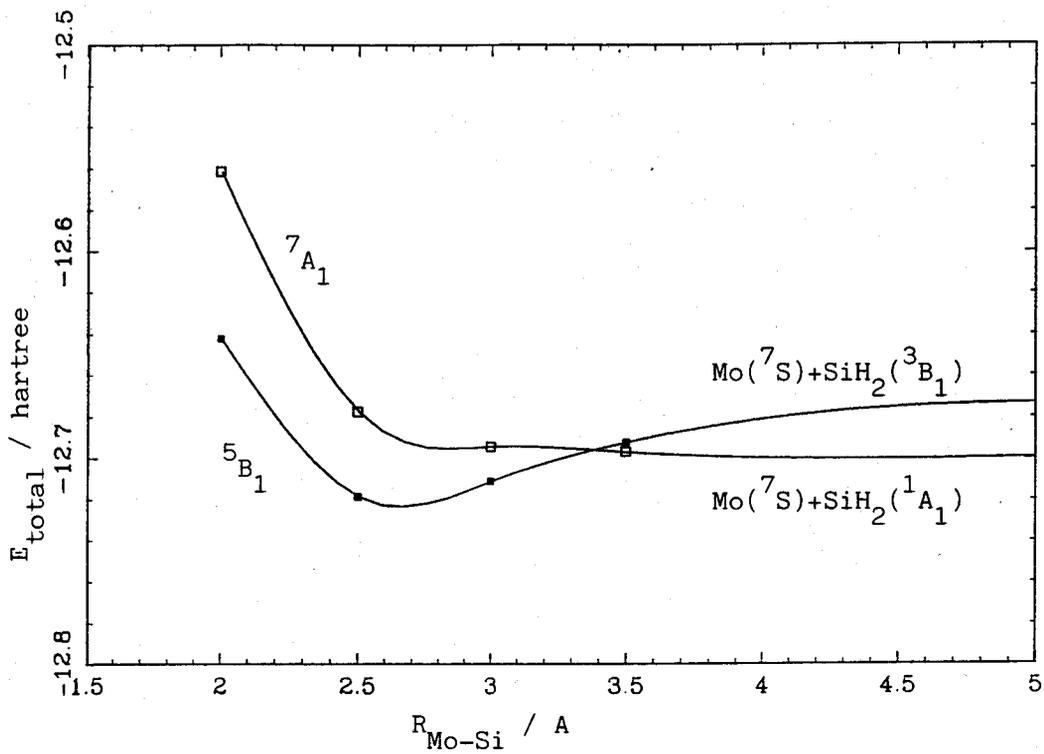


Figura 3: Superficie de energía potencial para la disociación del complejo MoSiH_2 .

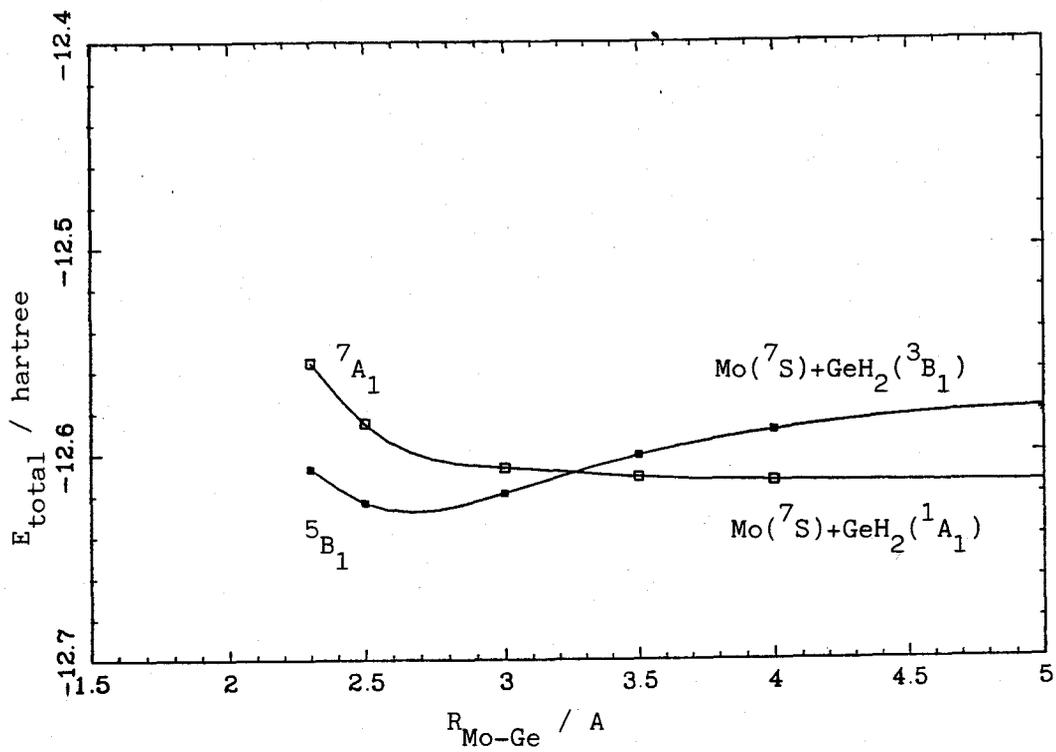


Figura 4: Superficie de energía potencial para la disociación del complejo MoGeH₂.

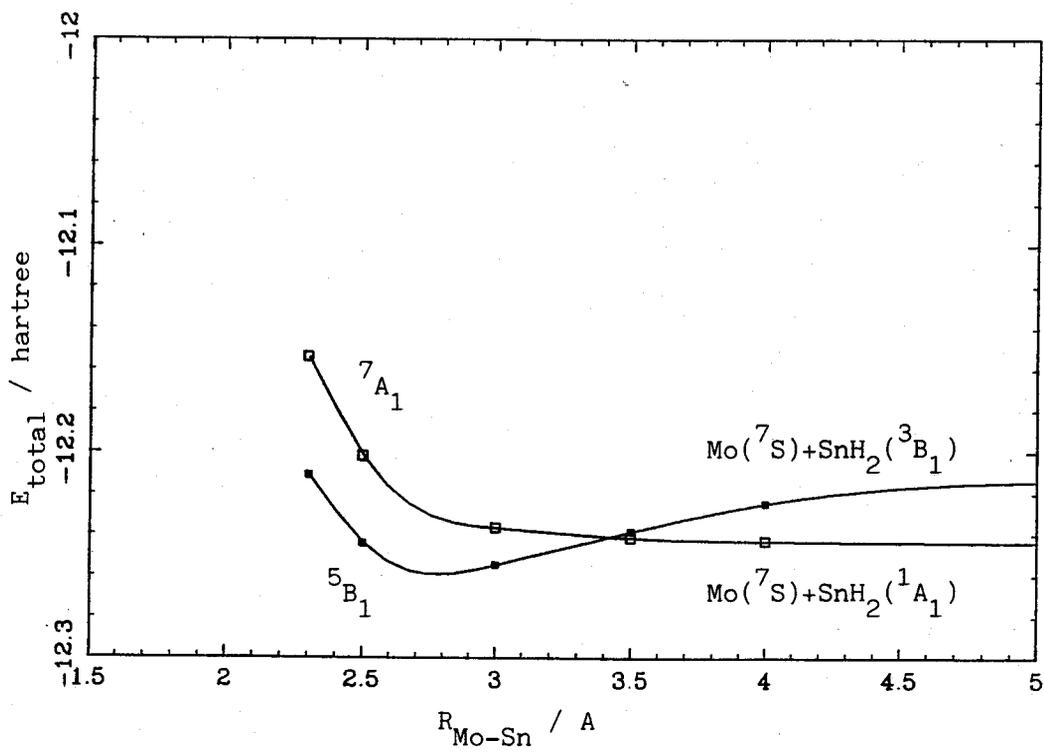


Figura 5: Superficie de energía potencial para la disociación del complejo MoSnH₂.

4 El enlace Mo-M' en los complejos $(CO)_5 MoM'H_2$

Una vez que se ha estudiado el enlace entre un átomo de molibdeno y los ligandos $M'H_2$, se puede pasar a un modelo algo más simple. Como se expone en la introducción, los carbenos de metales de transición más simples son aquellos en los que, aparte del fragmento carbeno, el metal de transición sólo posee grupos CO como ligandos.

En las páginas siguientes de esta memoria se presenta un estudio detallado de las estructuras de las moléculas $(CO)_n MoM'H_2$ en las que $M' = C, Si, Ge$ y Sn en su conformación alternativa. Este es el primer estudio teórico que se realiza sobre ilenos en los que el metal de transición está coordinado a $Si(II), Ge(II)$ y $Sn(II)$. Se utiliza una base suficientemente amplia tanto en el metal como en el fragmento $M'H_2$ y el nivel de tratamiento de la correlación electrónica no dinámica es también muy preciso. Después de una sección de desarrollo de cálculo procederemos a examinar los resultados obtenidos. Se discutirán las geometrías de equilibrio calculadas, los efectos que tienen en la introducción de la correlación electrónica en la capa de valencia en la estructura electrónica de estos compuestos y en particular sobre el enlace molibdeno-M'. Se estudiará también la estabilidad del enlace $Mo=M'$, barreras de rotación alrededor y constantes de fuerza asociadas a la tensión del mismo.

4.1 Detalles computacionales

Al igual que en los complejos $MoM'H_2$ se ha empleado

Las distancias $\text{Mo}-(\text{CO})_{\text{eq}}$ son muy similares en todos los casos ($\approx 2.11 \text{ \AA}$), no siendo afectadas por la naturaleza del grupo $\text{M}'\text{H}_2$. Las distancias $\text{Mo}-(\text{CO})_{\text{ax}}$ varían entre 2.1987 \AA en el $s-(\text{CO})_5\text{Mo}=\text{CH}_2$ y 2.1001 \AA en el $s-(\text{CO})_5\text{Mo}=\text{SnH}_2$, descendiendo conforme aumenta en número atómico del metal M' . El cambio en esta distancia de enlace es más significativo cuando pasamos del compuesto 1 al 2 (2.1987 \AA a 2.1204 \AA); posteriormente, de 2 a 4 la reducción es menor (2.1001 \AA en 4). Además, mientras que para las estructuras 2-4 las distancias $\text{Mo}-(\text{CO})_{\text{ax}}$ son aproximadamente iguales a las distancias $\text{Mo}-(\text{CO})_{\text{eq}}$, en el compuesto 1 la distancia $\text{Mo}-(\text{CO})_{\text{ax}}$ es substancialmente mayor que la distancia $\text{Mo}-(\text{CO})_{\text{eq}}$. Estas variaciones son indicativas de una mayor relación π -aceptor/ σ -donador para el ligando CH_2 que para los ligandos SiH_2 , GeH_2 y SnH_2 . La mayor distancia $\text{Mo}-(\text{CO})_{\text{ax}}$ en el compuesto 1 indica también que el CH_2 se muestra mejor aceptor π que el ligando CO , ya que ambos (CH_2 y $(\text{CO})_{\text{ax}}$) compiten por el par de electrones, formalmente no enlazante, del orbital d_{π} . Por el mismo razonamiento se puede concluir que el ligando SiH_2 es algo mejor aceptor π que el ligando CO , ya que en el compuesto 2 la distancia $\text{Mo}-(\text{CO})_{\text{ax}}$ es ligeramente superior (0.005 \AA) que la distancia $\text{Mo}-(\text{CO})_{\text{eq}}$. Los ligandos GeH_2 y SnH_2 muestran capacidades aceptoras π algo inferiores a las del CO , siendo las distancias $\text{Mo}-(\text{CO})_{\text{ax}}$ algo inferiores a las $\text{Mo}-(\text{CO})_{\text{eq}}$ en los compuestos 3 (0.013 \AA) y 4 (0.010 \AA).

Las distancias C-O son, en todos los casos, muy similares entre sí ($1.228-1.232 \text{ \AA}$) con variaciones poco significativas en los diferentes compuestos de la serie.

Los ángulos $\text{M}'-\text{Mo}-\text{C}_{\text{eq}}$ son todos ligeramente menores que 90° ,

lo que hace que los ligandos CO_{eq} estén desplazados hacia el ligando $\text{M}'\text{H}_2$. Este desplazamiento, observado experimentalmente³ y conocido como "efecto sombrilla" ha sido atribuido a un efecto de empaquetamiento en estado sólido. Sin embargo, los resultados obtenidos en este cálculo indican la existencia de una interacción electrónica entre los grupos CO ecuatoriales y el metal M' , que da lugar al observado desplazamiento de los ligandos CO.

Los ángulos $\text{HM}'\text{H}$ varían entre 107° en el compuesto 1 y 98.7° en el 4, mostrando un descenso gradual a lo largo del grupo. Esta variación puede relacionarse con una menor participación del orbital s del átomo M' en la formación del enlace $\text{M}'\text{-H}$, teniendo, en contrapartida, una mayor contribución al enlace $\text{Mo-M}'$. Los valores calculados para este ángulo de enlace son muy similares a los determinados experimentalmente en carbonilos de metales de transición con ligandos divalentes de C ($108\text{-}114^\circ$), Ge ($100.20\text{-}99.43^\circ$) y Sn (98.74°).⁴ No existen datos experimentales para compuestos divalentes de silicio.

Existe un gran número de carbenos estables de los metales del grupo 6 (Cr, Mo y W). A partir de los datos conocidos de distancias de enlace en carbenos de estos elementos es posible estimar una distancia típica de enlace de 2.06 Å para el enlace Mo=C .⁵ Si bien no se dispone de datos experimentales sobre las distancias de enlace Mo=Ge , si se poseen datos de rayos-X de compuestos con enlaces Cr=Ge (2.367 Å) y W=Ge (2.632 Å).⁴ A partir de ellos se puede estimar una distancia de enlace doble Mo=Ge de aproximadamente 2.5 Å. El uso de una distancia promedio para el enlace Mo=Ge parece bastante justificado, ya que en los carbenos

de los metales del grupo 6 se han encontrado distancias de enlace similares para Cr=C, Mo=C y W=C.⁴ Igualmente, tan sólo se conocen las distancias de enlace doble Cr=Sn (2.562 Å) y W=Sn (2.702 Å),⁴ que permiten estimar una distancia de 2.63 Å para el enlace doble Mo=Sn. Esta estimación concuerda con los valores determinados para el enlace simple Mo-Sn (2.66-2.89 Å),³ algo superiores en promedio.

Las distancias de enlace Mo=M' calculadas a nivel SCF son, con excepción de la distancia Mo=C, ligeramente mayores que las estimadas a partir de los datos experimentales. El hecho de que la distancia Mo=C sea menor que el promedio experimental se explica porque este último se ha obtenido a partir de complejos en los que el carbeno posee sustituyentes dadores π , por lo que el sistema π del carbeno se extiende más hacia estos sustituyentes que hacia el átomo de Mo, y el enlace π_{MoC} es más débil. Las distancias calculadas varían entre 2.0202 Å para el enlace Mo=C y 2.6515 Å para el enlace Mo=Sn.

La introducción de la correlación electrónica reduce las distancias de equilibrio calculadas a valores que concuerdan razonablemente bien con los datos experimentales: 1.9855 Å para el enlace Mo=C, 2.4643 Å para en Mo=Si, 2.5305 Å para el enlace Mo=Ge y 2.6255 Å para el Mo=Sn. Esta reducción en las distancias de equilibrio por efecto de la correlación no dinámica ha sido observada en otras ocasiones⁶ y puede comprenderse analizando la función de onda CAS SCF y la redistribución electrónica que introduce en el sistema. Para ello puede comenzarse por examinar la tabla 2, en la que se han recogido las configuraciones más importantes en las funciones CAS SCF de los compuestos 1-4 y sus coeficientes.

Si bien en todos los casos el determinante SCF muestra una participación muy importante, puede observarse que en el compuesto 1 su coeficiente es algo menor que en el resto (0.952-0.956). En la estructura 1 las principales contribuciones corresponden a la correlación interna en la capa d y a la correlación intra-enlace π_{MoC} . La configuración asociada a esta última contribución, $(\pi)^0(\pi^*)^2$, es la más importante, apareciendo con un coeficiente de 0.173 en la función de onda CAS SCF.

El efecto de esta configuración es una disminución de la contribución de la componente iónica en la descripción del enlace π_{MoC} . Dado que el orbital π_{MoC}^* tiene una mayor contribución $p_{\pi}(\text{C})$ frente a $d_{\pi}(\text{Mo})$, la participación de esta configuración conduce a una mayor retrodonación del orbital $d_{\pi}(\text{Mo})$ al orbital $p_{\pi}(\text{C})$, dando lugar a un enlace π_{MoC} más fuerte y, por tanto, más corto.

En las estructuras 2-4 la importancia de la correlación en la capa d es similar a la observada en la estructura 1. Por su parte, la correlación intra-enlace $\pi_{\text{MoM}'}$ pierde importancia, apareciendo la doble excitación $(\pi_{\text{MoM}'})^0(\pi_{\text{MoM}'}^*)^2$ con un coeficiente en torno a 0.095.

Algo más de detalle en la interpretación de las diferencias en las distribuciones electrónicas de los compuestos 1-4 puede obtenerse mediante el examen de las poblaciones de Mulliken expuestas en la tabla 3. Debe destacarse que, si bien los valores absolutos de las poblaciones de Mulliken son de significado cuestionable,⁷ el uso de un conjunto de funciones de base similar hace que las comparaciones entre estructuras parecidas (como los compuestos 1-4) si sean significativas.

Según el esquema esbozado en la introducción para el enlace en

compuestos tipo Fischer, el enlace σ se forma por donación, por parte del ligando $M'H_2$ del par de electrones libres sobre un orbital sd_σ vacante del centro metálico. El enlace π , por su parte, se forma por donación por parte de un orbital d de la simetría adecuada, sobre el orbital p_π vacante del ligando $M'H_2$. En mayor o menor medida, ambos enlaces están polarizados, el σ hacia el ligando $M'H_2$ y el π hacia el centro metálico.

Este esquema concuerda completamente con las poblaciones de Mulliken calculadas para los compuestos 1-4, aunque existen variaciones significativas entre los diferentes sistemas.

La población del orbital d_π del átomo de Mo muestra un claro aumento a lo largo de la serie, paralelo con el descenso observado en la población calculada para el orbital p_π del átomo M' . Así, mientras que la extensión espacial de los orbitales $d_\pi(Mo)$ y $p_\pi(C)$ es muy similar, permitiendo la formación de un enlace π relativamente fuerte, la mayor extensión de los orbitales p en los átomos de Si, Ge y Sn conduce a un menor solapamiento efectivo entre ambos orbitales y, por tanto, a un enlace π más débil. Esta menor donación $d_\pi(Mo) \rightarrow p_\pi(M')$ explica el que en los compuestos $L_n M-M'XY$ ($M'=Ge, Sn$) el ligando $M'XY$ aún conserve carácter de ácido de Lewis y pueda, fácilmente, actuar como tal coordinando bases neutras para formar compuestos del tipo $L_n M-M'XY \leftarrow B$.⁴

La evolución de las poblaciones de los orbitales involucrados en el enlace $\sigma_{MoM'}$ es más difícil de racionalizar. Si bien se observan fluctuaciones en los valores absolutos de las poblaciones individuales de los orbitales que participan en este enlace, tomados en conjunto las poblaciones σ sobre los átomos de Mo y M' son muy similares en toda la

serie. Si extendemos a la población calculada para los orbitales s y p_{σ} del átomo M' , puede observarse que, mientras éste último reduce su población (lo que podría hacer pensar en una mayor donación $\sigma M' \rightarrow Mo$), la población del orbital s aumenta. Ello es consecuencia de que, tal como se explicó al discutir los ángulos de enlace $HM'H$, existe un cambio de hibridación en el átomo M' , siendo cada vez mayor la participación de los orbitales p en los enlaces $M'-H$ y la del orbital s en el enlace $\sigma_{MoM'}$. Por tanto, aunque en conjunto la población de Mulliken $s+p_{\sigma}$ es casi la misma en las cuatro estructuras, la mayor participación del orbital s , menos direccional, hace que el carácter de base de Lewis del ligando $M'H_2$ frente al fragmento $Mo(CO)_5$ se vea reducido en los términos más pesados de la serie.

Otro punto interesante a destacar es que, si bien formalmente podemos considerar que la configuración del átomo de molibdeno es d^5 , la participación de los orbitales s y p_{σ} de este átomo en el enlace con el ligando $M'H_2$ no es despreciable, como puede deducirse al comparar las poblaciones de Mulliken calculadas para el orbital d_{σ} .

Como se ha discutido anteriormente, la introducción de los efectos de la correlación electrónica conduce a un enlace más fuerte, con menor participación de las componentes iónicas en los enlaces $\sigma_{MoM'}$ y $\pi_{MoM'}$. Es en la estructura 1 donde estos efectos son más importantes. En el sistema $\sigma_{MoM'}$ se produce una mayor donación de carga $C \rightarrow Mo$. Los orbitales σ del átomo de C (s, p_{σ}) pierden $0.12 e^-$ en la descripción CAS SCF respecto del resultado RHF, mientras que los orbitales σ del átomo de Mo ($s, p_{\sigma}, d_{\sigma}$) ganan $0.09 e^-$, un 72% de lo perdido por el sistema σ del C metilénico.

En el sistema π el cambio en la distribución electrónica es aún más importante, lo cual es lógico dado el alto coeficiente de la configuración $(\pi_{\text{MoM}'}^0)^0(\pi_{\text{MoM}'}^*)^2$ en la función CAS SCF (0.173). El orbital p_{π} del átomo de C gana $0.214 e^-$ en el análisis de población de la función CAS SCF mientras que el orbital d_{π} del átomo de Mo pierde $0.106 e^-$. El efecto sobre la población del orbital d_{π} es menor, al producirse una compensación por transferencia de carga desde los grupos CO. En conjunto se obtiene una descripción más fuerte del enlace Mo=C, tal como lo demuestra el acortamiento de 0.035 \AA observado en la distancia de equilibrio Mo-C.

En el resto de sistemas el efecto de la correlación no dinámica, si bien es cualitativamente similar, presenta diferencias cuantitativas importantes. La mayor extensión espacial de los orbitales de valencia de los ligandos SiH_2 , GeH_2 y SnH_2 hace que los efectos de la correlación no dinámica no sean, en estos casos, de la magnitud de, los inducidos en el caso del compuesto 1. Si bien se sigue produciendo un aumento en la donación $\sigma M' \rightarrow \text{Mo}$, éste es mucho menor. Tampoco el sistema π se ve especialmente afectado, aunque en todos los casos se observa un aumento en la población del orbital p_{π} del metal M' .

La diferente influencia que la introducción de la correlación no dinámica posee en la estructura 1 frente a las estructuras 2-4 puede explicarse atendiendo a la naturaleza de los fragmentos $M'H_2$. Los fragmentos SiH_2 , GeH_2 y SnH_2 son singuletes en su estado fundamental, al igual que el fragmento $\text{Mo}(\text{CO})_5$. Por tanto, en las estructuras 2-4, el modelo de complejo Fischer (enlace dativos σ y π) funcionará bien, pudiendo describirse el enlace doble $\text{Mo}=\text{M}'$ mediante la interacción de

dos fragmentos en estado singlete, para los que la aproximación RHF será esencialmente correcta. El fragmento CH_2 (metileno) sin embargo, es un triplete en su estado fundamental. Por tanto, en la estructura 1 es necesario excitar uno de los fragmentos, por lo que la aproximación RHF funcionará peor.

En las figuras 2-5 se exponen las curvas de energía potencial a nivel CAS SCF correspondientes a la disociación del enlace Mo-M'. En todos los casos, las geometrías de los fragmentos $\text{Mo}(\text{CO})_5$ y $\text{M}'\text{H}_2$ se han mantenido constantes e iguales a las determinadas a nivel SCF para las estructuras 1-4. A partir de los datos consignados en estas figuras se han determinado las energías de disociación del enlace Mo=M' y constantes de fuerza que aparecen en la tabla 4. También aparecen en esta tabla las energías totales (RHF y CAS SCF) y energías de correlación en las geometrías de equilibrio y las barreras de rotación alrededor del enlace Mo-M'.

La rotación alrededor del enlace Mo=M' es esencialmente libre, algo inesperado si se piensa en la naturaleza de los dobles enlaces en moléculas orgánicas (la barrera rotacional en etileno es de $65 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$). Las barreras de rotación calculadas son menores que las existentes alrededor de enlace simples C-C ($2.9 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ en etano). Spangler y col.⁸ han calculado a nivel *ab initio*-RHF la barrera de rotación en $(\text{OC})_3\text{Ni}=\text{CH}_2$, obteniendo un valor ($0.16 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) del mismo orden de magnitud que los calculados en nuestro caso para los compuestos $(\text{OC})_5\text{Mo}=\text{M}'\text{H}_2$ ($0.75\text{-}0.12 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ a nivel CAS SCF). Esta pequeña barrera de rotación es general para los compuestos tipo Fischer⁹ y se explica porque para cualquier valor del ángulo de rotación existe una

combinación de orbitales d del metal que permite la formación del enlace π_{MoM} . Las pequeñas barreras encontradas se deben a interacciones entre los enlaces M'-H y los carbonilos ecuatoriales.

Las energías de disociación del enlace Mo=M' muestran una diferencia substancial entre la estabilidad del enlace Mo=C (76.53 kcal·mol⁻¹) y los enlaces Mo=Si (47.22 kcal·mol⁻¹), Mo=Ge (40.64 kcal·mol⁻¹) y Mo=Sn (40.83 kcal·mol⁻¹). Aunque las energías de disociación calculadas son menores que, por ej., la energía de disociación del doble enlace C=C en etileno (120 kcal·mol⁻¹), los enlaces Mo=M' y, particularmente el Mo=C parecen ser enlaces relativamente fuertes. El enlace Mo=C es, según estos resultados, mucho más fuerte que el enlace Si=Si (53.7 kcal·mol⁻¹ en SiH₂¹⁰) siendo los enlaces Mo=Si, Mo=Ge y Mo=Sn bastante más débiles.

El examen de las constantes de fuerza armónicas calculadas numéricamente a nivel CAS SCF conduce a conclusiones similares. La constante de fuerza asociada a la tensión del enlace Mo=C ($\nu_{\text{Mo=C}} = 3.234$ mdyn·Å⁻¹) muestra un enlace relativamente fuerte, siendo bastante más pequeñas las constantes de fuerza asociadas a las tensiones de los enlaces Mo=Si ($\nu_{\text{Mo=Si}} = 1.270$ mdyn·Å⁻¹), Mo=Ge ($\nu_{\text{Mo=Ge}} = 1.132$ mdyn·Å⁻¹) y Mo=Sn ($\nu_{\text{Mo=Sn}} = 0.898$ mdyn·Å⁻¹).

Podemos concluir que tanto por la energía de formación del enlace Mo=C, como por la constante de fuerza asociada a la tensión de este enlace, el compuesto (OC)₅Mo=CH₂ debe ser suficientemente estable como para ser aislado. De hecho, se ha encontrado experimentalmente que algunos carbenos de metales de transición muestran considerable estabilidad y, en particular, los carbenos de los metales del grupo 6

(Cr, Mo y W) son purificados habitualmente por sublimación.¹¹

Los derivados de Si, Ge y Sn son, según estos resultados, menos estables, y la posibilidad de aislarlos parece algo más remota. El hecho de que sean más fáciles de sintetizar los derivados en los que el metal M' coordina una base de Lewis (compuestos $(OC)_n M=M'XY \leftarrow B$) o cuando uno de los sustituyentes X, Y puede aportar densidad electrónica adicional sobre el metal M' es indicativo de que en estos casos es necesaria una estabilización electrónica adicional del enlace $M=M'$.

Bibliografia

- ¹ Durand, Ph.; Barthelat, J.C. *Theoret. Chim. Acta* **1975**, *38*, 283.
Barthelat, J.C.; Durand, Ph.; Serafini, A. *Mol. Phys.* **1977**, *33*, 159.
Barthelat, J.C.; Pelissier, M.; Durand, Ph. *Phys. Rev. A* **1981**, *21*,
1773.
- ² Hay, P. J.; Wadt, W.R. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 270.
Wadt, W.R.; Hay, P. J. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 284.
- ³ Brian, R.F. *J. Chem. Soc. A* **1968**, 696.
Holt, M.S.; Wilson, W.L.; Nelson, J.H. *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 11.
- ⁴ Petz, W. *Chem. Rev.* **1986**, *86*, 1019.
- ⁵ Cardin, D. J.; Cetinkaya, B.; Lappert, M.F. *Chem. Rev.* **1972**, *72*, 545.
Fischer, E.O. *Rev. Pure Appl. Chem.* **1970**, *24*, 407.
- ⁶ Márquez, A.; González, G.G.; Fernández Sanz, J. *Chem. Phys.* **1989**, *138*,
99.
Hillier, I.H. en *The Challenge of Transition Metals and Coordination
Chemistry* (Ed. A. Veillard, Reidel, Dordrecht, 1985)
- ⁷ Ammeter, J.H.; Bürgi, H.B.; Thibeault, J.C.; Hoffman, R. *J. Am. Chem. Soc.*
1978, *100*, 3683.
Whangbo, M.H.; Hoffman, R. *J. Chem. Phys.* **1978**, *68*, 5498.
- ⁸ Spangler, D.; Wendoloski, J.J.; Dupuis, M.; Chen, M.M.; Schaefer, H.F. -
III *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 3985.

⁹ Nakatsuji, H.; Ushio, J.; Han, S.; Yonezawa, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 426.

¹⁰ Trinquer, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2130.

¹¹ Cardin, D. J.; Cetinkaya, B.; Lappert, M. F. *Chem. Rev.* **1972**, *72*, 545

Tabla 1: Parametros geométricos seleccionados de las estructuras 1-4
(distancias en Å y ángulos en grados)

	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>
$R_{(Mo-x)}$	2.0202	2.4809	2.5623	2.6515
	1.9855 ^a	2.4643 ^a	2.5305 ^a	2.6255 ^a
$R_{(Mo-c_{eq})}$	2.1151	2.1156	2.1142	2.1099
$R_{(Mo-c_{ax})}$	2.1987	2.1204	2.1014	2.1001
$R_{(C-O_{eq})}^b$	1.2282	1.2316	1.2311	1.2313
$R_{(C-O_{ax})}^b$	1.2287	1.2301	1.2312	1.2303
$R_{(X-H)}$	1.0915	1.4877	1.5542	1.7490
$\alpha_{(H-X-H)}$	107.03	100.24	99.43	98.74
$\alpha_{(XMoC_{eq})}$	86.07	89.48	89.68	89.40
$\alpha_{(MoCO_{eq})}$	172.58	179.25	179.41	178.38
$\tau_{(XMoCO_{eq})}$	5.23	17.27	22.38	8.38

a) Valores calculados a nivel CAS SCF

b) La distancia C-O en el CO libre es de 1.2333 Å (a este nivel de cálculo)

Tabla 2: Configuraciones principales y coeficientes en la función de onda CAS SCF

Estructura	Configuración	Coef.
<u>1</u>	$(d_{x-y}^2)^2 (d_{yz})^2 (\sigma)^2 (\pi)^2$	0.942
	$(d_{x-y}^2)^2 (d_{yz})^2 (\sigma)^2 (\pi^*)^2$	0.173
	$(d_{x-y}^2)^2 (\sigma)^2 (\pi)^2 (d_{yz}^*)^2$	-0.113
	$(d_{yz})^2 (\sigma)^2 (\pi)^2 (d_{x-y}^*)^2$	-0.106
	$(d_{x-y}^2)^2 (d_{yz})^2 (\sigma)^1 (\pi)^1 (\sigma^*)^1 (\pi^*)^1$	-0.098
<u>2</u>	$(d_{x-y}^2)^2 (d_{yz})^2 (\sigma)^2 (\pi)^2$	0.956
	$(d_{yz})^2 (\sigma)^2 (\pi)^2 (d_{x-y}^*)^2$	-0.099
	$(d_{x-y}^2)^2 (d_{yz})^2 (\sigma)^2 (\pi^*)^2$	-0.096
	$(d_{x-y}^2)^2 (\sigma)^2 (\pi)^2 (d_{yz}^*)^2$	-0.091
<u>3</u>	$(d_{x-y}^2)^2 (d_{yz})^2 (\sigma)^2 (\pi)^2$	0.952
	$(d_{yz})^2 (\sigma)^2 (\pi)^2 (d_{x-y}^*)^2$	-0.098
	$(d_{x-y}^2)^2 (d_{yz})^2 (\sigma)^2 (\pi^*)^2$	-0.092
	$(d_{x-y}^2)^2 (\sigma)^2 (\pi)^2 (d_{yz}^*)^2$	-0.092
<u>4</u>	$(d_{x-y}^2)^2 (d_{yz})^2 (\sigma)^2 (\pi)^2$	0.956
	$(d_{x-y}^2)^1 (d_{yz})^1 (\sigma)^2 (\pi)^2 (d_{x-y}^*)^1 (d_{yz}^*)^1$	0.102
	$(d_{x-y}^2)^1 (d_{yz})^2 (\sigma)^2 (\pi)^1 (d_{x-y}^*)^1 (\pi^*)^1$	0.104
	$(d_{x-y}^2)^2 (d_{yz})^2 (\sigma)^2 (\pi^*)^2$	-0.093

Tabla 3: Poblaciones de Mulliken en AO y totales para los compuestos 1-4

		<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>
		SCF /CAS	SCF /CAS	SCF /CAS	SCF /CAS
Mo	s	0.279/0.285	0.242/0.245	0.253/0.257	0.225/0.229
	p _σ	0.150/0.150	0.151/0.148	0.142/0.142	0.215/0.213
	total p	0.107/0.102	0.099/0.100	0.087/0.092	0.167/0.169
	d _σ	0.369/0.449	0.327/0.363	0.311/0.347	0.355/0.391
	d _π	1.204/1.098	1.384/1.345	1.388/1.348	1.410/1.432
	total d	4.726/4.605	4.867/4.791	4.858/4.778	4.937/4.862
	total	5.112/4.993	5.206/5.137	5.198/5.127	5.329/5.258
X	s	1.334/1.297	1.298/1.293	1.553/1.549	1.471/1.468
	p _σ	1.208/1.127	1.124/1.103	0.921/0.906	0.881/0.868
	p _π	0.406/0.620	0.146/0.187	0.131/0.164	0.105/0.134
	total p	2.768/2.887	2.110/2.136	1.811/1.837	1.712/1.734
	total d	0.120/0.115	0.176/0.176	0.194/0.193	0.089/0.088
	total	4.222/4.299	3.583/3.696	3.557/3.578	3.271/3.290
C _{ax}	total	3.863/3.884	3.863/3.876	3.870/3.885	3.870/3.885
C _{eq}	total	3.874/3.881	3.873/3.887	3.877/3.891	3.879/3.894
O _{ax}	total	6.351/6.347	6.353/6.350	6.357/6.355	6.356/6.354
O _{eq}	total	6.359/6.352	6.362/6.360	6.362/6.359	6.363/6.361
H		0.762/0.772	1.026/1.022	1.032/1.027	1.102/1.098

Tabla 4: Energías totales (ua) barreras de rotación alrededor del enlace Mo=M' (ΔE_r , kcal·mol⁻¹) a niveles RHF y CAS SCF, energías de correlación (ua), constantes de fuerza armónicas (f , mdyn·Å⁻¹) para la tensión $\nu_{\text{MoM}'}$ y energías de disociación (kcal·mol⁻¹) del enlace Mo=M'.

	RHF		CAS SCF			f	ΔE_{bond}
	E_{total}	ΔE_r	E_{total}	ΔE_r	ΔE_{corr}		
<u>1</u>	-119.728964		-119.834178		-0.105213	3.234	76.53
		0.48		0.75			
<u>1'</u>	-119.729191		-119.814190		-0.084999		
<u>2</u>	-118.033223		-118.128558		-0.095335	1.270	47.22
		0.30		0.37			
<u>2'</u>	-118.033708		-118.129155		-0.095446		
<u>3</u>	-117.939399		-118.034782		-0.095382	1.132	40.64
		0.10		0.12			
<u>3'</u>	-117.939556		-118.034982		-0.095426		
<u>4</u>	-117.596623		-117.692433		-0.095810	0.898	40.83
		0.21		0.12			
<u>4'</u>	-117.596950		-117.692922		-0.095972		

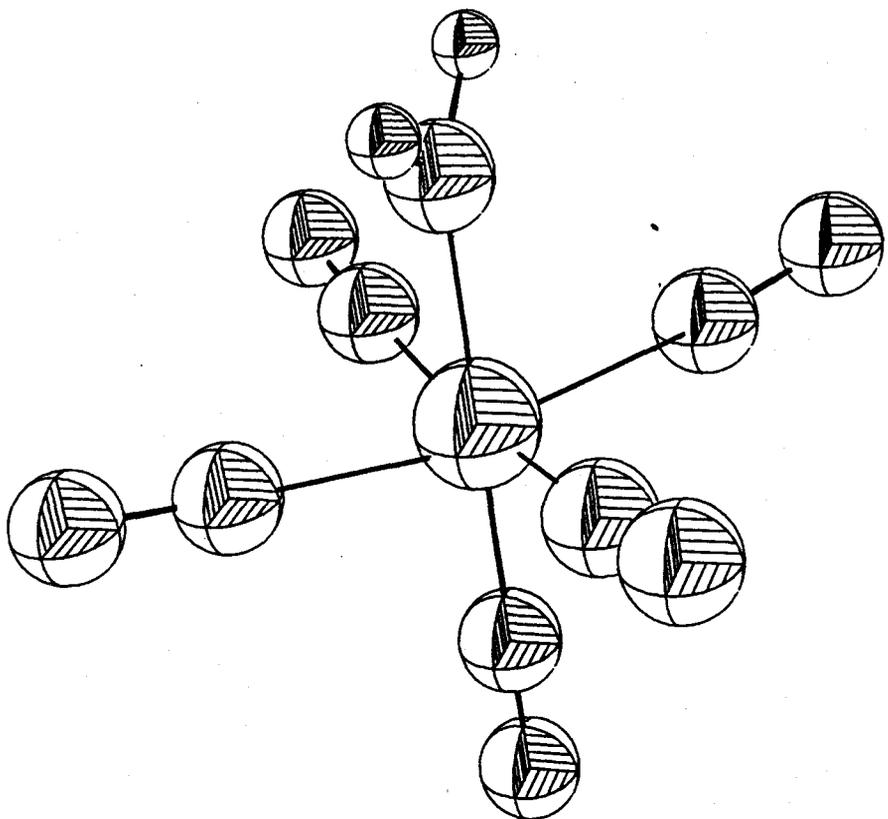


Figura 1: Estructura geométrica de los complejos $s-(CO)_5MoM'H_2$.

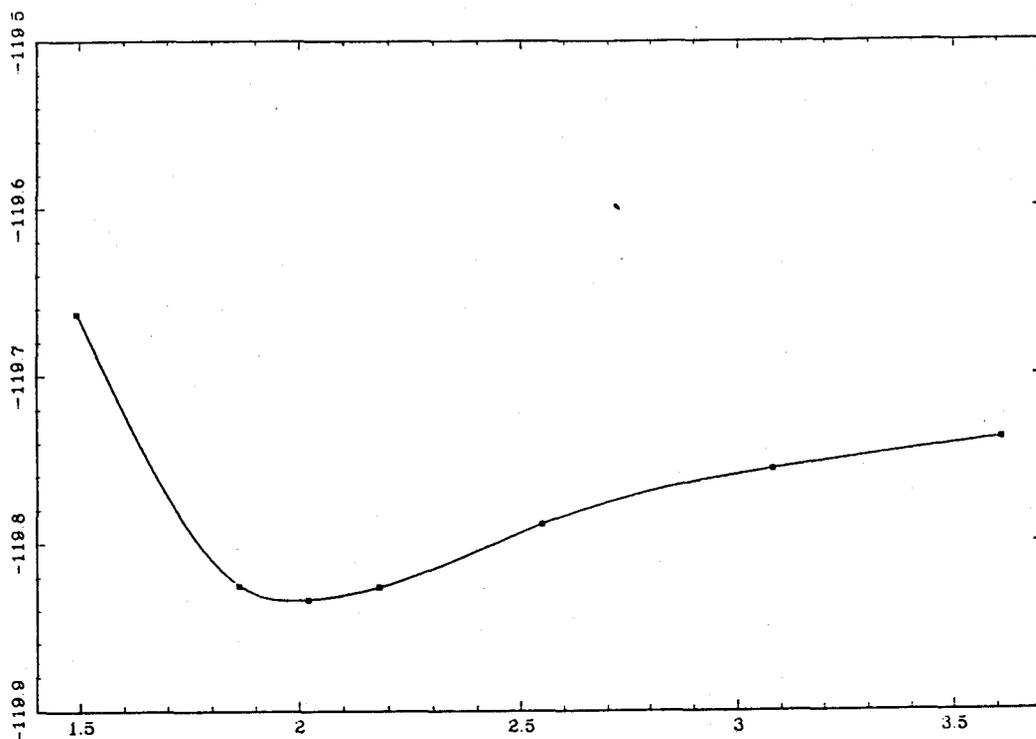


Figura 2: Superficie de energía potencial para la disociación del complejo $s\text{-(CO)}_5\text{Mo=CH}_2$ en dos fragmentos $(\text{CO})_5\text{Mo} (^1\text{A}_1)$ y $\text{CH}_2 (^1\text{A}_1)$.

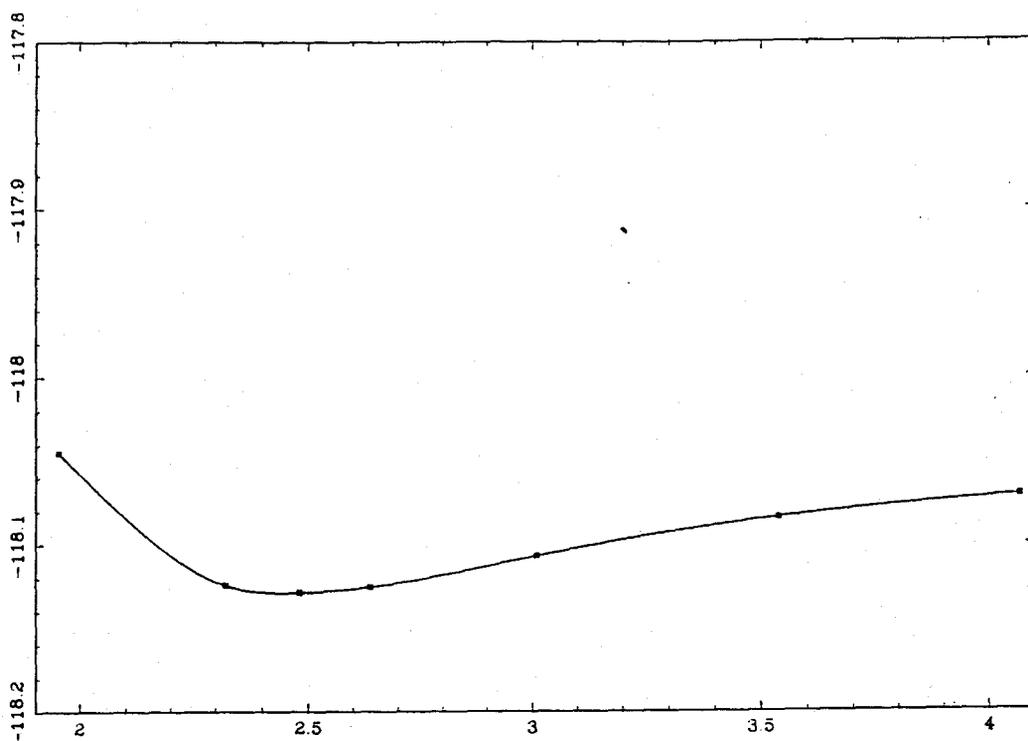


Figura 3: Superficie de energía potencial para la disociación del complejo $s\text{-(CO)}_5\text{Mo=SiH}_2$ en dos fragmentos $(\text{CO})_5\text{Mo} (^1\text{A}_1)$ y $\text{SiH}_2 (^1\text{A}_1)$.

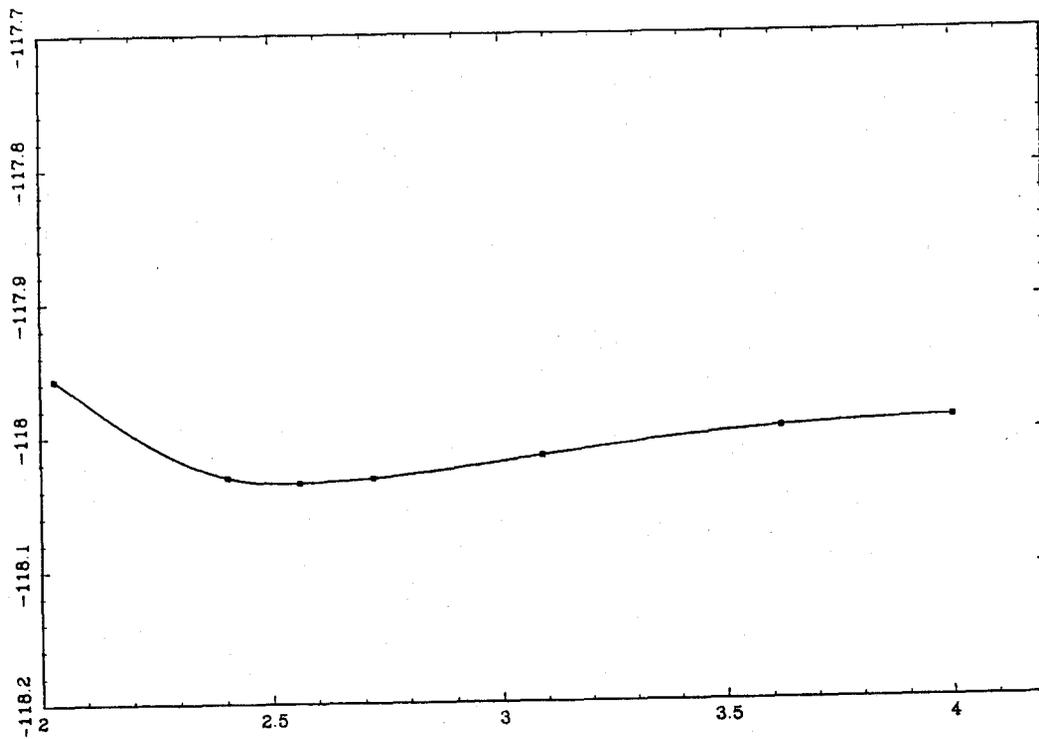


Figura 4: Superficie de energía potencial para la disociación del complejo $s-(\text{CO})_5\text{Mo}=\text{GeH}_2$ en dos fragmentos $(\text{CO})_5\text{Mo} (^1\text{A}_1)$ y $\text{GeH}_2 (^1\text{A}_1)$.

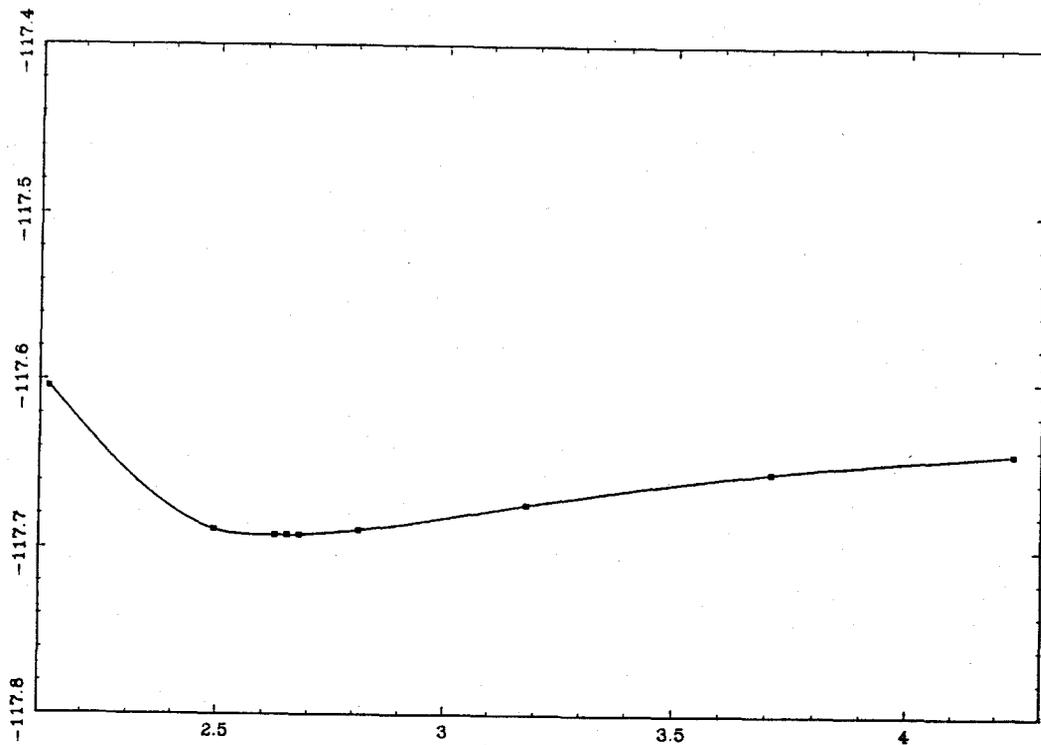


Figura 5: Superficie de energía potencial para la disociación del complejo $s\text{-(CO)}_5\text{Mo=SnH}_2$ en dos fragmentos $(\text{CO})_5\text{Mo} (^1\text{A}_1)$ y $\text{SnH}_2 (^1\text{A}_1)$.

APENDICE I: OPTIMIZACION DE GEOMETRIAS MOLECULARES.

EL PROGRAMA PENTE

1 Introduccion

El concepto de superficie de energía potencial (SEP) función de las coordenadas nucleares está ligado a la separación, en la aproximación de Born-Oppenheimer, de los movimientos electrónicos y nucleares. En aquellas situaciones en que esta aproximación no es válida (por ej. en el entorno de cruces de SEP diferentes, donde los efectos adiabáticos son importantes) este concepto es menos claro.

Estrictamente hablando, una superficie de energía potencial supone la existencia de un conjunto de variables respecto de las cuales pueda construirse una función energía que, además, sea continua y derivable cuando se expresa en términos de dichas variables.

Los mínimos relativos en la SEP pueden identificarse con el concepto clásico de estructuras de equilibrio y los puntos de ensilladura con el de estado de transición. Mínimos, máximos y puntos de ensilladura pueden caracterizarse mediante las derivadas primeras y segundas de la función potencial. En puntos estacionarios de la SEP el módulo del vector gradiente (el vector formado por las derivadas de la energía respecto a cada una de las variables) debe ser cero. La naturaleza del punto estacionario puede determinarse a partir de la matriz de derivadas segundas. En un mínimo local todos los valores propios de la matriz de derivadas segundas (hessiano o matriz de constantes de fuerza) deben ser estrictamente positivos; en un máximo local todos los valores propios son negativos y en un punto de ensilladura de primer orden existe un único valor propio negativo,

siendo el resto estrictamente positivos. Un valor propio nulo indica un punto de inflexión respecto del valor propio asociado. Es altamente deseable que los puntos estacionarios determinados mediante cualquier método de optimización sean caracterizados determinando el hessiano asociado y examinando el número de valores propios negativos.

2 El sistema de coordenadas

La adecuada elección del sistema de coordenadas es uno de los factores más importantes para facilitar la tarea de la determinación de puntos estacionarios en la SEP. Un conjunto de coordenadas internas es generalmente la opción más adecuada, puesto que se eliminan los grados de libertad correspondientes a traslación y rotación global (respecto de las cuales la energía es invariante). Generalmente, existen varios juegos de coordenadas internas posibles. Las coordenadas deben ser no redundantes, de forma que permita especificar la geometría de forma unívoca, sin condiciones adicionales. Otra característica conveniente es que exista el menor acoplamiento posible entre las diferentes coordenadas. Entre las diferentes posibilidades, la más adecuada es la elección de un conjunto de coordenadas internas de simetría: combinaciones lineales de coordenadas internas adaptadas a la simetría molecular. Por simetría, sólo las componentes del vector gradiente asociadas a la representación completamente simétrica deben ser diferentes de cero (en un punto genérico de la SEP), eliminándose los grados de libertad correspondientes a las otras coordenadas.

Supuesto que el sistema de coordenadas elegido refleja la simetría de la molécula, los métodos de optimización via gradiente no

conducirán a una estructura de menor simetría en ningún caso. En otras ocasiones, durante el proceso de optimización, puede obtenerse una estructura de mayor simetría (o sólo ligeramente distorsionada), no quedando claro cuál es la verdadera simetría de la estructura de equilibrio. En ambos casos es mejor optimizar la estructura en la simetría más alta y comprobar la naturaleza del punto estacionario obtenido determinando su hessiano. Si este posee uno o más valores propios negativos, el desplazamiento en la dirección de uno de los vectores propios asociados dará lugar a una estructura de menor simetría y menor energía. La optimización de la nueva estructura conducirá a un nuevo punto estacionario cuya naturaleza deberá volverse a comprobar.

3 Localización de mínimos en la SEP

En los últimos años la optimización de geometrías moleculares ha sido objeto de un intenso estudio. La mayor parte del trabajo se ha dedicado al desarrollo de algoritmos eficientes para el cálculo de las derivadas primera y segunda de la energía con respecto a las coordenadas nucleares. Existen diferentes implementaciones para la evaluación analítica del gradiente a nivel SCF y a diferentes niveles de correlación electrónica. Sin embargo, la diversidad de métodos existente para el cálculo de la energía, y en algunos casos la propia complejidad de las expresiones de la energía, impiden una solución general.

Los diferentes algoritmos para la localización de mínimos pueden agruparse en tres grandes categorías: algoritmos que sólo requieren el cálculo de la energía, algoritmos que requieren energía y gradiente y algoritmos que requieren energía, gradiente y hessiano.

3.1 Metodos que solo requieren la energia

Estos métodos son los que poseen un campo más amplio de aplicación, pero, por contra, poseen también las peores propiedades de convergencia.

El método más simple es la búsqueda secuencial monovariante o método de iteración axial. El método procede según el siguiente esquema:

1. Se calcula la energía en la geometría inicial.
2. Se calcula la energía en dos geometrías desplazadas en una coordenada.
3. Se ajusta una parábola a los tres puntos así determinados, calculándose el mínimo de la parábola y la energía en ese punto.
4. Se elige una nueva coordenada y se regresa al paso 2, hasta procesar todas las coordenadas.
5. El proceso se repite hasta que el incremento en todas las coordenadas sea suficientemente pequeño.

La convergencia de este método es, en general, lenta, siendo además uno de los métodos que requiere mayor número de evaluaciones de la función objetivo por iteración ($3N+1$ para una superficie N -dimensional o $3N$ si la molécula es lineal).

Un segundo método, más sofisticado, es una variante del algoritmo de Fletcher-Powell¹ y puede formularse en los siguientes pasos

1. Calcular la energía en la geometría de partida \mathbf{x}_k y en pares de puntos desplazados en las direcciones positiva y negativa para cada coordenada.
2. Ajustar una parábola para cada coordenada. Es decir, se realiza

un ajuste de una superficie cuadrática en la forma

$$E(\mathbf{x}) \cong E_k + \sum_i g_i^k \cdot (x_i - x_i^k) + \frac{1}{2} B_{ii} \cdot (x_i - x_i^k)^2$$

donde el gradiente \mathbf{g} y los elementos diagonales del hessiano \mathbf{B} se calculan numéricamente (los elementos no diagonales B_{ij} ($i \neq j$) son supuestos nulos).

3. Calcular el mínimo en la superficie modelo []. Este se determina resolviendo las ecuaciones

$$dE/dx_i = g_i(\mathbf{x}) = 0$$

$$g_i(x_i) = g_i^k + B_{ii} \cdot (x_i - x_i^k) = 0$$

$$\Delta x_i^k = x_i - x_i^k = -g_i^k / B_{ii}$$

Si el incremento en las coordenadas, $\Delta \mathbf{x}^k$, es suficientemente pequeño, el proceso se da por terminado.

4. Utilizando los elementos del vector $\Delta \mathbf{x}^k$, calcular la energía en los puntos $\mathbf{x}^k + \Delta \mathbf{x}^k$ y $\mathbf{x}^k + 2 \cdot \Delta \mathbf{x}^k$, ajustar una parábola a las energías calculadas en estos puntos y en \mathbf{x}^k , determinando el mínimo \mathbf{x}^{k+1} .
5. De nuevo se calcula numéricamente el gradiente \mathbf{g}^{k+1} , calculando la energía en puntos desplazados positivamente para cada coordenada. Con este gradiente se regresa al paso 3.

Conforme el número de coordenadas aumenta, este algoritmo es significativamente más eficiente que la iteración axial, especialmente en casos de coordenadas fuertemente acopladas. El algoritmo puede mejorarse incluyendo el cálculo de los elementos no diagonales del hessiano², B_{ij} ($i \neq j$), aunque es conveniente un balance adecuado entre el número de elementos calculados y la efectividad deseada del algoritmo.

3.2 Metodos que usan el gradiente

Es en este grupo donde existe una mayor diversidad de algoritmos: Fletcher-Powell³, Davidon- Fletcher- Powell⁴, Murtagh-Sargent⁵, Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno⁶ y el método óptimamente condicionado⁷ son algunos de los que usan las derivadas primeras de la energía.

Estos métodos aproximan la SEP por una expansión cuadrática en términos de las coordenadas \mathbf{x}^k , la energía E_k y el hessiano aproximado \mathbf{B}^k

$$E(\mathbf{x}) = E_k + (\mathbf{g}^k)^T \cdot (\mathbf{x} - \mathbf{x}^k) + \frac{1}{2} \cdot (\mathbf{x} - \mathbf{x}^k)^T \cdot \mathbf{B}^k \cdot (\mathbf{x} - \mathbf{x}^k)$$

El hessiano es inicialmente estimado y posteriormente es mejorado conforme el proceso de optimización progresa, aproximandose en la mayoría de los métodos al hessiano verdadero. En algunos casos también se requiere una minimización lineal según determinadas direcciones de búsqueda. El procedimiento genérico empleado puede esquematizarse como sigue

1. Obtener una estimación inicial del hessiano (matriz unidad, una estimación empírica u otras).
2. Calcular la energía E_k y el gradiente \mathbf{g}^k en el punto \mathbf{x}^k .
3. Actualizar el hessiano, de forma que la superficie modelo aproxime lo mejor posible los valores conocidos de energía y gradiente (punto actual y anteriores si los hubiere).
4. Calcular el mínimo en la superficie modelo con el gradiente calculado y el hessiano actualizado, deteniendo el proceso si el gradiente o el cambio en la geometría son suficientemente pequeños

$$dE/d\mathbf{x} = \mathbf{g}(\mathbf{x}) = \mathbf{g}^k + \mathbf{B}^k \cdot (\mathbf{x} - \mathbf{x}^k) = 0$$

$$\Delta \mathbf{x}^k = \mathbf{x} - \mathbf{x}^k = -(\mathbf{B}^k)^{-1} \cdot \mathbf{g}^k$$

5. En algunos se realiza a continuación una minimización lineal en la dirección indicada por $\Delta \mathbf{x}^k$.
6. Actualizar la geometría y volver al paso 2.

Si el gradiente se calcula analíticamente estos métodos convergen más rápidamente y con menos dificultad que los métodos que usan únicamente la energía. Aunque el cálculo del gradiente es un proceso bastante costoso, compensa generalmente, por el reducido número de iteraciones que se requieren para alcanzar la convergencia.

Las diferencias entre métodos se establecen en los diferentes procedimientos utilizados para la actualización del hessiano, la realización o no de una búsqueda lineal y la aproximación inicial del hessiano.

En el método de la máxima pendiente el hessiano se iguala a la matriz unidad (a veces multiplicada por un factor) y no se actualiza. La dirección de búsqueda obtenida es $\Delta \mathbf{x}^k = -\mathbf{g}^k$, realizándose una minimización lineal en cada iteración. El proceso reduce rápidamente el valor de la función objetivo al principio, pero la convergencia final es más lenta.

El resto de métodos actualizan el hessiano utilizando la información obtenida con el gradiente en el curso de la optimización. Los esquemas más frecuentemente utilizados son:

1. Algoritmo Davidon-Fletcher-Powell

$$\mathbf{H}_k = \mathbf{H}_{k-1} + \frac{\Delta \mathbf{x}_k \cdot \Delta \mathbf{x}_k^T}{\Delta \mathbf{x}_k^T \cdot \Delta \mathbf{g}_k} - \frac{\mathbf{H}_{k-1} \cdot \Delta \mathbf{g}_k \cdot \Delta \mathbf{g}_k^T \cdot \mathbf{H}_{k-1}}{\Delta \mathbf{g}_k^T \cdot \mathbf{H}_{k-1} \cdot \Delta \mathbf{g}_k}, \quad \Delta \mathbf{x}_k = \mathbf{x}_k - \mathbf{x}_{k-1}$$

2. Algoritmo Murtagh-Sargent

$$H_k = H_{k-1} + \frac{[\Delta x_k - H_{k-1} \cdot \Delta g_k][\Delta x_k - H_{k-1} \Delta g_k]^T}{[\Delta x_k - H_{k-1} \Delta g_k]^T \cdot \Delta g_k}$$

3. Algoritmo Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno

$$H_k = \left[I - \frac{\Delta x_k \cdot \Delta g_k^T}{\Delta x_k^T \cdot \Delta g_k} \right] \cdot H_{k-1} \cdot \left[I - \frac{\Delta x_k \cdot \Delta g_k^T}{\Delta x_k^T \cdot \Delta g_k} \right] + \frac{\Delta x_k \cdot \Delta x_k^T}{\Delta x_k^T \cdot \Delta g_k}$$

En algunos casos de SEP complicadas puede ocurrir que se obtengan direcciones de búsqueda que no hagan descender la energía, siendo necesario modificar el hessiano. Existen otros métodos de gradiente que no entra en los esquemas anteriores, como el método de Császár-Pulay⁸ y el de Schlegel⁹.

Como ya se ha apuntado, la mayoría de los métodos requieren una aproximación inicial al hessiano. La eficiencia de estos métodos puede mejorarse considerablemente mediante una buena aproximación inicial del hessiano. Para esta estimación pueden considerarse diferentes posibilidades

1. Matriz unidad. Es la elección más simple pero descarta toda posible información sobre la naturaleza de la molécula, tipos de coordenadas e interacción entre ellas.
2. Una estimación empírica. Puede usarse información empírica para aproximar los elementos diagonales del hessiano, relacionando distancia de enlace y constante de fuerza de tensión. Campos de fuerza obtenidos empíricamente a partir de espectros vibracionales pueden ser también de utilidad.
3. Aproximación mediante el hessiano calculado por un método semiempírico.
4. Determinación numérica de los elementos más importantes.

5. Determinación completa mediante un método teórico de menor nivel (una base atómica más pequeña, menor nivel de correlación, ...).

3.3 Metodos que usan las derivadas segundas

Cuando es posible calcular las derivadas segundas de la energía, el mínimo en la SEP puede calcularse mediante la expresión

$$\mathbf{x}_{\min} = \mathbf{x}_k - \mathbf{B}_k^{-1} \cdot \mathbf{g}_k$$

Si la superficie es cuadrática el mínimo puede hallarse en un sólo paso. En el caso de superficies no cuadráticas son necesarias más iteraciones, pero generalmente se converge rápidamente. Este tipo de métodos son los que presentan en general mejores propiedades de convergencia, ya que en ellos se obtiene mucha información de la SEP para construir la superficie modelo. Las desventajas principales son el costo del cálculo de las derivadas segundas de la energía (5-10 veces el cálculo del gradiente) y la no disponibilidad de derivadas segundas analíticas para todas las funciones de onda posibles.

4 El programa PENTE

Como se ha indicado anteriormente, los métodos de optimización de geometrías que utilizan técnicas de derivación numérica son los más costosos y, en ocasiones, adolecen de problemas de precisión numérica. Sin embargo, son los métodos que poseen un mayor campo de aplicación, debido a que las expresiones analíticas de las derivadas de la energía no se conocen o su implementación en forma de algoritmo numérico es complicada, a diferentes niveles de cálculo.

4.1 Descripción general del programa

PENTE es un programa escrito en lenguaje Fortran/VAX cuyo objetivo es la optimización de geometrías moleculares de equilibrio mediante un procedimiento Newton-Raphson. El programa utiliza una serie de modulos externos para el cálculo de la energía total para una determinada configuración nuclear. A partir de los valores de la energía obtenidos para diferentes configuraciones, el programa evalúa numéricamente el vector gradiente y la matriz de constantes de fuerza en el espacio de coordenadas internas. El nivel teórico de cálculo de la energía (RHF, MP2, MRCI o MRCI+MP2) es completamente externo al programa.

El programa esta organizado en forma de un modulo principal (PENTE) encargado de la adquisición de datos, diferenciación numérica y la gestión de los programas externos encargados del cálculo de la energía. Esta estructura permite que el sistema sea muy flexible, siendo necesarias escasas modificaciones en el modulo principal si uno de los programas externos es modificado o sustituido.

4.2 Organizacion

Trataremos brevemente en este apartado de las tareas que realizan las principales subrutinas del programa. Este es dependiente del sistema, puesto que hace uso de determinados servicios del sistema VAX/VMS.

CONTROL Esta subrutina lee la geometría en la forma de una matriz simbolica en coordenadas internas. Las coordenadas a optimizar se definen en forma de variables alfanuméricas, cuyos valores

iniciales se establecen en el fichero de entrada. Opcionalmente pueden establecerse algunas condiciones, como el criterio de convergencia, el máximo número de ciclos y las opciones de impresión.

OPTIM Este es la subrutina que dirige el cálculo, decidiendo las acciones a realizar en función de las condiciones impuestas en el fichero de datos y de los resultados que se van obteniendo. Sus principales funciones son:

a) *Calculo del vector gradiente.* En principio por derivación numérica a un punto y, si es necesario, mediante el cálculo de un punto adicional.

b) *Calculo de algunos o todos los elementos de la matriz de constantes de fuerza.* Dependiendo de las condiciones impuestas y de como avance el proceso de optimización puede evitarse el cálculo de algunos elementos de esta matriz.

c) *Calculo del minimo en la superficie modelo.* A partir del gradiente y el hessiano anteriormente construidos se calcula la geometría de mínima energía en esta superficie modelo. Si el gradiente o cambio en la geometría son suficientemente pequeños, el programa termina la ejecución.

d) *Minimizacion parabolica en la direccion de maxima pendiente.* A partir de la dirección calculada en el punto anterior se procede a minimizar linealmente la energía y se vuelve al punto a).

ENERGY Esta subrutina ejecuta los programas externos de cálculo de la energía, utilizando los servicios del sistema operativo

VAX/VMS Lib\$Set_Logical y Lib\$Spawn. Actualmente, el programa esta preparado para ejecutar la cadena de programas PSHONDO (para el cálculo de la energía RHF), IJKL/FOCK (transformación de integrales) y CIPSI (cálculo de la energía MRCI, MP2 o MRCI+MP2).

En las páginas siguientes se ha recogido el listado del programa, publicado en QCPE 1989, 81, 273.

Bibliografia

- ¹ R. Fletcher, M. J. D. Powell; *J. Comput.* **1963**, *6*, 163.
W. Davidon; *Argonne National Lab. Report*, ANL-5990.
J. S. Blinkey; *J. Chem. Phys.* **1976**, *64*, 5142.
- ² W. P. Payne; *Chem. Phys.* **1976**, *65*, 1920.
M. Sana; *Int. J. Quantum. Chem.* **1981**, *19*, 139.
D. C. Comeau, R. J. Zellmer, I. Shavitt; en *Geometrical Derivatives of Energy Surfaces and Molecular Properties* (Reidel, Dordrecht, 1986).
- ³ R. Fletcher, M. J. D. Powell; *J. Comput.* **1963**, *6*, 163.
W. Davidon; *Argonne National Lab. Report*, ANL-5990.
- ⁴ R. Fletcher, M. J. D. Powell; *J. Comput.* **1963**, *6*, 163.
W. Davidon; *Argonne National Lab. Report*, ANL-5990.
- ⁵ B. A. Murtagh, R. W. Sargent; *J. Comput.* **1972**, *13*, 185.
- ⁶ C. G. Broyden; *Int. Math. Phys.* **1970**, *6*, 76.
R. Fletcher; *J. Comput.* **1970**, *13*, 317.
D. Goldfarb; *Math. Comput.* **1970**, *24*, 23.
D. F. Shanno; *Math. Comput.* **1970**, *24*, 647.
- ⁷ W. C. Davidon; *Math. Programming* **1975**, *9*, 1.
- ⁸ P. Császár, P. Pulay; *J. Mol. Struc.* **1984**, *114*, 31.
- ⁹ H. B. Schlegel; *J. Comput. Chem.* **1982**, *3*, 214.

```

c*   PENTE. FOR
      PROGRAM PENTE
C
C \\ \ File(s)
C
C Input
C   Primary input file for PENTE
C   Every line in this file is a command for the main program,
C   preceded by an # character.
C
C Output
C   Primary output file for PENTE. The program also
C   generate other output files (secondary output files) with
C   logical names HONDO_OUT, IJKL_OUT and CIPSI_OUT.
C IoFile
C   Restart file.
C Hondo_In
C   Input file for PSHONDO program.
C Ijkl_In
C   Input file for IJKL program.
C Cipsi_In
C   Input file for CIPSI program.
C
C   The execution of ab-initio programs also generate others intermediate
C   files (with names FORO*.DAT) wich are deleted by PENTE program.
C
C \\ \ Logical name
C
C   The logical name PENTE_DIR must be assigned to the directory
C   in which the executables of PSHONDO, IJKL and CIPSI are
C   resident.
C
C   i.e.: $ DEFINE PENTE_DIR SYS$DISK: [QUIMFIS.EXE]
C
C \\ \ Commands
C
C   Here is the complete catalog of available commands. Every one
C   must be preceded by the # character in the primary input file.
C   There are commands which require additional data lines
C   (these do not require the # character)
C
C#RESTART
C   The necessary data for a restart run were collected from
C   IOFILE file.
C#ECONV n
C   Energy convergence tolerance. Optimization is converged if
C   absolute difference between two consecutive steps is lower
C   than 10** $-n$ 
C#GCONV n
C   Gradient convergence tolerance. Optimization is converged if all
C   gradients are lower than 10** $-n$ 
C#ZMAT
C   ZMATRIX information are included in next lines, always in
C   internal coordinates (angstrom and degrees). General format is:
C
C   ss n1 r n2 alpha n3 delta
C

```

C Where
 C ss is the atomic symbol (max. 2 characters). The symbol *
 C is used for dummy atoms
 C r internuclear distance connecting SS and n1 atoms
 C alpha bond angle SS-n1-n2
 C delta dihedral angle defined by the planes n1-n2-SS and
 C n1-n2-n3
 C n1, n2 and n3
 C number (in the input order) for reference atoms
 C
 C The coordinates r, alpha and delta can be defined by a variable
 C name. Only the coordinates defined by a variable can be optimized;
 C the rest are frozen.
 C The end of ZMATRIX data is a blank line. Next lines are the
 C definition of initial values for variables in the format
 C
 C variable value [increment]
 C
 C where the optional parameter increment is the step used in numerical
 C differentiation procedure. Default values are 0.01 A for internuclear
 C distances and 1.0 degrees for plane and dihedral angles.
 C This section is also terminated by a blank line.
 C#PRINT option [option ... option]
 C Extra print options. Many options can be selected in the same line.
 C Available options are:
 C FORCE (default) print-out force constant matrix for
 C each step
 C HESS print-out hessian matrix (inverse of force constant
 C matrix)
 C INTERNAL print-out internal coordinates for each point in the
 C numerical differentiation procedure (default: only
 C reference points are printed)
 C CARTESIAN print-out cartesian coordinates for each point
 C (default: no print)
 C ENERGY print-out total energy values for each point
 C (default: no print)
 C#IC n
 C The functional to optimize is the IC energy for state n (as
 C defined in the CIPSI input file). The theoretical level of this
 C energy (MP2, MRCI or MRCI+MP2) is defined also in CIPSI input file.
 C#METHOD option
 C Second derivatives update method. Available options are:
 C DEFAULT In first step full second derivatives are calculated. In
 C next steps only these diagonal elements for which gradient
 C is not converged are recalculated.
 C FULL Full force constant matrix is calculated every step.
 C DIAG In first step only diagonal elements of the force constant
 C matrix are calculated. In next steps method is DEFAULT.
 C#FORCE n
 C Next 'n' lines are initial guess to the force constant matrix. The
 C force constant matrix elements are introduced in the form
 C f11
 C f12 f22
 C f13 f23 f33
 C
 C f1n f2n ... fnn
 C#MAXIT n

```

C      Maximum number of iterations
C#END
C      End of data. Additional linea beyond the #END command are ignored.
C
C Example : Optimization MP2 of groud state of H2O
C
C      #GCONV 3
C      #ECONV 7
C      #MAXIT 2
C      #METHOD FULL
C      #IC 1
C      #ZMAT
C      O
C      *      1 1.
C      *      1 1. 2 90
C      *      1 1. 2 90 3 90
C      H      1 ROH 2 DELTA 3 90
C      H      1 ROH 2 DELTA 3 -90
C
C      ROH      1.08
C      DELTA 35.5 0.5
C
C      #END
C
C      Typical inputs for PSHONDO, IJKL and CIPSI follows:
C Hondo_In
C Water. test for PENTE (3-21G)
C $HONDO IUNT=1, PSEUD=F, WIJKL=T, $END
C $CENT ATOM$='O', IATN=8, ZNUC=8.0,
C X=0., Y=0., Z=0.,
C      NTYPG=0,0,0,1,1, NCONG=3,2,1,2,1,
C      EXG=322.037,48.4308,10.4206,7.402940,1.5762,0.373684,
C      7.402940,1.5762,0.373684,
C      CSG=0.059239,0.351500,0.707658,-0.404453,1.221560,1.,
C      CPG=0.244586,0.853955,1.,
C $END
C $CENT ATOM$='H', IATN=1, ZNUC=1.0,
C X=0., Y=0., Z=0.,
C      NTYPG=0,0, NCONG=2,1,
C      EXG=5.447178,0.824547,0.183192,
C      CSG=0.156285,0.904691,1.,
C $END
C $CENT ATOM$='H', IATN=1, ATID$='H', ZNUC=1.0,
C X=0., Y=0., Z=0.,
C $END
C $CENT $END
C $SCFINP NPUNCH=-2, $END
C
C Ijkl_In
C $IJKLIN $END
C
C Cipsi_In
C $ICINP TITLE='Test PENTE', UPERTU=T, METAT=1, UKEEP=F, $END
CF
C
C      Note that symmetry can be used coupling Pente and Hondo inputs
C      The following inputs are identical to the previous one but SCF and

```

```

C      CI is performed using symmetry declared in $HONDO namelist :
C
C      #GCONV 3
C      #ECONV 7
C      #MAXIT 2
C      #METHOD FULL
C      #IC 1
C      #ZMAT
C      0
C      *   1 1.
C      *   1 1. 2 90
C      *   1 1. 2 90 3 90
C      H   1 ROH 2 DELTA 3 90
C
C      ROH   1.08
C      DELTA 35.5 0.5
C
C      #END
C
C Hondo_In
C Water. test for PENTE (3-21G)
C $HONDO GROUP$='CNV', NAXIS=2, IUNT=1, PSEUD=F, WIJKL=T, $END
C $CENT ATOM$='O', IATN=8, ZNUC=8.0,
C X=0.0, Y=.0 , Z=.0 ,
C      NTYPG=0,0,0,1,1, NCONG=3,2,1,2,1,
C      EXG=322.037,48.4308,10.4206,7.402940,1.5762,0.373684,
C      7.402940,1.5762,0.373684,
C      CSG=0.059239,0.351500,0.707658,-0.404453,1.221560,1.,
C      CPG=0.244586,0.853955,1.,
C $END
C $CENT ATOM$='H', IATN=1, ZNUC=1.0,
C X=0., Y=0., Z=0.,
C      NTYPG=0,0, NCONG=2,1,
C      EXG=5.447178,0.824547,0.183192,
C      CSG=0.156285,0.904691,1.,
C $END
C $CENT $END
C $SCFINP NPUNCH=-2, $END
C
C Ijkl_In
C $IJKLIN $END
C
C Cipsi_In
C $ICINP TITLE='Test PENTE', UPERTU=T, METAT=1, UKEEP=F, $END
CF
C
C

```

```

CALL START
CALL CONTROL
CALL OPTIM
END

```

```

SUBROUTINE START
INCLUDE 'SIZES.FOR'
CHARACTER XDATE*9, XTIME*8

```

```

OPEN (UNIT=OUTPUT, FILE='OUTPUT', STATUS='NEW' )
OPEN (UNIT=INPUT, FILE='INPUT', STATUS='OLD', READONLY)
CALL DATE(XDATE)
CALL TIME(XTIME)
WRITE (OUTPUT,1000) XDATE, XTIME
RETURN

```

```

1000 FORMAT(//2X,49('=')
- /'          PENTE VAX/VMS V2.1 15-Jan-1989'
- /'  A. M. Marquez Cruz, A. Dargelos and J. Fdez. Sanz'
- /'          Dpto. de Quimica-Fisica'
- /'          Universidad de Sevilla'
- /'          Spain'
- /2X,A9,32X,A8/2X,49('=')//)
END

```

```

SUBROUTINE ZMATRIX
INCLUDE 'SIZES.FOR'

```

```

CHARACTER*80      BUFFER
CHARACTER*10      WMOT, SYMBOL(MAXSYM), USYMBOL(MAXSYM)
CHARACTER*2       ATOM(MAXATOM)

```

```

C
C ... COMMON ZSYMBL      Symbolic Z-Matrix definition
C  SYMBOL - Variable names
C  JKS    - Variable sign
C  RVALUE - Variable values
C
C  COMMON /ZSYMBL/ SYMBOL, JKS(MAXSYM), RVALUE(MAXSYM), LSymb,
-  USYMBOL, IUNIQ, DVALUE(MAXSYM)
C  DATA LSymb /0/

```

```

C
C ... COMMON GEOTRY      Numerical Z-Matrix definition
C  ATOM   - Atomic symbols
C  NCONEC - Connection index
C  XVAL   - XVAL(1) = Internuclear distance
C          XVAL(2) = Plane angle
C          XVAL(3) = Dihedral angle
C          If any of these values is -3000.0 means that this
C          coordinate its a variable
C          and his value is in the ZSYMBL Common
C
C

```

```

COMMON /GEOTRY/ ATOM, NCONEC(3,MAXATOM), XVAL(3,MAXATOM), IATOM
DATA IATOM /0/

```

```

C
C  WRITE (OUTPUT,1010)
10 READ (INPUT,1000) BUFFER(1:80)
C  WRITE (OUTPUT,1020) BUFFER
C  IF (BUFFER(1:2).EQ.' ') GOTO 100          ! END OF Z-MATRIX DATA
C  IATOM = IATOM+1
C  ATOM(IATOM) = BUFFER(1:2)
C  BUFFER = BUFFER(3:80)
C  IF (IATOM.EQ.1) GOTO 20

```

```

C
C \\ First connection point
C

```

```

CALL WORD(BUFFER,WMOT,LENG)

```

```

CALL WSENSE(WMOT,VALUE)
IF (VALUE .EQ. -3000.0) CALL ERROR('ZMATRIX',1)
NCONEC(1,IATOM) = INT(VALUE)
C
C \\\ Internuclear distance
C
CALL WORD(BUFFER,WMOT,LENG)
CALL WSENSE(WMOT,VALUE)
XVAL(1,IATOM) = VALUE
C
C \\\ No more data for second atom
C
IF (IATOM.EQ.2) GOTO 20
C
C \\\ Second connection point
C
CALL WORD(BUFFER,WMOT,LENG)
CALL WSENSE(WMOT,VALUE)
IF (VALUE .EQ. -3000.0) CALL ERROR('ZMATRIX',1)
NCONEC(2,IATOM) = INT(VALUE)
C
C \\\ Plane angle
C
CALL WORD(BUFFER,WMOT,LENG)
CALL WSENSE(WMOT,VALUE)
IF (VALUE .NE. -3000.0) THEN
  IF (ABS(VALUE) .GT. 180.0) THEN
    CALL WARNING(1)
    VALUE = SIGN(360.0-ABS(VALUE),-VALUE)
  END IF
END IF
XVAL(2,IATOM) = VALUE
C
C \\\ No more data for thirth atom
C
IF (IATOM.EQ.3) GOTO 20
C
C \\\ thirth connection point
C
CALL WORD(BUFFER,WMOT,LENG)
CALL WSENSE(WMOT,VALUE)
IF (VALUE .EQ. -3000.0) CALL ERROR('ZMATRIX',1)
NCONEC(3,IATOM) = INT(VALUE)
C
C \\\ dihedral angle
C
CALL WORD(BUFFER,WMOT,LENG)
CALL WSENSE(WMOT,VALUE)
IF (VALUE .NE. -3000.0) THEN
  IF (ABS(VALUE) .GT. 180.0) THEN
    CALL WARNING(1)
    VALUE = SIGN(360.0-ABS(VALUE),-VALUE)
  END IF
END IF
XVAL(3,IATOM) = VALUE

20 GOTO 10

```

```

C
C \\\ Read-in variable values
C
100 IUNIQ = 0
WRITE(OUTPUT,1030)
110 READ (INPUT,1000) BUFFER(1:80)
WRITE(OUTPUT,1020) BUFFER
CALL WORD(BUFFER,WMOT,KLEN)
IF (KLEN.EQ.1) GOTO 200           ! End of data
CALL EXISTV(WMOT,KPOS,DELTA)
IF (KPOS.EQ.0) CALL ERROR('ZMATRIX',2)
IUNIQ = IUNIQ + 1
USYMBOL(IUNIQ) = WMOT
CALL WORD(BUFFER,WMOT,KLEN)
IF (KLEN.EQ.0) CALL ERROR('ZMATRIX',3)
CALL WSENSE(WMOT,VALUE)
IF (VALUE.EQ.-3000.0) CALL ERROR('ZMATRIX',1)
RVALUE(IUNIQ) = VALUE
CALL WORD(BUFFER,WMOT,KLEN)
IF (KLEN.NE.1) THEN
  CALL WSENSE(WMOT,VALUE)
  IF (VALUE.EQ.-3000.0) CALL ERROR('ZMATRIX',1)
  DELTA = VALUE
END IF
DVALUE(IUNIQ) = DELTA
GOTO 110

C
C \\\ End of Z-Matrix processing
C
200 RETURN
1000 FORMAT (A80)
1010 FORMAT (/ ' Symbolic Z-matrix information' /)
1020 FORMAT (1X,A80)
1030 FORMAT ( ' Variables (Angstroms and degrees)' /)
END

SUBROUTINE EXISTV(WMOT,KPOS,DELTA)
INCLUDE 'SIZES.FOR'

C
C ... Test for variable existence
C
CHARACTER*10 WMOT, SYMBOL(MAXSYM)
CHARACTER*2  ATOM(MAXATOM)
COMMON /ZSYMBL/ SYMBOL, JKS(MAXSYM), RVALUE(MAXSYM), LSymb
COMMON /GEOTRY/ ATOM, NCONEC(3,MAXATOM), XVAL(3,MAXATOM), IATOM

C
C ... Loop over variable names
C
DO 10 I=1, LSymb
IF (SYMBOL(I).EQ.WMOT) THEN
  KPOS = I           ! Variable name found
  GOTO 20
END IF
10 CONTINUE
KPOS = 0           ! Variable name not defined
RETURN
20 K=0           ! Search position in ZMATRIX

```

```

! definition
DO 30 I=1,IATOM
DO 30 J=1,3
IF (XVAL(J,I).EQ.-3000.0) THEN
  K=K+1
  IF (K.EQ.KPOS) THEN
    IF (J.EQ.1) THEN
      DELTA = 0.01 ! Default step for bond lengths
    ELSE
      DELTA = 1.0 ! Default step for angles
    END IF
  RETURN
  END IF
END IF
30 CONTINUE
END

```

```

SUBROUTINE WORD(BUFFER,WMOT,LENGHT)
INCLUDE 'SIZES.FOR'
CHARACTER*78 BUFFER
CHARACTER*10 WMOT
INTEGER STR$FIND_FIRST_IN_SET,
- STR$FIND_FIRST_NOT_IN_SET

```

```

K1 = STR$FIND_FIRST_NOT_IN_SET(BUFFER,' ')
K2 = K1 + STR$FIND_FIRST_IN_SET(BUFFER(K1:78),' ') - 1
WMOT = BUFFER(K1:K2)
CALL STR$UPCASE(WMOT,WMOT)
BUFFER = BUFFER(K2+1:78)
LENGHT = K2-K1
RETURN
END

```

```

SUBROUTINE WSENSE(WMOT,VALUE)
INCLUDE 'SIZES.FOR'
CHARACTER*10 WMOT, SYMBOL(MAXSYM)
INTEGER STR$UPCASE, STR$FIND_FIRST_IN_SET
COMMON /ZSYMBL/ SYMBOL, JKS(MAXSYM), RVALUE(MAXSYM), LSYMB

K = STR$FIND_FIRST_IN_SET(WMOT,'.0123456789+-')
IF (K.NE.1) GOTO 10
IF (WMOT(1:1).EQ.'-' .OR. WMOT(1:1).EQ.'+') THEN
  K = STR$FIND_FIRST_IN_SET(WMOT(2:),'0123456789')
  IF (K.EQ.1) GOTO 20
ELSE
  GOTO 20
END IF
10 LSYMB = LSYMB+1
VALUE = -3000.0
JKS(LSYMB) = 1
CALL STR$UPCASE(WMOT,WMOT)
IF (WMOT(1:1).EQ.'-') THEN
  WMOT = WMOT(2:10)
  JKS(LSYMB) = -1
END IF
SYMBOL(LSYMB) = WMOT
RETURN

```

```

20 READ (WMOT,*) VALUE
RETURN
END

SUBROUTINE ERROR(ROUTINE_MESS, IERROR)
INCLUDE 'SIZES.FOR'
CHARACTER*(*) ROUTINE_MESS
CHARACTER*70 ERROR_MESS

GOTO (10, 20, 30, 40, 50) IERROR
10 ERROR_MESS='Constant expected'
GOTO 100
20 ERROR_MESS='Initial value expected'
GOTO 100
30 ERROR_MESS='Unknown variable'
GOTO 100
40 ERROR_MESS='Incorrect option'
GOTO 100
50 ERROR_MESS='SCF not converged'
GOTO 100
60 ERROR_MESS='Energy CIPSI-file not created ?'
GOTO 100
70 ERROR_MESS='Bond distance less than 0.0'
GOTO 100
80 ERROR_MESS='Incorrect bond angle'
GOTO 100
90 ERROR_MESS='Incorrect dihedral angle'

100 WRITE (OUTPUT, 1000) ROUTINE_MESS, ERROR_MESS
CALL EXIT
1000 FORMAT ('%', A, '-E-', A)
END

SUBROUTINE WARNING(IWARNG)

GOTO (100, 200) IWARNG
STOP ' %PENTE-F-Incorrect warning code'
100 WRITE (*, 1000)
RETURN
200 WRITE (*, 1010)
RETURN

1000 FORMAT ('%ZMATRIX-W-Incorrect bond or dihedral angle, modified')
1010 FORMAT ('%CONTROL-W-Blank line found in Input File')
END

SUBROUTINE GEOM
INCLUDE 'SIZES.FOR'
CHARACTER*2 ATOM(MAXATOM)
COMMON /GEOTRY/ ATOM, NCONEC(3, MAXATOM), XVAL(3, MAXATOM), IATOM,
- YVAL(3, MAXATOM)

JSYM = 1
DO 10 I=1, IATOM
DO 10 J=1, 3
IF (XVAL(J, I).EQ. -3000.0) THEN
CALL SYMSER(JSYM, VALUE)

```

```

        YVAL(J, I) = VALUE
    ELSE
        YVAL(J, I) = XVAL(J, I)
    END IF
    IF (I.EQ.1) GOTO 10
    IF (J.EQ.1) THEN
        IF (YVAL(1, I).LE.0.0) CALL ERROR('GEOM', 7)
    ELSEIF (J.EQ.2) THEN
        IF (ABS(YVAL(2, I)).GT.180.0) CALL ERROR('GEOM', 8)
    ELSE
        IF (ABS(YVAL(3, I)).GT.180.0) CALL ERROR('GEOM', 9)
    END IF
10 CONTINUE
    RETURN
    END

```

```

SUBROUTINE SYMSER(JSYM, VALUE)
    INCLUDE 'SIZES.FOR'
    CHARACTER*10 SYMBOL(MAXSYM), USYMBOL(MAXSYM)
    COMMON /ZSYMBL/ SYMBOL, JKS(MAXSYM), RVALUE(MAXSYM), LSymb,
    - USYMBOL, IUNIQ

    DO 10 I=1, IUNIQ
        IF (USYMBOL(I).EQ.SYMBOL(JSYM)) THEN
            VALUE = RVALUE(I)*JKS(JSYM)
            JSYM = JSYM+1
            RETURN
        END IF
    10 CONTINUE
    END

```

```

SUBROUTINE CONTROL
INCLUDE 'SIZES.FOR'
CHARACTER*80 BUFFER
CHARACTER*10 WMOT,METHOD
LOGICAL RESTART
DATA RESTART /.FALSE./
COMMON /OPTION/ IOPT(10), IDUM(6), METHOD, RESTART
DATA IOPT /4,4,8,1,5,5*0/ METHOD /'DEFAULT'/
COMMON /FORCES/ EO, FORCE(MAXSYM,MAXSYM), GRAD(MAXSYM),
- EPLUS(MAXSYM), IFORCE, E1, E2, E3

10 READ (INPUT,1000) BUFFER(1:80)           ! Read a line
   IF (BUFFER(1:1).NE. '#') RETURN         ! Test first character for #
   WRITE (OUTPUT,1010) BUFFER             ! Write line in output file
   BUFFER = BUFFER(2:80)

C
C \\\ Command processing
C
CALL WORD(BUFFER,WMOT,LENG)                ! Test for a blank line
IF (LENG.EQ.1) THEN
  CALL WARNING(2)
  GOTO 10
END IF
IF (WMOT.EQ. 'END') THEN                  ! #END command : RETURN
  RETURN
ELSEIF (WMOT.EQ. 'PRINT') THEN           ! #PRINT command
  L=0
20 CALL WORD(BUFFER,WMOT,LENG)           ! Read print options
   IF (LENG.EQ.1) THEN                  ! Test for no print options
     IF (L.EQ.0) CALL ERROR('CONTROL',4)
     GOTO 25
   END IF
   L=1
   IF (WMOT.EQ. 'INTERNAL') THEN        ! Print internal coordinates
     IOPT(1)=IBSET(IOPT(1),0)          ! Set bit 0
   ELSEIF (WMOT.EQ. 'CARTESIAN') THEN   ! Print cartesian coordinates
     IOPT(1)=IBSET(IOPT(1),1)          ! Set bit one
   ELSEIF (WMOT.EQ. 'FORCE') THEN      ! Print force constant matrix
     ! (default)
     IOPT(1)=IBSET(IOPT(1),2)          ! Set bit two
   ELSEIF (WMOT.EQ. 'HESS') THEN        ! Print Hessian matrix
     IOPT(1)=IBSET(IOPT(1),3)          ! Set bit three
   ELSEIF (WMOT.EQ. 'ENERGY') THEN     ! Print total energy
     IOPT(1)=IBSET(IOPT(1),4)          ! Set bit four
   ELSE
     CALL ERROR('CONTROL',4)           ! Unknown option
   END IF
   GOTO 20
25 CONTINUE
   ELSEIF (WMOT.EQ. 'GCONV') THEN       ! Gradient convergence test
     ! #GCONV n
     READ (BUFFER,*) IOPT(2)
   ELSEIF (WMOT.EQ. 'RESTART') THEN    ! #RESTART
     RESTART = .TRUE.
   ELSEIF (WMOT.EQ. 'ECONV') THEN     ! Energy convergence test
     READ (BUFFER,*) IOPT(3)
   ELSEIF (WMOT.EQ. 'MAXIT') THEN     ! Iteration limit

```

```

      READ (BUFFER,*) IOPT(5)
      ELSEIF (WMOT.EQ.'METHOD') THEN                ! Method for update force
                                                    ! constant matrix

      CALL WORD(BUFFER,WMOT,LENG)
      IF (LENG.EQ.1) CALL ERROR('CONTROL',4)
      IF (WMOT.EQ.'FULL'.OR.WMOT.EQ.'DIAG'.OR.
- WMOT.EQ.'DEFAULT') THEN
          METHOD = WMOT
      ELSE
          CALL ERROR('CONTROL',4)
      ENDIF
      ELSEIF (WMOT.EQ.'IC') THEN                    ! Post-SCF optimization
          IOPT(7) = 1
          READ(BUFFER,*) IOPT(4)
      ELSEIF (WMOT.EQ.'ZMAT') THEN
          CALL ZMATRIX
      ELSEIF (WMOT.EQ.'FORCE') THEN                ! Initial approach to force
                                                    ! constant matrix

          IFORCE = .TRUE.
          READ (BUFFER,*) N
          DO I=1,N
              READ(INPUT,*) (FORCE(I,J),J=1,I)
          END DO
          DO I=1,N
              DO J=1,I
                  FORCE(J,I)=FORCE(I,J)
              END DO
          END DO
      ELSE
          CALL ERROR('CONTROL',4)                  ! Unknown command
      END IF
      GOTO 10
1000 FORMAT (A80)
1010 FORMAT (1X,A80)
      END

```

```

SUBROUTINE CART(CORINT,NCONEC,XCART,NAT)
  IMPLICIT REAL*8(A-H,O-Z)

```

```

C
C   Conversion Internal coordinates -> Cartesian coordinates
C
C   ... CORINT   Internal coordinates   CORINT(1,*) - Bond length
C                                           CORINT(2,*) - Plane angle
C                                           CORINT(3,*) - Dihedral angle
C
C   NCONEC      Conection points
C   XCART       Cartesian coordinates
C   NAT        Total number of atoms
C

```

```

  DIMENSION CORINT(3,*), NCONEC(3,*), XCART(3,*)
  DIMENSION VBA(3), VCA(3), TRANS(3,3), PRC(3), RJA(3)

```

```

  XCART(1,1)=ZERO
  XCART(2,1)=ZERO
  XCART(3,1)=ZERO
  XCART(2,2)=ZERO
  XCART(3,2)=ZERO
  XCART(3,3)=ZERO

```

```

XCART(1,2)=CORINT(1,2)
IF (NCONEC(1,3).EQ.1) THEN
  XCART(1,3)=CORINT(1,3)*COSD(CORINT(2,3))
ELSE
  XCART(1,3)=XCART(1,2)-CORINT(1,3)*COSD(CORINT(2,3))
END IF
XCART(2,3)=CORINT(1,3)*SIND(CORINT(2,3))
DO 140 I=4,NAT
  DSQ=ZERO
  DO 100 M=1,3
    VBA(M)=XCART(M,NCONEC(2,I))-XCART(M,NCONEC(1,I))
    VCA(M)=XCART(M,NCONEC(3,I))-XCART(M,NCONEC(1,I))
100  DSQ=DSQ+VBA(M)**2
    RAB=SQRT(DSQ)
    SCALE=ZERO
    DO 110 M=1,3
      TRANS(M,1)=VBA(M)/RAB
110  SCALE=SCALE+TRANS(M,1)*VCA(M)
    DSQ=ZERO
    DO 120 M=1,3
      RJA(M)=VCA(M)-SCALE*TRANS(M,1)
120  DSQ=DSQ+RJA(M)**2
    RAJ=SQRT(DSQ)
    DO 130 M=1,3
130  TRANS(M,2)=RJA(M)/RAJ
    TRANS(1,3)=TRANS(2,1)*TRANS(3,2)-TRANS(3,1)*TRANS(2,2)
    TRANS(2,3)=TRANS(3,1)*TRANS(1,2)-TRANS(1,1)*TRANS(3,2)
    TRANS(3,3)=TRANS(1,1)*TRANS(2,2)-TRANS(2,1)*TRANS(1,2)
    PRC(1)=CORINT(1,I)*COSD(CORINT(2,I))
    PRC(2)=CORINT(1,I)*SIND(CORINT(2,I))*COSD(CORINT(3,I))
    PRC(3)=CORINT(1,I)*SIND(CORINT(2,I))*SIND(CORINT(3,I))
    DO 140 M=1,3
      XCART(M,I)=XCART(M,NCONEC(1,I))
    DO 140 K=1,3
140  XCART(M,I)=XCART(M,I)+TRANS(M,K)*PRC(K)
  RETURN
END

```

SUBROUTINE ENERGY(ENERG)

INCLUDE 'SIZES.FOR'

INCLUDE '(\$SSDEF)'

C ... This subroutine calls external programs (PSHONDO, IJKL and CIPSI)
C and read adequate energy values.

```

INTEGER          STATUS
REAL*4           CHECK
CHARACTER*2      ATOM(MAXATOM)
DIMENSION        NUMERO(10), EDIAG(10), EMP(10)

```

```

COMMON /OPTION/ IOPT(10), IREST
COMMON /GEOTRY/ ATOM, NCONEC(3,MAXATOM), XVAL(3,MAXATOM),
- IATOM, YVAL(3,MAXATOM), XCART(3,MAXATOM)

```

C
C If not a RESTART deletes intermediate files

C IF (IREST.EQ.1) CALL LIB\$DELETE_FILE('FORO*.DAT;*')

```

CALL PRINT
CALL HONDO(XCART, IATOM, ATOM)      ! Writes PSHONDO input file
GOTO (100,200,300) IREST
100 IREST = 1
CALL LIB$SET_LOGICAL('FOR005', 'HONDO_IN')
C
C ... Calls PSHONDO program. Wait for completion.
C
STATUS = LIB$SPAWN('RUN PENTE_DIR: PSHONDO.EXE', , 'HONDO_OUT'
- , , , IER)
C
C ... Check completion status
C
IF (STATUS .NE. SS$_NORMAL) CALL LIB$STOP(%VAL(STATUS))
IF (IER .NE. SS$_NORMAL) CALL LIB$STOP(%VAL(IER))
200 IREST = 2
C
C ... Reads SCF energy and additional data from PSHONDO file 2
C
OPEN (UNIT=2, STATUS='OLD', FORM='UNFORMATTED',
- READONLY)
10 READ (2, END=20)                ! Search last record
GOTO 10
20 BACKSPACE(2)
C
C ... Read data on last record of PSHONDO file 2
C ... Variable meaning:
C NREC = (INTEGER*4)      not used
C ENUC = (REAL*8)        nuclear energy
C ENERG = (REAL*8)       scf total energy
C CHECK = (REAL*4)       check code, = 234.1 if SCF converged
C
READ (2) NREC, ENUC, ENERG, CHECK
CLOSE (2)
IF (CHECK.NE.234.1) CALL ERROR('ENERGY', 5)
IF (BTEST(IOPT(1), 4)) WRITE(OUTPUT, 1000) ENERG
IOPT(6)=IOPT(6)+1                ! Count of energy-evaluation calls
IF (IOPT(7).EQ.0) THEN           ! Return if IC is not requested
IREST=1
RETURN
END IF
CALL IOFILE(1)                    ! Save intermediate results
CALL LIB$SET_LOGICAL('FOR005', 'IJKL_IN')
C
C ... Calls IJKL program. Wait for completion. No data from/to IJKL
C
STATUS = LIB$SPAWN('RUN PENTE_DIR: IJKL.EXE', , 'IJKL_OUT'
- , , , IER)
C
C ... Check completion status.
C
IF (STATUS .NE. SS$_NORMAL) CALL LIB$STOP(%VAL(STATUS))
IF (IER .NE. SS$_NORMAL) CALL LIB$STOP(%VAL(IER))
300 IREST = 3
CALL IOFILE(1)                    ! Save intermediate results
CALL LIB$SET_LOGICAL('FOR005', 'CIPSI_IN')
C

```

```

C ... Calls CIPSI program. Wait for completion.
C
  STATUS = LIB$SPAWN('RUN PENTE_DIR:CIP1.EXE',, 'CIPSI_OUT',
-   ,,,, IER)
C
C ... Check completion status.
C
  IF (STATUS .NE. SS$_NORMAL) CALL LIB$STOP(%VAL(STATUS))
  IF (IER .NE. SS$_NORMAL) CALL LIB$STOP(%VAL(IER))
C
C ... Read CI eigenvalues and perturbation energies from file 7
C generated by CIPSI program
C Variable meaning:
C METAT = (INTEGER*4) Number of eigenvalues calculated
C NUMERO = (INTEGER*4) vector, not used
C EDIAG = (REAL*8) vector, diagonalization energies (do not
C include reference energy)
C EMP = (REAL*8) vector, total energies for states handled in
C perturbation (MP2)
C
  REWIND (7)
  READ (7,ERR=900) METAT, (NUMERO(I), I=1, METAT), (EDIAG(I), I=1, METAT)
  READ (7,ERR=900,END=310) (EMP(I), I=1, METAT)
  ENERG = EMP(IOPT(4))
  IF (BTEST(IOPT(1),4)) WRITE(OUTPUT,1010) ENERG
  GOTO 320
C
C ... Read reference energy from file 25
C
310 REWIND(25)
  READ (25) E_SCF
  CLOSE (25,DISP='DELETE')
  ENERG = E_SCF + EDIAG(IOPT(4)) ! Total Energy = Reference +
! Diagonalization

320 IREST = 1
  CLOSE (7,DISP='DELETE')
  RETURN

900 CALL ERROR('ENERGY',6) ! Energy CIPSI-file not created ?

1000 FORMAT(/' TOTAL SCF ENERGY ',F20.8)
1010 FORMAT(/' TOTAL ENERGY ',F20.8)
  END

  SUBROUTINE IOFILE(N)
  INCLUDE 'SIZES.FOR'
  CHARACTER*10 SYMBOL(MAXSYM), USYMBOL(MAXSYM)

  COMMON /OPTION/ IOPT(10), IREST, II, JJ, KK, LL, ITER
  LOGICAL IFORCE
  COMMON /FORCES/ EO, FORCE(MAXSYM,MAXSYM), GRAD(MAXSYM),
- EPLUS(MAXSYM), IFORCE, E1, E2, E3
  COMMON /ZSYMBL/ SYMBOL, JKS(MAXSYM), RVALUE(MAXSYM)
C
C ... Save restart data in unit IOFILE
C
C ... Variables saved:

```

```

C      IREST      . Restart option
C      II, JJ, KK, LL      . Indexes of the last gradient/force constant
C                          . calculated
C      EO          . Total Energy of the reference geometry
C      GRAD        . Gradient vector
C      EPLUS       . Total Energies corresponding to positive
C                          . variations for each coordinate (needed for
C                          . off-diagonal force constant calculation)
C      FORCE        . Force constant matrix
C      RVALUE      . Actual values of geometrical variables
C      IFORCE      . Flag (see routine OPTIM)
C

```

```

OPEN (UNIT=IFILE, FILE='IOFILE', STATUS='UNKNOWN',
- FORM='UNFORMATTED')
IF (N.EQ.0) THEN
  READ(IFILE) IREST, II, JJ, KK, LL, EO, GRAD, EPLUS
  READ(IFILE) FORCE
  READ(IFILE) RVALUE, IFORCE
  CALL GEOM
  IDUM = IOPT(1)
  IOPT(1) = 1
  WRITE (OUTPUT, 1000)
  CALL PRINT
  IOPT(1) = IDUM
ELSE
  WRITE(IFILE) IREST, II, JJ, KK, LL, EO, GRAD, EPLUS
  WRITE(IFILE) FORCE
  WRITE(IFILE) RVALUE, IFORCE
END IF
CLOSE (IFILE)
1000 FORMAT (' Reference Geometry')

RETURN
END

```

```

SUBROUTINE OPTIM
INCLUDE 'SIZES.FOR'
CHARACTER*10      SYMBOL(MAXSYM), USYMBOL(MAXSYM), METHOD
CHARACTER*2       ATOM(MAXATOM)

```

```

LOGICAL IFORCE, CONV, GREENST, RESTART
COMMON /OPTION/ IOPT(10), IREST, II, JJ, KK, LL, ITER, METHOD,
- RESTART
DATA II, JJ, KK, LL /4*1/
COMMON /ZSYMBL/ SYMBOL, JKS(MAXSYM), RVALUE(MAXSYM), LSymb,
- USYMBOL, IUNIQU, DVALUE(MAXSYM)
COMMON /GEOTRY/ ATOM, NCONEC(3, MAXATOM), XVAL(3, MAXATOM),
- IATOM, YVAL(3, MAXATOM), XCART(3, MAXATOM)
DATA IFORCE /.FALSE./
COMMON /FORCES/ EO, FORCE(MAXSYM, MAXSYM), GRAD(MAXSYM),
- EPLUS(MAXSYM), IFORCE, E1, E2, E3
DATA EO /0.0D0/
DIMENSION DELTA(MAXSYM), HESS(MAXSYM, MAXSYM), INEG(MAXSYM)

```

```

IOPT(6)=0          ! Count of function evaluation calls
IF (RESTART) CALL IOFILE(0)
IF (EO.EQ.0.0) THEN

```

```

        IDUM = IOPT(1)
        IOPT(1) = IBSET(IOPT(1),0)
        CALL GEOM
        CALL CART(YVAL,NCONEC,XCART,IATOM)           ! Reference geometry
        CALL ENERGY(E0)                             ! Reference energy
        IOPT(1) = IDUM
        CALL IOFILE(1)
    END IF
C
C \\\ GRADIENTS (ONE POINT)
C
    10 CONV = .TRUE.
    DO WHILE (II.LE. IUNIQ)
        RVALUE(II) = RVALUE(II) + DVALUE(II)
        CALL GEOM
        CALL CART(YVAL,NCONEC,XCART,IATOM)
        CALL ENERGY(EPLUS(II))
        GRAD(II) = (EPLUS(II) - E0)/DVALUE(II)
        RVALUE(II) = RVALUE(II) - DVALUE(II)
        II = II+1
        CALL IOFILE(1)
    END DO
C
C \\\ DIAGONAL ELEMENTS FORCE CONSTANT MATRIX
C
    DO WHILE (JJ.LE. IUNIQ)
        IF (METHOD.EQ. 'FULL' .OR.
-         ABS(GRAD(JJ)).GT.10.0**-IOPT(2) .OR.
-         .NOT. IFORCE) THEN
            RVALUE(JJ) = RVALUE(JJ) - DVALUE(JJ)
            CALL GEOM
            CALL CART(YVAL,NCONEC,XCART,IATOM)
            CALL ENERGY(TEMPO)
            RVALUE(JJ) = RVALUE(JJ) + DVALUE(JJ)
C
C GRADIENT (TWO POINT)
C
            GRAD(JJ) = (EPLUS(JJ)-TEMPO)/(2*DVALUE(JJ))
            FORCE(JJ,JJ) = (EPLUS(JJ)+TEMPO-2*E0)/DVALUE(JJ)**2
        END IF
        CALL IOFILE(1)
        JJ = JJ+1
    END DO
C
C \\\ OFF DIAGONAL ELEMENTS
C
    IF (METHOD.EQ. 'FULL' .OR.
-     (METHOD.EQ. 'DEFAULT' .AND. .NOT. IFORCE)) THEN
        DO WHILE (KK.LT. IUNIQ)
            IF (.NOT.RESTART) LL = KK+1
            RESTART = .FALSE.
            DO WHILE (LL.LE. IUNIQ)
                CALL IOFILE(1)
                RVALUE(KK) = RVALUE(KK) + DVALUE(KK)
                RVALUE(LL) = RVALUE(LL) + DVALUE(LL)
                CALL GEOM
                CALL CART(YVAL,NCONEC,XCART,IATOM)

```

```

        CALL ENERGY(TEMPO)
        RVALUE(KK) = RVALUE(KK) - DVALUE(KK)
        RVALUE(LL) = RVALUE(LL) - DVALUE(LL)
        FORCE(KK, LL) = (E0+TEMPO-EPLUS(LL)-EPLUS(KK))/
            (DVALUE(KK)*DVALUE(LL))
        FORCE(LL, KK) = FORCE(KK, LL)
        LL = LL+1
    END DO
    KK = KK+1
    END DO
    END IF
    IFORCE = .TRUE.          ! IForce set to True means that there is
                            ! a Force Constant matrix that can be used
                            ! in next cycles

20 CONTINUE
C
C \\ \ PRINT OUT GRADIENTS
C
    WRITE (OUTPUT, 1000) ITER, IOPT(6)
    CONV = .TRUE.
    DO I=1, IUNIQ
    IF (ABS(GRAD(I)).LT.10.0**-IOPT(2)) THEN
        MGRAD = 'YES '
    ELSE
        MGRAD = 'NOT '
        CONV = .FALSE.
    END IF
    WRITE (OUTPUT, 1010) USYMBOL(I), GRAD(I), MGRAD
    END DO
    WRITE (OUTPUT, 1020)
C
C \\ \ PRINT OUT FORCE CONSTANT MATRIX
C
    WRITE (OUTPUT, 1030)
    CALL MATOUT(FORCE, MAXSYM, MAXSYM, IUNIQ, IUNIQ, 2, OUTPUT, GRAD)
C
C \\ \ TEST FOR NEGATIVE EIGENVALUE
C
    IFORCE = GREENST(FORCE, IUNIQ, INEG)          ! If there is some negative
                                                ! eigenvalues IFORCE is set
                                                ! to False. The Force Constant Matrix
                                                ! cannot be used in next iterations

    I = 1
    DO WHILE (INEG(I).NE.0)
        IF (ABS(GRAD(I)).LT.1.0E-3) GRAD(I) = 1.E-3
        I = I+1
    END DO
C
    DO I=1, IUNIQ
    DO J=1, IUNIQ
    HESS(I, J) = -FORCE(I, J)
    END DO
    END DO
    CALL INVERT(HESS, MAXSYM, IUNIQ)
    IF (BTEST(IOPT(1), 3)) THEN
        WRITE (OUTPUT, 1040)
        CALL MATOUT(HESS, MAXSYM, MAXSYM, IUNIQ, IUNIQ, 2, OUTPUT, GRAD)

```

```

END IF
C
DO I=1, IUNIQ
TEMPO = 0.0
DO J=1, IUNIQ
TEMPO = TEMPO + GRAD(J)*HESS(I, J)
END DO
DELTA(I) = TEMPO
END DO
IF (BTEST(IOPT(1),2)) WRITE (OUTPUT,1050) (DELTA(I), I=1, IUNIQ)
C
C \\\ RETURN IF CONVERGED
C
IF (CONV) RETURN
C
C \\\ FIRST POINT IN LINEAL SEARCH
C
IF (E1.EQ.0.0) THEN
DO I=1, IUNIQ
EPLUS(I) = RVALUE(I)
RVALUE(I) = RVALUE(I) + DELTA(I)
END DO
CALL GEOM
CALL CART(YVAL, NCONEC, XCART, IATOM)
CALL ENERGY(E1)
CALL IOFILE(1)
END IF
C
C \\\ SECOND POINT
C
IF (E2.EQ.0.0) THEN
DO I=1, IUNIQ
RVALUE(I) = RVALUE(I) + DELTA(I)
END DO
CALL GEOM
CALL CART(YVAL, NCONEC, XCART, IATOM)
CALL ENERGY(E2)
CALL IOFILE(1)
END IF
C
A = (E2+E0)/2-E1
B = E1-E0-A
IF (A.LT.0.0) WRITE(OUTPUT,1060) A
X = -B/(2*A)
C
C \\\ NEW MINIMUM ENERGY POINT
C
IF (E3.EQ.0.0) THEN
DO I=1, IUNIQ
RVALUE(I) = EPLUS(I) + X*DELTA(I)
END DO
IDUM = IOPT(1)
IOPT(1) = IBSET(IOPT(1),0)
CALL GEOM
CALL CART(YVAL, NCONEC, XCART, IATOM)
CALL ENERGY(E3)
IOPT(1) = IDUM

```

```

      CALL IOFILE(1)
      END IF
      IF (E3.GT.E0) THEN
        WRITE (OUTPUT,1070)
        IF (E1.GT.E0 .AND. E2.GT.E0) THEN
          WRITE(OUTPUT,1080)
        END IF
      END IF
      STOP
    END IF
  C
  C \\\ PRINT OUT RESULTS
  C
    WRITE (OUTPUT,1090) E0,E3,E3-E0
    IF (ABS(E3-E0).LT.10.0**-IOPT(3)) THEN
      WRITE (OUTPUT,1100)
      RETURN
    END IF
    ITER = ITER+1
    E0 = E3
    E1 = 0.0
    E2 = 0.0
    E3 = 0.0
    IOPT(6)=0
    II = 1
    JJ = 1
    KK = 1
    LL = 1
    CALL IOFILE(1)
    IF (ITER.LT. IOPT(5)) GOTO 10
    WRITE (OUTPUT,1110)

    RETURN

1000 FORMAT ('1'//X,44('=')) /
      - ' ITER = ',I3,12X,' CALLS TO ENERGY = ',I4/
      - 10X,' VARIABLE GRADIENT CONVERGED?' /
1010 FORMAT (14X,A8,X,F9.5,5X,A4)
1020 FORMAT (X,44('=')) /
1030 FORMAT (/X,47('=')) /
      - ' Force Constant Matrix (mdyn/A, mdyn and mdyn.A)' /
      - X,47('='))
1040 FORMAT (/X,16('=')) /
      - ' HESSIAN MATRIX' /
      - X,16('='))
1050 FORMAT (/ ' LINEAL SEARCH : ',(T20,4F10.5))
1060 FORMAT (/ ' !! WARNING !! NEGATIVE EIGENVALUE IN LINEAL SEARCH',
      - ' A = ',D10.3/)
1070 FORMAT (/ ' ENERGY FROM LINEAL SEARCH GREATER THAN LAST MINIMUM'
      - / ' OPTIMIZATION NOT CONVERGED - PROGRAM STOPPED' )
1080 FORMAT (' ALL ENERGY VALUES FROM LINEAL SEARCH ARE GREATER THAN'
      - ' LAST MINIMUM VALUE' )
1090 FORMAT(/X,43('='))
      - / ' PREVIUS MINIMUM ENERGY ',F20.8
      - / ' NEW MINIMUM ENERGY ',F20.8
      - / ' CONVERGENCE ',F20.8
      - /X,43('='))
1100 FORMAT (/ ' >> ENERGY IS CONVERGED. PROGRAM STOPPED <<' )

```

1110 FORMAT (/ >> STEPS LIMITS EXCEEDED <<')

END

```
SUBROUTINE HONDO(X,NATOM,SYMBOL)
CHARACTER*2 SYMBOL(*)
CHARACTER*132 BUFFER
REAL*8 X(3,*)
INTEGER STR$FIND_FIRST_NOT_IN_SET
```

C
C THIS SUBROUTINE READS A MODEL FILE FOR PSHONDO PROGRAM A REWRITES HIM
C WITH NEW CARTESIAN COORDINATES

C Note Pshondo geometry must be on a unique record beginning
C by: "X=". This record will be rewritten with the new geometry
C

```
OPEN (UNIT=1, FILE='HONDO_IN', CARRIAGECONTROL='LIST',
- STATUS='OLD')
OPEN (UNIT=2, FILE='HONDO_IN', CARRIAGECONTROL='LIST',
- STATUS='NEW')
```

```
K=1
10 READ (1,1000,END=20) BUFFER
IDUM = STR$TRIM(BUFFER,BUFFER,L)
IF (L.EQ.0) GOTO 10
IDUM = STR$FIND_FIRST_NOT_IN_SET(BUFFER,' ')
IF (BUFFER(IDUM:IDUM).EQ.'X') THEN
DO WHILE (SYMBOL(K).EQ.'*')
K = K+1
END DO
WRITE (2,1010) (X(L,K),L=1,3)
K = K+1
ELSE
WRITE (2,'(A<L>)' ) BUFFER(1:L)
END IF
GOTO 10
20 CLOSE (1,DISP='DELETE')
CLOSE (2)
RETURN
```

1000 FORMAT(A132)

1010 FORMAT(' X=',F12.7,',', Y=',F12.7,',', Z=',F12.7,',',')
END

```
SUBROUTINE PRINT
INCLUDE 'SIZES.FOR'
CHARACTER*2 ATOM(MAXATOM)
COMMON /OPTION/ IOPT(10)
COMMON /GEOTRY/ ATOM,NCONEC(3,MAXATOM),XVAL(3,MAXATOM),IATOM,
- YVAL(3,MAXATOM),XCART(3,MAXATOM)
```

```
IF (BTEST(IOPT(1),0)) THEN
WRITE(OUTPUT,1000)
DO I=1,IATOM
IF (I.EQ.1) THEN
WRITE(OUTPUT,1010) ATOM(I)
ELSEIF (I.EQ.2) THEN
WRITE(OUTPUT,1010) ATOM(I),YVAL(1,I)
```

```

ELSEIF (I.EQ.3) THEN
    WRITE(OUTPUT,1010) ATOM(I),YVAL(1,I),YVAL(2,I)
ELSE
    WRITE(OUTPUT,1010) ATOM(I),(YVAL(J,I),J=1,3),
-    (NCONEC(J,I),J=1,3)
    END IF
    END DO
    END IF
    IF (BTEST(IOPT(1),1)) THEN
        WRITE(OUTPUT,1020)
        WRITE(OUTPUT,1030) (ATOM(I),(XCART(J,I),J=1,3),I=1,IATOM)
    END IF
    RETURN

1000 FORMAT(// ' Internal Coordinates (Angstroms and degrees)'/)
1010 FORMAT(5X,A2,F10.4,2F10.2,4X,3I3)
1020 FORMAT(// ' Cartesian Coordinates (Angstroms)'/)
1030 FORMAT(5X,A2,3F12.7)
    END

    FUNCTION GREENST(FORCE,NCOOR,INEG)
    INCLUDE 'SIZES.FOR'
    DIMENSION FORCE(MAXSYM,MAXSYM),FORCA(MAXSYM,MAXSYM),
-    VEC(MAXSYM,MAXSYM),C(MAXSYM),INEG(MAXSYM)
    LOGICAL*1 NEGATIVE,GREENST

C
C ... Check for negative eigenvalues of the Force Constant Matrix. If it
C finds some negative eigenvalue the Force Constant Matrix is redefined
C so that all eigenvalues are positive
C
    DO 10 I=1,NCOOR
    DO 10 J=1,NCOOR
10 FORCA(I,J) = FORCE(I,J)

    NEGATIVE = .FALSE.
    CALL JACOBI(FORCA,VEC,C,NCOOR,MAXSYM)
    WRITE (OUTPUT,1010) (C(I),I=1,NCOOR)
    J = 1
    DO 20 I=1,NCOOR
    IF (C(I).GT.0.0) GOTO 20
        NEGATIVE = .TRUE.
        INEG(J) = I
        J = J+1
20 CONTINUE
    INEG(J) = 0
    IF (.NOT.NEGATIVE) THEN
        GREENST=.TRUE.
        RETURN
    END IF

    WRITE (OUTPUT,1000)
    DO 30 I=1,NCOOR
30 C(I) = 1/SQRT(ABS(FORCE(I,I)))
    DO 40 I=1,NCOOR
    DO 40 J=1,NCOOR
40 FORCA(I,J) = C(I)*FORCE(I,J)*C(J)

```

```

CALL JACOBI (FORCA, VEC, C, NCOOR, MAXSYM)

DO 50 K=1, NCOOR
50 C(K) = ABS(C(K))

DO 60 I=1, NCOOR
DO 60 J=I, NCOOR
SUM = 0.0
DO 70 K=1, NCOOR
70 SUM = SUM + VEC(I, K)*VEC(J, K)/C(K)
60 FORCA(I, J) = SUM
C
C FORCE CONSTANT MATRIX RECONSTRUCTION
C
CALL INVERT (FORCA, MAXSYM, NCOOR)
DO 80 I=1, NCOOR
80 C(I) = SQRT (ABS (FORCE (I, I)))
DO 90 I=1, NCOOR
DO 90 J=1, NCOOR
90 FORCE (I, J) = C(I)*FORCA (I, J)*C(J)

1000 FORMAT (/ ' *** NEGATIVE EIGENVALUE (USING Greenstadt METHOD) ***'
-          /' +    NEGATIVE'
-          /' +    NEGATIVE' )
1010 FORMAT (/ ' EIGENVALUES OF THE FORCE CONSTANT MATRIX ->' //
- (8F10.4))
GREENST = .FALSE.
RETURN
END

```

APENDICE II: ESTADOS RYDBERG Y TERM-VALUES

1 Estados Rydberg y term-values

El estudio de los espectros electrónicos en el vuv posee ciertas características diferenciales respecto al de la región vis.-uv. Mientras que en esta última zona las transiciones pueden clasificarse como transiciones en la capa de valencia, en el vuv aparecen transiciones a estados cuasi-atómicos o Rydberg.

Utilizando un modelo muy simple, podemos definir un estado Rydberg como aquel en el que el electrón excitado para ocupar un orbital con un número cuántico principal n superior al de los orbitales de la capa de valencia. Así, por ej. en el átomo de C el primer estado Rydberg está asociado a la configuración $1s^2 2s^2 p^1 3s^1$.

Las transiciones Rydberg pueden agruparse en series que convergen, cada una de ellas, hacia uno de los potenciales de ionización del sistema y cuyas frecuencias siguen la fórmula

$$h\nu = \epsilon_1 - \frac{R}{(n-\delta)^2} \quad [1]$$

donde ϵ_1 es el potencial de ionización hacia el que converge la serie a medida que el número cuántico n aumenta hasta el infinito, R (109737.1 cm^{-1}) es la constante de Rydberg y δ es una cantidad conocida como defecto cuántico.

La similitud de esta expresión con la fórmula correspondiente al átomo de hidrógeno sugiere que, al igual que en este átomo, las transiciones Rydberg son características de un sistema monoeléctrico, en el que el electrón excitado está a una distancia suficientemente grande del core como para contemplar este como una carga

puntual. Es este aspecto cualitativo, un radio promedio mucho mayor que el correspondiente a los orbitales de valencia, lo que distingue a un orbital Rydberg en un átomo o molécula. En sistemas polieletrónicos, el electrón que ocupa el orbital Rydberg interaccionará en una cierta medida con los electrones del core. Esta interacción producirá una desviación del core de la imagen de carga puntual impenetrable y es medida mediante el defecto cuántico δ .

Una transición Rydberg se caracteriza no sólo por su frecuencia, sino también por el term-value $R/(n-\delta)^2$, que es la diferencia entre el potencial de ionización y la frecuencia de absorción. En general es preferible la comparación de los term-values calculados y experimentales, a comparar directamente las frecuencias de absorción. Ello es debido a que los efectos de reorganización del core son mínimos entre el estado Rydberg y el ion positivo, por ser ambos estados muy similares. El trabajo desarrollado por Robin¹ ha demostrado la utilidad del concepto de term-value en la interpretación de los espectros electrónicos en el vuv.

Bibliografia

- ¹ Robin, M.B.; *Higher Excited States of Polyatomic Molecules*; Vols. I-III (Academic Press, New York, 1974 (vols. I y II), 1985 (vol. III))

APENDICE III: BASES

Tabla 1: Base atómica usada sobre el átomo de hierro para el cálculo IC del espectro electrónico del $\text{Fe}(\text{CO})_5$.

Tipo	Exponente	Coefficiente de contracción
S	0.568238	-0.313104
S	0.139896	0.558351
S	0.045841	1.0
S	0.019760	1.0
S	0.005238	1.0
P	1.040094	-0.082696
P	0.190431	0.552942
P	0.060701	1.0
P	0.014290	1.0
D	21.693742	0.070869
D	6.528837	0.239360
D	2.254905	0.447715
D	0.779185	0.393666
D	0.270225	0.178346
D	0.096577	0.025645
D	0.011350	1.0

Tabla 2: Base atómica usada sobre el átomo de hierro para el cálculo CASSCF/CCI del espectro electrónico del $\text{Fe}(\text{CO})_5$

Tipo	Exponente	Coefficiente de contracción
S	0.25753900E+06	0.29000000E-03
S	0.38636900E+05	0.22600000E-02
S	0.88914399E+04	0.11520000E-01
S	0.25440100E+04	0.45660000E-01
S	0.84477700E+03	0.14035000E+00
S	0.31252700E+03	0.31420000E+00
S	0.12559300E+03	0.40881000E+00
S	0.53498700E+02	0.21157000E+00
S	0.17715100E+02	0.10000000E+01
S	0.73767700E+01	0.10000000E+01
S	0.20184700E+01	0.10000000E+01
S	0.77993500E+00	0.10000000E+01
S	0.29850000E+00	0.10000000E+01
S	0.11422000E+00	0.10000000E+01
S	0.41889000E-01	0.10000000E+01
S	0.13963000E-01	0.10000000E+01
S	0.46543000E-02	0.10000000E+01
S	0.15514400E-02	0.10000000E+01
P	0.16784000E+04	0.24900000E-02
P	0.39639200E+03	0.20150000E-01
P	0.12858800E+03	0.92010000E-01
P	0.49115800E+02	0.25994000E+00
P	0.20503500E+02	0.42897000E+00
P	0.89871200E+01	0.10000000E+01
P	0.36824900E+01	0.31639000E+00
P	0.15217500E+01	0.56635000E+00
P	0.59268400E+00	0.10000000E+01
P	0.23080000E+00	0.10000000E+01
P	0.89900000E-01	0.10000000E+01

Tabla 2: (continuación)

Tipo	Exponente	Coefficiente de contracción
P	0.29966700E-01	0.10000000E+01
P	0.99880000E-02	0.10000000E+00
D	0.41452600E+02	0.23430000E-01
D	0.11540300E+02	0.12740000E+00
D	0.38854300E+01	0.32826000E+00
D	0.13238000E+01	0.44314000E+00
D	0.41668000E+00	0.10000000E+01
D	0.11330000E+00	0.10000000E+01
D	0.37766700E-01	0.10000000E+01
D	0.12588000E-01	0.10000000E+01
D	0.41963000E-02	0.10000000E+01

Tabla 3: Base de valencia usada para el átomo de manganeso, junto con los potenciales modelos de Huzinaga, para el cálculo SCF del espectro electrónico del $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$.

Tipo	Exponente	Coefficiente de contracción
S	231.04300	0.0224926
S	9.28570	-0.1254890
S	1.42460	0.2084819
S	0.63762	0.2122479
S	0.08768	-0.6252192
S	0.03259	-0.4989812
P	101.04400	-0.0786237
P	20.97030	-0.2877591
P	1.96192	0.6798339
P	0.62097	0.4061777
P	0.06900	0.5410660
P	0.02100	0.5571740
D	25.43494	0.0466964
D	6.42026	0.2125277
D	2.00032	0.4358165
D	0.61466	0.4553531
D	0.17062	0.2324332

UNIVERSIDAD DE SEVILLA

Reunido el Tribunal Integrado por los abajo firmantes
en el día de la fecha, para proponer al Consejo Universitario de

Antonio Marcial Márquez Cruz
para el estudio Teórico y Experimental de la Estructura
Electrónica de algunos Carbonilos de Metales de Transición y
Análisis del Enlace que establecen con Metales Representativos del Grupo 14
APTO CUM LAUDE

18

FEBRERO

1991

El Presidente,

El Secretario,

El Vocal,

El Presidente

El Secretario

El Doctorado

[Signature]

A. Sanchez M.

[Signature]