



**Universidad Nacional Autónoma de México**

**FACULTAD DE CIENCIAS**

**SOBRE LA ESTABILIDAD DE DIHIDRUROS DE  
METALES DE TRANSICION.  
UN ESTUDIO QUIMICO CUANTICO.  
SCF-CI de Pd-H<sub>2</sub>.**

**T E S I S**

Que para obtener el título de:

**F I S I C O**

**P r e s e n t a :**

**CRISTINA JARQUE URIBE**

**México, D. F.**

**1985**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



## **UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso**

### **DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

## INDICE

### CAPITULO I

Introducción	1
--------------	---

### CAPITULO II

2.1 Elementos de Mecánica Cuántica.	3
2.2 La Teoría de Orbitales Moleculares del Campo Autoconsistente.	12
2.3 Metodos para Resolver las Ecuaciones de Hartree-Fock.	25
2.4 El Metodo de Interacción de Configuraciones.	29

### CAPITULO III

3.1 Programa PSHONDO.	42
3.2 Programa IJKL.	43
3.3 Programa FOCK.	44
3.4 Programa CIPSI.	44

### CAPITULO IV

4.1 Los Metales de Transición en la Catálisis.	49
4.2 La Activación de la Molécula $H_2$ .	51
4.3 Detalles Computacionales y Base Usada.	53
4.4 Resultados y Discusión de Pd- $H_2$ .	57
4.5 Comparación con Otros Dihidruros de Metales de Transición.	72
4.6 Conclusiones.	80

## CAPITULO I

### INTRODUCCION

En esta tesis se hace un estudio sobre la estabilidad de algunos dihidruros de metales de transición. El interés en el estudio de metales de transición es múltiple, en particular, recientemente la activación del hidrógeno molecular por átomos metálicos ha recibido una gran atención ya que este es un paso fundamental en muchos procesos catalíticos tanto homogéneos como heterogéneos.

Como primer paso se analiza la superficie de energía potencial para encontrar las posibles estructuras estables del sistema  $M-H_2$ , y para entender los enlaces metal - hidrógeno, lo cual permite conocer la transferencia de carga y los orbitales moleculares de el(los) dihidruro(s).

La Teoría de Orbitales Moleculares nos proporciona una visión de la distribución de carga y estructura electrónica de la molécula. Sin embargo, para una mejor determinación de la superficie de energía potencial es necesario incluir los efectos de correlación electrónica lo cual se realiza en esta tesis a través del método de Interacción de Configuraciones.

En el capítulo II se plantea la ecuación de Schrodinger para un sistema molecular, se describen las aproximaciones por medio de las cuales se obtiene la ecuación de Schrodinger electrónica, y se hace una revisión sobre la Teoría de Orbitales Moleculares, los métodos para resolver las ecuaciones de Hartree-Fock, el método de Pseudopotenciales y el método de Interacción de Configuraciones.

En el capítulo III se describen los programas de computo con los que se hicieron los calculos presentados en la tesis, dichos programas son: PSHONDO, IJKL, FOCK y CIPSI.

En el capítulo IV se hace primero una breve introducción del papel de los metales de transición en la Catálisis. A continuación se presentan los resultados y discusión de los cálculos realizados para el sistema Pd-H<sub>2</sub>, y después se hace una revisión sobre otros dihidruros metálicos como son los de Li, Pt, Ag y Cu comparándolos con Pd-H<sub>2</sub>.

## CAPITULO II

La mecánica cuántica es el marco teórico dentro del cual se describen las propiedades y el comportamiento de una gran variedad de sistemas físicos que abarcan desde partículas elementales, núcleos y átomos hasta sistemas moleculares y sólidos.

### 2.1 Elementos de Mecánica Cuántica.

#### 2.1.1 La Ecuación de Schrodinger.

En la ecuación de Schrodinger para los estados estacionarios de un sistema:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (1)$$

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

Las funciones de onda  $\Psi$  que son soluciones de la ecuación anterior cumplen con las siguientes propiedades:

- 1) Están normalizadas, es decir,

$$\int \Psi^* \Psi d\tau = 1 \quad (2)$$

2) Diferentes eigenfunciones de un mismo operador son ortonormales:

$$\int \Psi_n^* \Psi_m d\tau = \delta_{nm} \quad (3)$$

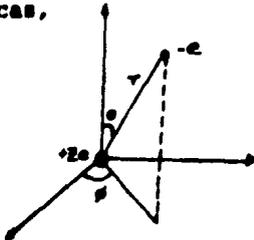
De esta manera el valor esperado de la energía está dado por:

$$E = \int \Psi^* \hat{H} \Psi d\tau \quad (4)$$

### 2.1.2 Átomos con un electrón.

El tipo de átomo más simple consiste de un electrón moviéndose en el campo de un núcleo de carga  $+Ze$ . Los orbitales atómicos se encuentran resolviendo la ecuación de Schrodinger para el sistema. Este es el único tipo de átomo para el cual es posible resolver la ecuación de Schrodinger sin hacer aproximaciones.

Tomando el origen de coordenadas en el centro de masa del sistema núcleo-electrón y tomando coordenadas esféricas,



$$x = r \operatorname{sene} \theta \operatorname{cose} \phi$$

$$y = r \operatorname{sene} \theta \operatorname{sene} \phi$$

$$z = r \operatorname{cose} \theta$$

la ecuación de Schrodinger es:

$$\left( \frac{-\hbar^2}{2\mu r^2} \left[ r \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin\theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] - \frac{Ze^2}{r} \right) \Psi(r,\theta,\phi) = E \Psi(r,\theta,\phi) \quad (5)$$

en donde  $\mu$  es la masa reducida del sistema nucleo-electrón.

Proponiendo una solución  $\Psi(r,\theta,\phi) = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\phi)$  y sustituyendola en (5) obtenemos tres ecuaciones que dependen solo de una variable y cuyas soluciones están dadas por:

$$\Phi_m(\phi) = \frac{e^{im\phi}}{\sqrt{2\pi}} \quad m = -l, -l+1, \dots, l \quad (6)$$

$$\Theta_m(\theta) = \frac{(2l+1)(l-|m|)!}{2(l+|m|)!} P_l^m(\cos\theta) \quad l = 0, 1, 2, \dots \quad (7)$$

$$R_{nl}(r) = f(r) e^{-\frac{Zr}{n}} \quad (8)$$

en donde  $P_l^m(\cos\theta)$  son los polinomios asociados de Legendre,  $f(r)$  es un polinomio en  $r$  y  $Z/n$  es el exponente orbital.

Los armónicos esféricos están definidos por:

$$Y_{lm}(\theta, \phi) = \Theta_{lm}(\theta) \Phi_m(\phi) \quad (9)$$

Las soluciones de la ecuación de Schrodinger para átomos hidrogenoides (con un solo electrón) son:

$$\Psi(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (10)$$

### 2.1.3 Sistemas con muchos electrones.

Para un átomo con un electrón la función de onda depende solamente de las coordenadas del electrón y por tanto la ecuación de Schrodinger es:

$$\hat{H}(1) \Psi(1) = E \Psi(1) \quad (11)$$

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

$$\hat{H}(1, 2, \dots, N, 1, 2, \dots, n) = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{A=1}^N \frac{\nabla_A^2}{M_A} + \sum_{A < B} \frac{Z_A Z_B e^2}{r_{AB}} - \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{P=1}^n \nabla_P^2 - \sum_A \sum_P \frac{Z_A e^2}{r_{AP}} + \sum_{P < Q} \frac{e^2}{r_{PQ}} \quad (12)$$

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

La ecuación de Schrodinger para el sistema es:

$$\hat{H}(1, 2, \dots, N, 1, 2, \dots, n) \Psi(1, 2, \dots, N, 1, 2, \dots, n) = E \Psi(1, 2, \dots, N, 1, 2, \dots, n) \quad (13)$$

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

## 2.1.4 La Aproximación de Born-Oppenheimer.

La aproximación de Born-Oppenheimer [3] consiste en separar la función de onda total  $\Psi$  en una función de onda nuclear y una función de onda electrónica, es decir,  $\Psi = \Psi_e \Psi_n$ . De manera que partimos el problema en dos partes, considerando primero el movimiento de los electrones en el campo de los núcleos estacionarios obtenemos un problema puramente electrónico para cada conjunto de posiciones nucleares. Este es un procedimiento razonable porque las masas de los núcleos son varios miles de veces mayores que las masas de los electrones, de modo que los núcleos se mueven mucho más despacio, ajustándose los electrones a las nuevas posiciones de los núcleos tan rápidamente que en cualquier instante su movimiento es como si los núcleos estuvieran en reposo en las posiciones que ocupan en ese instante.

El hamiltoniano electrónico es:

$$\hat{H}_e = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_P \nabla_P^2 - \sum_A \sum_P \frac{z_A e^2}{r_{AP}} + \sum_{PQ} \frac{e^2}{r_{PQ}} \quad (14)$$

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

$$H_e \Psi_e(1,2,\dots,n) = E \Psi_e(1,2,\dots,n) \quad (15)$$

introduciendo unidades atómicas, el hamiltoniano  $H_e$  está dado por:

$$H_e = \sum_P -\frac{1}{2} \nabla_P^2 - \sum_A \sum_P \frac{Z_A}{r_{AP}} + \sum_{P < Q} \frac{1}{r_{PQ}} \quad (16)$$

Las unidades atómicas de distancia, carga, masa y energía son:

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{m_e} = 0.52917 \times 10^{-8} \text{ cm.}$$

$$e = 4.80298 \times 10^{-10} \text{ esu}$$

$$\epsilon = \frac{e^2}{a_0} = 4.359742 \times 10^{-11} \text{ erg}$$

$$m = 9.0191 \times 10^{-28} \text{ g}$$

a la unidad atómica de energía se le llama hartree.

### 2.1.5 EL Método Variacional.

El tratamiento completo de un problema de estructura electrónica en mecánica cuántica es equivalente a encontrar la solución de la ecuación de Schrodinger del sistema. Solo para sistemas con un electrón se puede resolver esta ecuación directamente por un tratamiento

matemático, y para sistemas con muchos electrones las soluciones se obtienen por lo general por el método variacional [4].

Sabemos que para cualquier función de onda aproximada y normalizada  $\Psi$  la energía es el valor esperado del operador hamiltoniano.

$$E = \int \Psi^* \hat{H} \Psi dx \quad (17)$$

El principio variacional nos dice que la energía  $E$  (ec. 17) para cualquier función de onda aproximada  $\Psi$  se encuentra por arriba de la energía real del sistema. Por lo tanto la "mejor" función de onda es aquella para la cual se han variado todos los parámetros para dar la menor energía. Si la función de onda es capaz de una variación completamente arbitraria, aplicando el principio variacional obtendremos la solución exacta de la ecuación de Schrodinger.

Las soluciones de la ecuación de Schrodinger nos dan valores estacionarios de la energía. Esto significa que para un pequeño cambio  $\delta\Psi$ ,

$$\delta E = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = 0 \quad (18)$$

si tenemos funciones que no son completamente arbitrarias obtendremos después de aplicar el método variacional funciones de onda aproximadas.

El método variacional se usa para el cálculo de funciones de onda aproximadas en la Teoría de Orbitales Moleculares.

### 2.1.6 La Función de Onda Multielectrónica.

La función de onda completa para un electrón está dada por un producto de su función espacial con su función de spin, y se le llama un spin-orbital,

$$\phi_i = \chi_i(\mathbf{r}) \Lambda(\mathcal{S}) \quad (19)$$

un orbital espacial  $\chi_i(\mathbf{r})$  está asociado con una función de spin  $\alpha$  ( $m_s = 1/2$ ) ó  $\beta$  ( $m_s = -1/2$ ) dando lugar a dos spin-orbitales  $\chi_{i\alpha}$  ó  $\chi_{i\beta}$ .

Una función de onda que incluye el spin se obtiene como un producto de Hartree de spin-orbitales.

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) = \phi_1(1) \phi_2(2) \dots \phi_n(n) \quad (20)$$

La función de onda de  $n$  electrones debe ser antisimétrica ante el intercambio de electrones debido a que estos son fermiones. Esto nos lleva naturalmente al Principio de Exclusión de Pauli, el cual nos dice que dos electrones no pueden estar asignados al mismo spin-orbital.

El principio de antisimetría nos dice que:

$$\hat{P}_{ij} \Psi(1, 2, \dots, n) = -\Psi(1, 2, \dots, n) \quad (21)$$

en donde  $\hat{P}_{ij}$  es el operador de permutación que intercambia todas las coordenadas de los electrones  $i$  y  $j$ .

Para un sistema de  $n$  electrones, la función de onda multielectrónica antisimétrica está dada por un determinante de Slater [2].

$$\Psi(1, 2, \dots, n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \psi_1(2) & \dots & \psi_1(n) \\ \psi_2(1) & \psi_2(2) & \dots & \psi_2(n) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_n(1) & \psi_n(2) & \dots & \psi_n(n) \end{vmatrix} \quad (22)$$

Los principales métodos aproximativos considerados en la física molecular son la Teoría de Ligadura de Valencia [1] y la Teoría de Orbitales Moleculares [2].

Aunque la Teoría de Orbitales Moleculares nos da una descripción precisa de la estructura electrónica molecular solo para moléculas con un electrón, para moléculas con mas de un electrón nos da una descripción aproximada que generalmente nos es muy útil. Esta es usada con mas frecuencia que la Teoría de Unión de Valencia, cuya importancia radica en la ayuda que provee en la formulación de una visión general del enlace químico.

## 2.2 La Teoría de Orbitales Moleculares del Campo Autoconsistente.

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

### 2.2.1 Energía para una configuración de capa cerrada.

Vamos a encontrar una expresión para el valor esperado de la energía  $\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle$  en términos de los orbitales del sistema.

Para una configuración de capa cerrada tenemos  $2n$  electrones y la función de onda orbital  $\Psi$  esta dada por la ecuación 22.

Como vimos anteriormente queremos resolver la ecuación

$$\hat{H}_e \Psi_e = \epsilon \Psi_e \quad (23)$$

en donde

$$\hat{H}_e = \sum_p -\nabla_p^2 - \sum_A \sum_p \frac{Z_A}{r_{Ap}} + \sum_{p < q} \frac{1}{r_{pq}} \quad (24)$$

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

$$\hat{H}_1 = \sum_p \hat{H}_{\text{core}}(p) = \sum_p \left( -\frac{1}{2} \nabla_p^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{Ap}} \right) \quad (25)$$

$$\hat{H}_2 = \sum_{p < q} \sum \frac{1}{r_{pq}} \quad (26)$$

$\hat{H}_{\text{core}}(p)$  es el "hamiltoniano de core" de un electrón, el

cual omite las interacciones con el resto de los electrones.

Por tanto la energía esta dada por:

$$E = \langle \Psi_0 | \hat{H}_0 | \Psi_0 \rangle = \langle \Psi_0 | \hat{H}_1 | \Psi_0 \rangle + \langle \Psi_0 | \hat{H}_2 | \Psi_0 \rangle \quad (27)$$

Para el valor esperado de  $\hat{H}_1$  tenemos:

$$\langle \Psi_0 | \hat{H}_1 | \Psi_0 \rangle = \sum_{p=1}^{20} \langle \Psi_0 | \hat{H}_{core}(p) | \Psi_0 \rangle \quad (28)$$

como los electrones son partículas indistinguibles el valor esperado de  $H_{core}(p)$  debe ser el mismo para los 2n electrones entonces:

$$\langle \Psi_0 | \hat{H}_1 | \Psi_0 \rangle = 2n \langle \Psi_0 | \hat{H}_{core}(1) | \Psi_0 \rangle = 2 \sum_{i=1}^n H_{ii} \quad (29)$$

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

$$H_{ii} = \int \psi_i^*(1) \hat{H}_{core}(1) \psi_i(1) d\tau_1 \quad (30)$$

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

El valor esperado del operador  $H_a$  es:

$$\langle \Psi_a | \hat{H}_a | \Psi_a \rangle = \sum_{i=1}^n J_{ii} + \sum_{i=1}^n \sum_{j \neq i}^n (2 J_{ij} - K_{ij}) \quad (31)$$

en donde:

$$J_{ij} = \iint \Psi_i^*(1) \Psi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \Psi_i(1) \Psi_j(2) d\tau_1 d\tau_2 \quad (32)$$

y

$$K_{ij} = \iint \Psi_i^*(1) \Psi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \Psi_j(1) \Psi_i(2) d\tau_1 d\tau_2 \quad (33)$$

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

La energía total  $E$  esta dada por :

$$E = 2 \sum_{i=1}^n H_{ii} + \sum_{i=1}^n J_{ii} + \sum_{i=1}^n \sum_{j \neq i}^n (2 J_{ij} - K_{ij}) \quad (34)$$

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

$$E = 2 \sum_{i=1}^n H_{ii} + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n (2 J_{ij} - K_{ij}) \quad (35)$$

Definiendo las energías orbitales  $\epsilon_i$  como:

$$\epsilon_i = H_{ii} + \sum_{j=1}^n (2 J_{ij} - K_{ij}) \quad (36)$$

obtenemos la siguiente expresión para la energía total  $E$  :

$$E = \sum_i (E_i + H_{ii}) \quad (37)$$

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

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

Considerando que los orbitales son ortonormales (ec. 2) y minimizando la energía (ec. 35) por el método variacional obtenemos las ecuaciones de Hartree-Fock:

$$\left[ \hat{H}_{\text{core}} + \sum_{j=1}^n (2\hat{J}_j - \hat{K}_j) \right] \psi_i = \epsilon_i \psi_i \quad i=1,2,\dots,n \quad (38)$$

en donde el operador de coulomb  $\hat{J}_j$  está definido por:

$$\hat{J}_j(1) = \int \psi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \psi_j(2) d\tau_2 \quad (39)$$

y el operador de intercambio  $\hat{K}_j$  está definido por:

$$\hat{K}_j(1) \psi_i(1) = \left[ \int \psi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \psi_i(2) d\tau_2 \right] \psi_j(1) \quad (40)$$

El operador hamiltoniano de Hartree-Fock está dado por:

$$\hat{F} = \left[ \hat{H}_{core} + \sum_j (a \hat{J}_j - \hat{K}_j) \right] \quad (41)$$

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

$$\hat{F} \psi_i = \epsilon_i \psi_i \quad i=1,2,\dots,n \quad (42)$$

estas son n ecuaciones monoeléctricas para los orbitales  $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n$ . Son un conjunto de ecuaciones acopladas integrodiferenciales no lineales.

El procedimiento general para resolver las ecuaciones de Hartree-Fock es el método del campo autoconsistente (SCF), en el cual tenemos primero un conjunto de soluciones  $\psi_1', \psi_2', \dots$  con las cuales calculamos a una primera aproximación el operador de Fock, las eigenfunciones  $\psi_1', \psi_2', \dots$  de este operador forman un segundo conjunto de soluciones con las cuales se realiza

el proceso anterior y esto se repite hasta que los orbitales no cambien (dentro de una cierta tolerancia) en la siguiente iteración. Estos orbitales se dice que son autoconsistentes con el campo que generan. Además de los  $n$  orbitales ocupados, hay otras eigenfunciones de  $\hat{F}$  correspondientes a eigenvalores mas grandes  $\epsilon_i$ . A estos orbitales no ocupados se les llama orbitales virtuales.

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

$$\epsilon_i = H_{ii} + \sum_j (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (43)$$

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

### 2.2.3 Aproximación LCAO para Orbitales Moleculares de Sistemas de Capa Cerrada.

Para una molécula podemos encontrar la forma de los orbitales moleculares resolviendo las ecuaciones de Hartree-Fock. Sin embargo, la naturaleza de los problemas químicos nos permite relacionar los orbitales moleculares con los orbitales atómicos de los átomos constituyentes.

Podemos buscar combinaciones de orbitales atómicos que sean buenas aproximaciones de los orbitales moleculares del sistema, la aproximación mas simple consiste en escribir los orbitales moleculares como una combinación lineal de orbitales atómicos a la cual se le conoce como la aproximación LCAO [2].

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

$$\psi_i = \sum_{\mu} C_{\mu i} \phi_{\mu} \quad (44)$$

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

Usando la aproximación LCAO los orbitales moleculares están expresados por la ecuación 44.

La matriz de densidad P esta formada por los elementos de matriz  $P_{\mu\nu}$  dados por:

$$P_{\mu\nu} = 2 \sum_{i=1}^n C_{\mu i}^* C_{\nu i} \quad (45)$$

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

$$f(R) = \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} \phi_{\mu}(R) \phi_{\nu}(R) \quad (46)$$

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

$$2n = \int f(R) dR = \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} \int \phi_{\mu}(R) \phi_{\nu}(R) dR = \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} S_{\mu\nu} \quad (47)$$

analizando esta última expresión vemos que la distribución de carga electrónica se puede descomponer en contribuciones asociadas con las funciones base de la expansión LCAO. La cantidad  $P_{\mu\nu} S_{\mu\nu}$  se puede considerar como la población electrónica de la distribución atómica del traslape  $\phi_{\mu} \phi_{\nu}$  y términos diagonales tales como  $P_{\mu\mu} S_{\mu\mu}$  se pueden asociar con las cargas netas electrónicas en cada orbital  $\phi_{\mu}$ . Al estudio detallado de la ecuación (47) se le conoce como "Análisis de Población" y fue desarrollado por Mulliken.

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

$$E = \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} H_{\mu\nu} + \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} P_{\mu\nu} P_{\lambda\sigma} \left[ (J_{\mu\nu\lambda\sigma}) - \frac{1}{2} (K_{\mu\nu\lambda\sigma}) \right] \quad (48)$$

en donde,

$$H_{\mu\nu} = \int \phi_{\mu}(1) \hat{H}_{core}(1) \phi_{\nu}(1) d\tau_1 \quad (49)$$

$$\langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle = \iint \phi_\mu^*(1) \phi_\nu(1) \frac{1}{r_{12}} \phi_\lambda(2) \phi_\sigma(2) d\tau_1 d\tau_2 \quad (50)$$

Nos interesa encontrar los valores óptimos de los coeficientes  $C_{\mu i}$  que nos den un conjunto de orbitales moleculares LCAO del campo autoconsistente, es decir, los que dan la energía mínima. Esto da origen a las siguientes ecuaciones:

$$\sum_{\nu} \left( H_{\mu\nu} + \sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma} \left[ \langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle - \frac{1}{2} \langle \mu\lambda | \nu\sigma \rangle \right] \right) C_{\nu i} = \sum_{\nu} \epsilon_i S_{\mu\nu} C_{\nu i} \quad (51)$$

en donde

$$S_{\mu\nu} = \int \phi_\mu^*(1) \phi_\nu(1) d\tau_1 \quad (52)$$

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

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} + \sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma} \left[ \langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle - \frac{1}{2} \langle \mu\lambda | \nu\sigma \rangle \right] \quad (53)$$

A las ecuaciones:

$$\sum_{\nu} F_{\mu\nu} C_{\nu i} = \sum_{\nu} \epsilon_i S_{\mu\nu} C_{\nu i} \quad (54)$$

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

Estas ecuaciones se resuelven de un modo autoconsistente mediante un proceso iterativo, el cual se describe a continuación.

Las ecuaciones de Roothaan escritas en forma matricial son:

$$FC = SCE \quad (55)$$

definiendo las matrices:

$$F^T = S^{-1/2} F S^{-1/2} \quad (56)$$

$$C^T = S^{1/2} C \quad (57)$$

la ecuación 57 se convierte en:

$$F^T C^T = C^T E \quad (58)$$

que es una ecuación de eigenvalores. Los elementos  $\epsilon_i$  de E son las raíces de la siguiente ecuación:

$$|F_{\mu\nu}^T - \epsilon_i \delta_{\mu\nu}| = 0 \quad (59)$$

donde las raíces mas pequeñas corresponden a los orbitales moleculares ocupados.

Para cada raíz  $E_i$ , los coeficientes  $C_{\mu i}^E$  se pueden encontrar de las ecuaciones lineales:

$$\sum_{\nu} (F_{\mu\nu}^E - E_i \delta_{\mu\nu}) C_{\nu i}^E = 0 \quad (60)$$

y los coeficientes  $C_{\mu i}$  se obtienen de la ecuación:

$$C = S^{-1/2} C^E \quad (61)$$

Los elementos de matriz del operador de Hartree-Fock dependen de los orbitales a través de los elementos  $F_{\mu\nu}$ , y las ecuaciones de Roothaan se resuelven primero asumiendo un conjunto inicial de coeficientes  $C_{\mu i}$ , con los cuales se genera la matriz de densidad y se hace el primer cálculo del operador  $F_{\mu\nu}$ . Se diagonaliza la matriz  $F$  y se obtiene  $C^E$ , resultando un nuevo conjunto de coeficientes  $C$  (ec. 61). Todo el proceso se repite hasta que los coeficientes no cambien dentro de una cierta tolerancia en la siguiente iteración.

### 2.2.3 Funciones Base.

Debido a la aproximación LCAO los cálculos moleculares se llevan a cabo usando funciones base centradas en cada átomo de la molécula.

Para la parte radial de la función base se usan por lo general funciones de Slater o funciones gaussianas y la dependencia angular se introduce usualmente multiplicando por los armónicos esféricos  $Y_{lm}(\theta, \phi)$ .

Las funciones de Slater son de la forma  $Ar^{n-1}e^{-r}$ , donde  $A$  es una constante de normalización,  $n$  es el número cuántico principal y  $l$  es el exponente orbital. Las funciones gaussianas son de la forma  $Br^{n-1}e^{-ar^2}$ . Es más fácil evaluar las integrales que aparecen en los cálculos moleculares usando funciones gaussianas, y debido a esto estas se usan frecuentemente para los cálculos de orbitales moleculares de moléculas poliatómicas.

Una base mínima es aquella que incluye una función para cada orbital atómico SCF ocupado con distintos números cuánticos  $n$  y  $l$ . Las bases mínimas dan energías SCF muy por arriba de las energías Hartree-Fock. Debido a esto los cálculos se hacen por lo general con bases más grandes. Una base muy popular es la base doble zeta, la cual incluye el doble de funciones que la base mínima. A una base mayor que la doble zeta se le llama base extendida.

## 2.3 Métodos para Resolver las Ecuaciones de Hartree-Fock.

### 2.3.1 Los Métodos Ab-initio y Semiempíricos.

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

En los métodos ab-initio se calculan todas las integrales que aparecen en las ecuaciones de Roothaan. Dentro de estos métodos se encuentran los métodos Hartree-Fock restringido (RHF) y el no restringido (UHF). El método UHF [1] consiste en que la única restricción sobre los orbitales moleculares es aquella dada por la ecuación 44, y el método RHF [4] es en el cual los orbitales moleculares son orbitales simétricos, es decir, que cada orbital se transforma de acuerdo a alguna representación irreducible del grupo puntual al que pertenece la molécula.

En los métodos semiempíricos algunas de las integrales se substituyen por el valor de propiedades atómicas conocidas y, además, se utilizan algunos parámetros que se varían hasta reproducir algunas

propiedades experimentales. Dentro de estos métodos se encuentran el método de Huckel (HMO) [5], el método Huckel extendido (EHMO) [5] y el método CNDO ("Complete Neglect of Differential Overlap") [2].

### 2.3.2 Calculos para Capa Cerrada y Capa Abierta.

En las moléculas de capa cerrada tenemos  $n$  orbitales moleculares que se encuentran ocupados por 2 electrones cada uno. Para este caso la función de onda se puede aproximar por un determinante de Slater (ec. 22), en donde cada orbital molecular  $\psi_i$  es una combinación lineal de orbitales atómicos. Los calculos se realizan usando el método HF-SCF.

Los calculos para configuraciones de capa abierta, en donde tenemos orbitales moleculares parcialmente ocupados, son muy importantes debido a que muchas moléculas en su estado base y estados excitados de estas tienen configuración de capa abierta. Existen varios procedimientos para resolver estos sistemas, siendo uno de los mas importantes el de Nesbet[6].

### 2.3.3 El Método de Pseudopotenciales.

Una de las principales limitaciones en los cálculos ab-initio HF para moléculas con un número grande de electrones es el tiempo de computo. Por ejemplo, el número de integrales que se deben calcular aumenta como la cuarta potencia del número de funciones base [7].

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

Se han propuesto métodos semiempíricos y no semiempíricos para determinar los pseudopotenciales atómicos, los métodos no semiempíricos son más adecuados puesto que tienen un desarrollo completamente teórico [8].

Dentro de los métodos no empíricos para determinar los pseudopotenciales se encuentra el desarrollado por Durand et al [8] el cual se discute a continuación.

El método de pseudopotenciales consiste en representar el efecto de los electrones de capas internas sobre los electrones de valencia, por medio de un término adicional en la parte de la energía potencial en la ecuación de Schrodinger electrónica (ec. 16) y considerar solamente los electrones de valencia en dicha ecuación. De modo que obtenemos un operador hamiltoniano  $\hat{H}_{ps}^A$ , el cual está dado en unidades atómicas por:

$$\hat{H}_{ps}^A = \sum_{i=1}^{N_V} \left[ \frac{-\nabla_i^2}{2} + \sum_A W_{ps,A}(i) \right] + \sum_{i,j} \frac{1}{r_{ij}} \quad (62)$$

en donde  $W_{ps}$  es el pseudopotencial del átomo A y está dado por la fórmula general

$$W_{ps}(A) = -\frac{Z_V}{r} + \sum_{l=0}^{l_{max}} W_l(r) P_l \quad (63)$$

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

$$W_l(r) = \sum_i c_i r^{n_i} e^{-\alpha_i r^2} \quad (64)$$

en donde los parámetros  $c_i$ ,  $n_i$  y  $\alpha_i$  son ajustados de modo que se reproduzcan cercanamente los niveles de energía

atómicos de valencia y las partes externas de los orbitales de valencia de los resultados ab-initio HF del átomo en cuestión.

Usando la aproximación de pseudopotenciales se pueden resolver las ecuaciones de Hartree-Fock. Sustituyendo el operador hamiltoniano electrónico (ec. 16) por el operador  $H_{ps}$  (ec. 62) y empleando el método de Roothaan, se obtienen los orbitales moleculares de valencia, sus correspondientes energías y la energía total del sistema.

## 2.4 El Método de Interacción de Configuraciones:

### 2.4.1 Energía de Correlación.

La energía obtenida por el método Hartree-Fock  $E_{HF}$ , es en la mayoría de los casos mas de un 99% del eigenvalor exacto  $E_{NR}$ , del hamiltoniano no relativista del sistema, este error no es muy grande desde el punto de vista absoluto, pero para el químico es demasiado grande [9].

Para muchas reacciones el método Hartree-Fock ha dado resultados que están de acuerdo con el experimento (es decir, el error es del orden de 1 Kcal/mol). Todos estos casos en los que es aplicable el método Hartree-Fock tienen en común que no hay reajustes drásticos de

electrones mientras que el sistema cambia del estado A al estado B, es decir, no hay formación ni rompimiento de pares electrónicos y los orbitales moleculares se modifican solo ligeramente. Si estas condiciones se satisfacen, el error conectado con la aproximación Hartree-Fock por lo general se mantiene constante durante los cambios estructurales del sistema.

Muchos problemas interesantes, tales como: energías de ionización y de excitación, reacciones químicas que involucren la formación o ruptura de enlaces químicos, no pertenecen a esta categoría. El método HF es inapropiado para la mayoría de los problemas que involucren estudios exactos donde se requiere que el error sea menor de 1 Kcal/mol.

En el modelo de la partícula independiente, el cual forma la base de la aproximación HF, el movimiento de cada electrón se resuelve en la presencia de un potencial promedio creado por los otros  $(n-1)$  electrones. Así, la aproximación HF no toma en cuenta las repulsiones instantáneas entre pares de electrones. La contribución a la energía total debida a las repulsiones instantáneas es llamada la energía de correlación, la cual se define como la diferencia entre el eigenvalor exacto del hamiltoniano no relativista y la energía Hartree-Fock [10].

$$E_{\text{CORR}} = E_{\text{MPL}} - E_{\text{HF}} \quad (65)$$

#### 2.4.2 Interacción de Configuraciones.

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

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

$$\underbrace{\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n}_{\text{orbitales ocupados}}, \underbrace{\psi_{n+1}, \dots}_{\text{orbitales virtuales}} \quad (66)$$

los orbitales virtuales se pueden usar para construir otras configuraciones. Una función de onda CI es una combinación lineal de dichas configuraciones con coeficientes determinados variacionalmente. El método CI es en principio exacto porque conforme el conjunto de funciones base monoeléctricas (orbitales) se hace completo y si incluimos en nuestra función de onda todas

las configuraciones que se pueden construir de estos orbitales, nos acercamos a la solución exacta de la ecuación de Schrodinger. Aunque en la práctica nunca es posible usar un conjunto completo de orbitales, el método CI es un buen procedimiento para ir mas alla de Hartree-Fock [4].

La función de onda CI es de la forma:

$$\Psi = \sum_i c_i \Phi_i \quad (67)$$

en donde cada  $\Phi_i$  es un determinante de Slater construido con un conjunto de n spin-orbitales. Los coeficientes  $C_i$  se determinan de modo que se minimize la energia

$$E = \int \Psi \hat{H} \Psi dx \quad (68)$$

La aplicación del principio variacional nos lleva a las ecuaciones:

$$\sum_i (H_{ij} - E S_{ij}) c_i = 0 \quad (69)$$

donde los eigenvalores E se obtienen de la ecuación secular:

$$\det (H_{ij} - E S_{ij}) = 0 \quad (70)$$

Los elementos de matriz  $H_{ij}$  y  $S_{ij}$  están dados por:

$$H_{ij} = \int \Phi_i^* \hat{H} \Phi_j d\tau \quad (71)$$

$$S_{ij} = \int \Phi_i^* \Phi_j d\tau \quad (72)$$

Debido a que los elementos de matriz hamiltonianos  $H_{ij}$  entre configuraciones  $i$  y  $j$  de diferente simetría son cero. La ecuación secular se simplifica mucho si solo consideramos las configuraciones que tienen la simetría del estado electrónico particular que estamos investigando.

Como se dijo anteriormente, por lo general no es posible incluir en la expansión CI todos los determinantes que se pueden formar de un conjunto dado de spin-orbitales, y debido a esto se tiene que hacer una selección.

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

$$\{\psi\} = \{\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n, \psi_{n+1}, \dots, \psi_{n+m_0}\} \quad (73)$$

los orbitales están adaptados simétricamente, es decir, forman una base para las representaciones irreducibles del grupo espacial de simetría del sistema. El conjunto de orbitales se divide en dos subconjuntos: un conjunto de

orbitales interno ( $\psi_i; i=1, n$ ) y un conjunto externo ( $\psi_i; i=n+1, n+n_e$ ). Por lo general un cálculo CI está precedido por un cálculo HF, y los orbitales se pueden escoger como los orbitales HF o una transformación lineal de ellos. Si el conjunto base está formado por los orbitales HF, el conjunto interno debe incluir al menos los orbitales ocupados, y los orbitales virtuales forman entonces el conjunto externo.

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

$$(m_1, m_2, \dots, m_n, m_{n+1}, \dots, m_{n+n_e}) \quad (74)$$

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

Para cada configuración podemos en general formar  $\prod_i \binom{2}{m_i}$  determinantes de Slater escogiendo diferentes funciones de spin.

En general los determinantes de Slater no son eigenfunciones de spin. Con el objeto de obtener funciones que sean eigenfunciones de los operadores de spin, tenemos que hacer una transformación lineal del conjunto original. El nuevo conjunto de funciones se

llaman funciones de estado configuracionales CSF. Por lo general las CSF son combinaciones lineales de determinantes de Slater. Para escribir la expansión CI en términos de las funciones CSF primero definimos un estado de referencia, dado por un conjunto de funciones base en el que solo los orbitales internos están ocupados. Estos estados están asociados con las configuraciones

$$(m_1, m_2, \dots, m_n, 0, 0, \dots, 0) \quad (75)$$

La expansión CI se puede escribir como:

$$\Psi = C_0 \Phi_0 + \sum_i \sum_a C_i^a \Phi_i^a + \sum_{ij} \sum_{ab} C_{ij}^{ab} \Phi_{ij}^{ab} + \dots \quad (76)$$

en donde  $\Phi_0$  es una combinación lineal de funciones del estado de referencia. Las funciones  $\Phi_{ij}^{ab}, \dots$  son CSF, porque uno, dos o más orbitales  $\psi_i, \psi_j, \dots$ , en el estado de referencia se reemplazaron por nuevos orbitales  $\psi_a, \psi_b, \dots$ . A las configuraciones generadas de esta manera les llamamos monocitaciones, dicitaciones, etc.

Supongamos que hemos incluido en  $\Phi_0$  todos los efectos de degeneración y casidegeneración de manera que el resto de los coeficientes se puedan considerar pequeños comparados con  $C_0$ . Podemos usar teoría de perturbaciones para estimar la magnitud de estos coeficientes. Para

esto, construimos un hamiltoniano de orden cero  $\hat{H}_0$ , el cual es una proyección de  $\hat{H}$  en el subespacio generado por las CSF,

$$\hat{H}_0 = \sum_{\mu} |\mu\rangle \langle \mu | \hat{H} | \mu \rangle \langle \mu | \quad (77)$$

donde cada estado  $\mu$  corresponde a una CSF. Todas las CSF son eigenfunciones de  $\hat{H}_0$  con eigenvalores  $\langle \mu | \hat{H} | \mu \rangle$ . La parte perturbativa del hamiltoniano se define como la diferencia entre  $\hat{H}$  y  $\hat{H}_0$ .

$$\hat{H}_1 = \hat{H} - \hat{H}_0 \quad (78)$$

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

$$\Psi^{(n)} = \sum_{\mu \neq 0} C_{\mu}^n |\mu\rangle \quad (79)$$

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

$$(\hat{H}_0 - E_0) \Psi^{(n)} = \sum_{k=0}^{n-1} E_{n-k} \Psi^{(k)} - (\hat{H}_1 - E_1) \Psi^{(n-1)} \quad (80)$$

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

$$E_n = \langle \Psi^{(n)} | \hat{H}_1 | \Psi^{(n-1)} \rangle \quad (81)$$

insertando la ecuación (79) en la (80) obtenemos para los coeficientes  $C_\mu^{(n)}$  :

$$\begin{aligned} & (\langle \mu | \hat{H}_0 | \mu \rangle - \langle 0 | \hat{H}_0 | 0 \rangle) C_\mu^{(n)} = \\ & \sum_{k=1}^{n-2} E_{n-k} C_\mu^{(k)} - \sum_{\nu} (\langle \mu | \hat{H}_1 | \nu \rangle - E_1 \delta_{\mu\nu}) C_\nu^{(n-1)} \end{aligned} \quad (82)$$

y para la energía,

$$E_n = \sum_{\mu} C_\mu^{(n-1)} \langle 0 | \hat{H}_1 | \mu \rangle \quad (83)$$

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

$$C_\mu^{(1)} = - \langle \mu | \hat{H}_1 | 0 \rangle / (\langle \mu | \hat{H}_1 | \mu \rangle - \langle 0 | \hat{H}_1 | 0 \rangle) \quad (84)$$

$$E_2 = - \sum_{\mu \neq 0} | \langle \mu | \hat{H}_1 | 0 \rangle | / (\langle \mu | \hat{H}_1 | \mu \rangle - \langle 0 | \hat{H}_1 | 0 \rangle) \quad (85)$$

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

esta expansion CI puede ser muy grande.

Un método frecuentemente usado para reducir el número de terminos en la expansion CI consiste en incluir solo aquellas configuraciones que contribuyen a la energía a segundo orden (ec. 81) con una cantidad mayor que un valor dado. Una extensión de este método es el método CIPSI [12]. El procedimiento usado en este método se puede describir brevemente de la siguiente manera:

- 1.- Se calculan los coeficientes a primer orden  $C_{\mu}^{(1)}$ .
- 2.- Se define un subespacio  $S^{(1)}$  que incluye las CSF con coeficiente  $C_{\mu}^{(1)}$  mayor que un cierto valor y se diagonaliza la matriz correspondiente CI.
- 3.- La nueva función de onda  $\Psi^{(1)}$  obtenida de esta manera se toma como el nuevo estado de referencia. Esta función de onda se perturba otra vez bajo la influencia de las CSF que no se incluyen en  $S^{(1)}$ , dando un subespacio mayor  $S^{(2)}$ .
- 4.- Los pasos 2 y 3 se repiten hasta que la cantidad

$$|\langle \Psi^{(n)} | \hat{H} | \Psi^{(n)} \rangle + E_2^{(n)} - \langle \Psi^{(n-1)} | \hat{H} | \Psi^{(n-1)} \rangle - E_2^{(n-1)}|$$

es suficientemente chica. Aquí  $E_A^{(n)}$  y  $E_A^{(n-1)}$  son las contribuciones a la energía de segundo orden de las CSF que no están incluidas en  $\Psi^{(n)}$  y  $\Psi^{(n-1)}$ , respectivamente. En este método las CSF más importantes se tratan variacionalmente, mientras que las contribuciones de las

otras se obtienen por teoría de perturbaciones.

## REFERENCIAS:

- 1.- R. McWeeny y B. T. Sutcliffe, *Methods of Molecular Quantum Mechanics*, Academic Press, London, 1969.
- 2.- J. A. Pople y D. L. Beveridge, *Approximate Molecular Orbital Theory*, Mc. Graw-Hill, New York, 1970.
- 3.- M. Weissbluth, *Atoms and Molecules*, Academic Press, New York, 1978.
- 4.- H. F. Schaefer, *The Electronic Structure of Atoms and Molecules*, Addison-Wesley Pub. Co., 1972.
- 5.- S. P. McGlynn, L.G. Vanquickenborne, M. Kinoshita, D. G. Carroll, *Introduction to Applied Quantum Chemistry*, Rinehart and Winston, Inc., New York, 1972.
- 6.- R. M. Nesbet, *Rev. Mod. Phys.* 35, 552 (1963)
- 7.- H. F. Schaefer, *Methods of Electronic Structure Theory*, Plenum Press, New York, 1977.
- 8.- J. C. Barthelat, Ph. Durand y A. Serafini, *Mol. Phys.* 33, 159(1977).
- 9.- I. N. Levine, *Química Cuántica*, Editorial AC, Madrid, 1977.
- 10.- A. C. Hurley, *Electron Correlation in Small*

**Molecules,**

11.- B. Huron, P. Rancurel y J. P. Malrieu, J. Chem. Phys. 58, 5745 (1975).

## CAPITULO III

### METODOS COMPUTACIONALES

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

#### 3.1 Programa PSHONDO

Este programa hace un cálculo Hartree-Fock restringido RHF para capa cerrada y capa abierta con la opción de usar pseudopotenciales, para capa abierta usa la aproximación de Nesbet [1]. Esto significa que hace un cálculo HF-SCF donde los orbitales moleculares se transforman de acuerdo a alguna representación irreducible del grupo puntual de la molécula, lo cual introduce simplificaciones en el cálculo. El uso de los pseudopotenciales nos permite eliminar del cálculo los electrones del "core" de cada átomo y representar sus interacciones con los electrones de valencia mediante un operador. Este programa usa el método de pseudopotenciales no empírico desarrollado por Barthelat et al [2].

El programa calcula primero las integrales mono y bielectronicas [3]. Después efectúa el cálculo SCF en el cual calcula lo siguiente: la energía total del sistema, los coeficientes  $C_{\mu i}$  de los orbitales moleculares  $\psi_i$  (eigenvectores) y las energías orbitales  $\epsilon_i$  (eigenvalores). Los orbitales moleculares los ordena por energías. Por último hace un análisis de población en el cual calcula la población total de cada función base, la población total por función base de cada tipo (s, p, d,...) para cada centro, la población total en cada centro y las componentes de momento dipolar y cuadrupolar.

### 3.2 Programa IJKL

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

### 3.3 Programa FOCK

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

### 3.4 Programa CIPSI

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

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

El algoritmo de CIPSI [4] se compone de tres partes, que se describen a continuación:

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

$$\hat{P}_S \hat{H} \hat{P}_S |U_m\rangle = E_m |U_m\rangle$$

donde  $\hat{P}_S$  es la proyección sobre el subespacio  $S$  y  $|U_m\rangle$  esta desarrollada sobre los determinantes de  $S$ .

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

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

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

$$\hat{H}_0 = |U_m\rangle \langle U_m | \hat{H} | U_m \rangle \langle U_m | + \sum_i |D_i\rangle \langle D_i | \hat{H} | D_i \rangle \langle D_i |$$

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

El programa emplea 3 tipos de particiones:

a) Partición Moller-Plesset baricéntrica (MPB)

$$E_m = |c_{m\mu}| \langle D_{\mu} | \hat{H} | D_{\mu} \rangle$$

$$E_L = \langle D_L | \hat{H} | D_L \rangle$$

donde  $\hat{H}$  es el hamiltoniano de Fock.

b) Partición Epstein-Nesbet baricéntrica (ENB)

$$E_m = |c_{m\mu}| \langle D_{\mu} | \hat{H} | D_{\mu} \rangle$$

$$E_L = \langle D_L | \hat{H} | D_L \rangle$$

donde  $\hat{H}$  es el hamiltoniano exacto.

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

$$E_m = E_m$$

$$E_L = \langle D_L | \hat{H} | D_L \rangle$$

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

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

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

$$E_m = \langle U_m | \hat{H} | U_m \rangle + \sum_L \langle U_m | \hat{V} | D_L \rangle \langle D_L | \hat{V} | U_m \rangle / (E_m - E_L) = H_{mm} + \sum_L E_{mL}$$

la contribución  $E_{mL}$  es:

$$E_{mL} = \langle U_m | \hat{V} | D_L \rangle \langle D_L | \hat{V} | U_m \rangle / (E_m - E_L)$$

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

$$\begin{aligned}
 |U_m\rangle &= |U_m\rangle + \left( \sum_i \langle U_m | \hat{V} | D_i \rangle / (E_m - E_i) \right) |D_i\rangle \\
 &= |U_m\rangle + \sum_i c_{mi} |D_i\rangle
 \end{aligned}$$

la contribución  $C_{mi}$  es:

$$c_{mi} = | \langle U_m | \hat{V} | D_i \rangle | / (E_m - E_i)$$

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

$$c_{mi} > (\text{test}) (\max [C_{mi}])$$

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

## REFERENCIAS:

- 1.- R. M. Nesbet, Rev. Mod. Phys. 35, 552 (1963).
- 2.- J. C. Barthelat, P. H. Durand y A. Serafini, Mol. Phys. 33, 159 (1977).
- 3.- M. Dupuis, J. Rys y H. F. King, J. Chem. Phys. 65, 111 (1976).
- 4.- B. Huron, J. P. Malrieu, y P. Rancurel, J. Chem. Phys. 58, 5745 (1973).

## CAPITULO IV

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

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

En la catálisis heterogénea el catalizador se encuentra en una fase fisica distinta a la de los reactivos y productos, en cambio en la catálisis homogénea tanto el catalizador como reactivos y productos se encuentran en una misma fase.

Los catalizadores sólidos trabajan adsorbiendo al menos un reactivo, de aquí que, el conocimiento de la adsorción es necesario para un entendimiento fundamental de la catálisis. La adsorción la podemos clasificar segun la fuerza de los enlaces que unen al adsorbato y al adsorbente, en quimisorción y fisisorción. En la

quimisorción tenemos fuerzas de enlaces químicos que involucran traslapes de orbitales moleculares y en la fisisorción tenemos atracciones de Van der Waals y fuerzas desarrolladas por dipolos y iones al aproximarse a la superficie. La distinción entre la fisisorción y la quimisorción es la magnitud del calor de adsorción.

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

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

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

Podemos concluir que la localización espacial y energética de los electrones d en metales de transición está relacionada con la actividad catalítica de estos metales, aunque otros factores geométricos y electrónicos también tienen una gran influencia en la cinética de la reacción.

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

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

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

En los procesos homogéneos la formación de complejos hidruros como precursores de la acción catalítica es un tema de mucho interés desde el punto de vista teórico y experimental [1,2]. En la catálisis heterogénea la formación y estructura de dihidruros metálicos es importante por varios aspectos diferentes, entre estos la adsorción de hidrógeno sobre las superficies metálicas y los procesos de hidrogenación que dependen de la activación de esta molécula [3]. Para estudiar su quimisorción (de la molécula de hidrógeno) en una superficie metálica podemos investigar como una primera aproximación la estructura electrónica y las propiedades moleculares del complejo  $M-H_2$  (donde  $M$  es un átomo metálico) suponiendo que representa un "modelo localizado"

para la quimisorción del hidrógeno molecular en una superficie metálica [4]. Con este propósito hemos estudiado el sistema Pd-H<sub>2</sub> y a continuación se describen los detalles de este estudio.

#### 4.3 Detalles Computacionales y Base Usada.

El método usado para los cálculos del sistema Pd-H<sub>2</sub> es el de pseudopotenciales no empírico SCF en la versión de Barthelat et al, el cual está discutido en el capítulo II. Para tomar en cuenta los efectos de correlación electrónica de los electrones de valencia, los cuales son fundamentales para una descripción correcta de la interacción metal de transición-H<sub>2</sub> [5], usamos el programa de Interacción de Configuraciones CIPSI descrito en el capítulo III. CIPSI diagonaliza variacionalmente el hamiltoniano en una base limitada de determinantes y toma en cuenta otros por un método perturbativo a segundo orden. En nuestro estudio el espacio de configuración es de ~15 para el cálculo variacional y ~100,000 para el cálculo perturbativo. La energía CI reportada es la correspondiente a la partición Moller-Plesset baricéntrica (MPB).

En la tabla I se muestran los parámetros del pseudopotencial para el átomo de paladio, este se uso anteriormente en otros estudios sobre complejos de Pd-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> [6]. La base para la capa de valencia 4d<sup>10</sup> 5s<sup>0</sup> 5p<sup>0</sup> de Pd es de tipo doble zeta, tambien usada en dichos estudios [6b]. Para el átomo de hidrógeno usamos una base doble zeta con funciones de polarización p empleada en el estudio de Cu<sup>+</sup>-H<sub>2</sub> [7]. En las tablas II y III se muestran los exponentes y coeficientes para las bases de paladio e hidrógeno respectivamente.

TABLA I

Parámetros del pseudopotencial para Pd.

l	n	$\alpha$	CPS
0	-2	0.53508	10.78835
0	2	0.53508	-0.21021
1	-2	0.52243	12.49252
1	2	0.52243	-0.05045
2	-2	1.72381	1.08913
2	-2	1.72381	-8.47996

TABLA II

Exponentes y coeficientes de la base de gaussianas para Pd.

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

**TABLA III****Exponentes y Coeficientes de la base de gaussianas para H.**

Orbital	Exponente	Coeficiente
1s	13.24790	0.019255
	2.00313	0.134420
	0.455867	0.469565
	0.124695	1.0
p	1.5	1.0
	0.3	1.0

#### 4.4 Resultados y Discusión de Pd-H<sub>2</sub>.

Al estudiar la superficie de energía potencial del estado  $^1A_1$  de mas baja energía para el sistema Pd-H<sub>2</sub> cuya simetría es C<sub>2v</sub> vemos que está correlacionada con el límite de disociación de los reactivos Pd(4d<sup>10</sup> 5s<sup>0</sup>) + H(1Z<sub>g</sub><sup>+</sup>) y que hay dos mínimos de energía.

Para la geometría triangular de la molécula Pd-H<sub>2</sub> obtuvimos primero la curva de la energía CI variando la distancia Pd-H<sub>2</sub> y manteniendo la distancia H-H fija en 1.4 u.a., ver la figura 1. En esta figura tenemos un pozo de potencial cuyo mínimo corresponde a la distancia Pd-H<sub>2</sub> de 3.375 u.a. Después relajamos la molécula de hidrogeno, es decir, variamos la distancia H-H manteniendo fija la distancia Pd-H<sub>2</sub> en 3.375 u.a. y obtuvimos la energía mínima para la distancia H-H de 1.5 u.a. lo cual nos da un ángulo < HPdH de 25.1° y una distancia Pd-H de 3.457 u.a. y vimos que el mínimo de energía corresponde a este valor. Para la geometría lineal, H-Pd-H obtuvimos la curva de la energía CI variando la distancia Pd-H y como podemos ver en la figura 2, el mínimo corresponde a la distancia Pd-H de 3.15 u.a. siendo <HPdH de 180°. En la figura 3 se muestran las curvas de la energía vs d(Pd-H) para ambos casos, es decir, geometría triangular Pd-H<sub>2</sub> (fig.1) y geometría lineal H-Pd-H (fig.2).

La estructura triangular es estable y se obtiene a partir de los reactivos Pd + H<sub>2</sub> sin energía de activación, es decir, no existe una barrera de energía para la reacción. En cambio la estructura lineal es inestable con respecto al límite de disociación y para obtenerla hay que sobrepasar una barrera de aproximadamente 40-50 Kcal/mol. Esto se muestra esquemáticamente en la figura 4 que representa la trayectoria de mínima energía que conecta a estas dos estructuras de equilibrio (triangular y lineal)

A continuación se muestran las figuras 1, 2, 3 y 4.

FIGURA 1

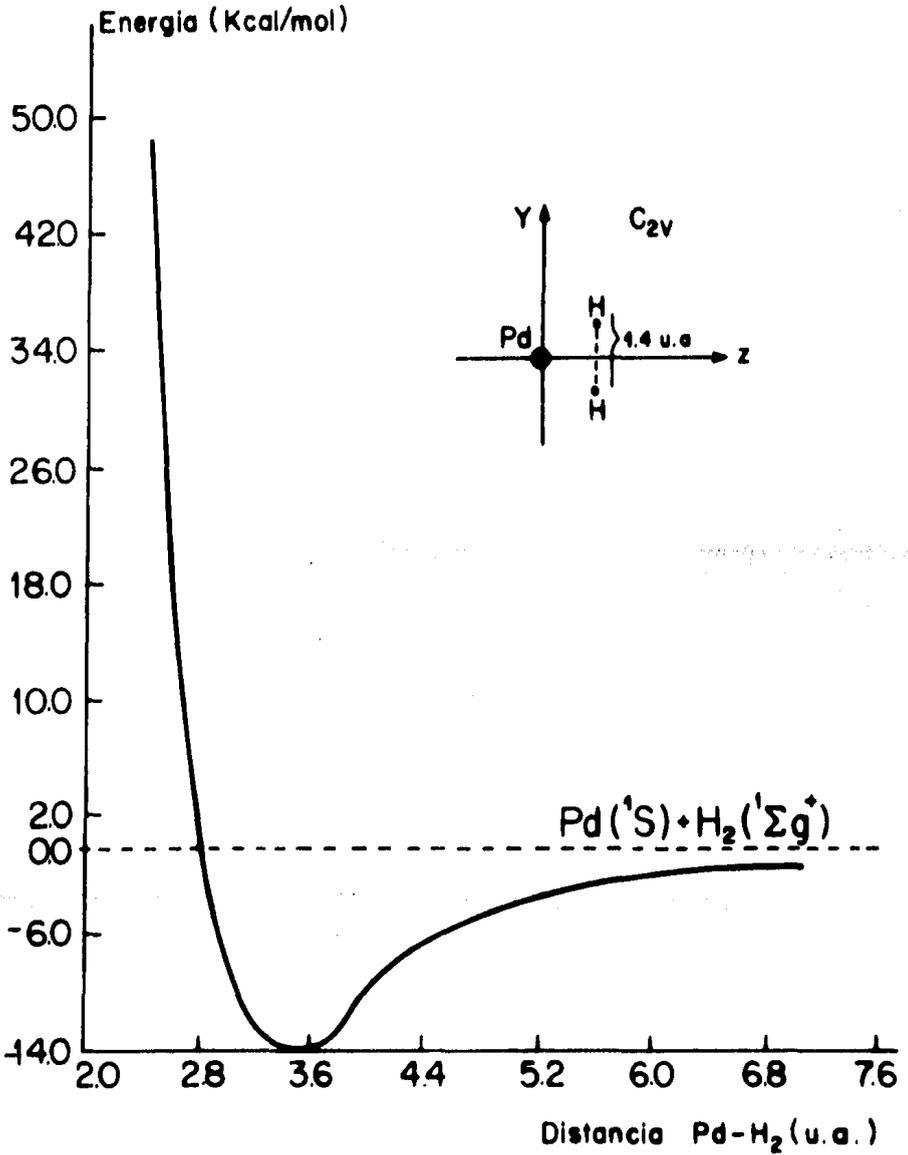
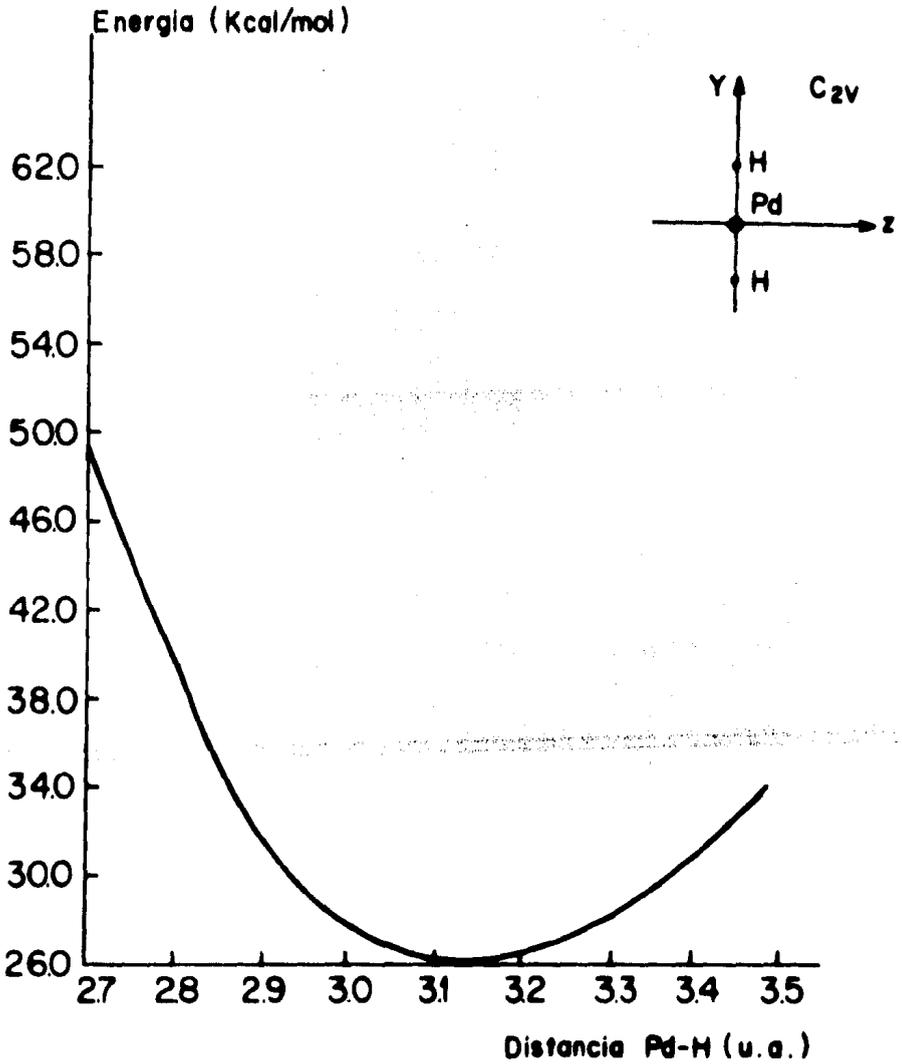


FIGURA 2



La energia es relativa al limite de disociacion Pd+H<sub>2</sub>.

FIGURA 3

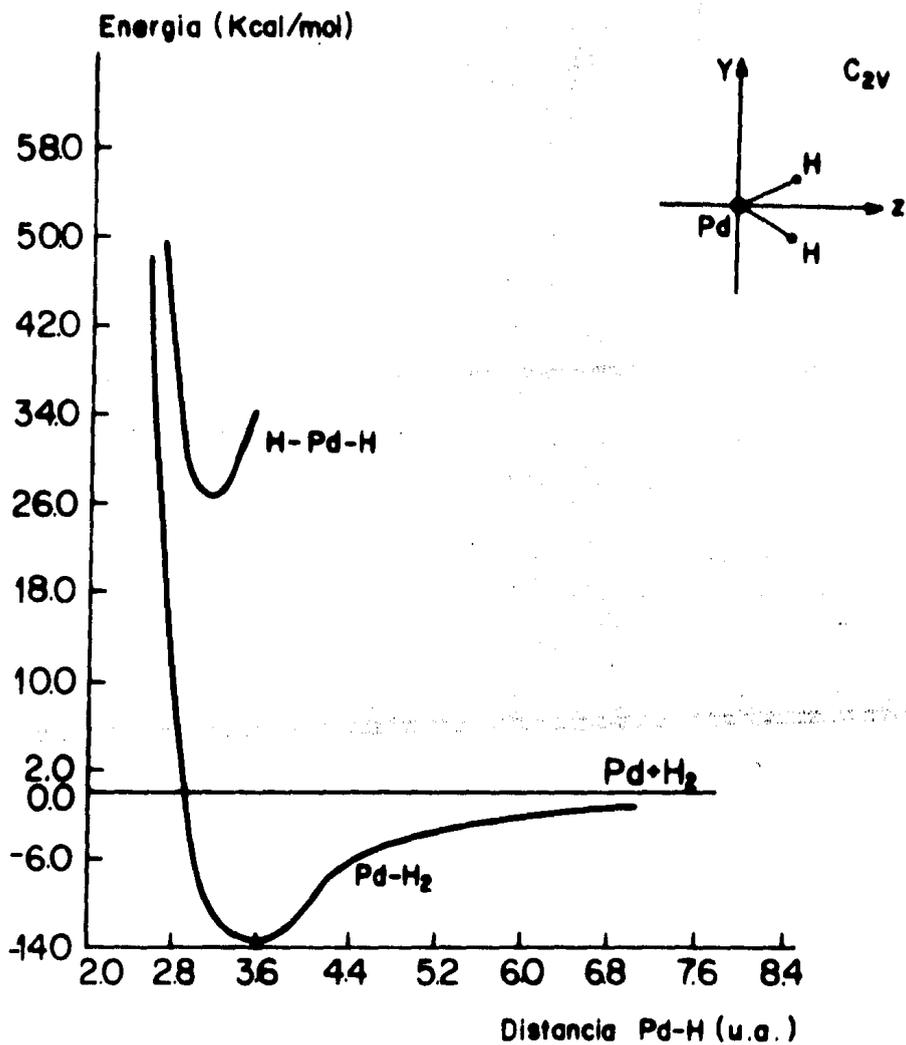
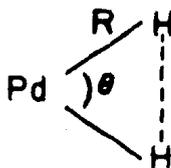
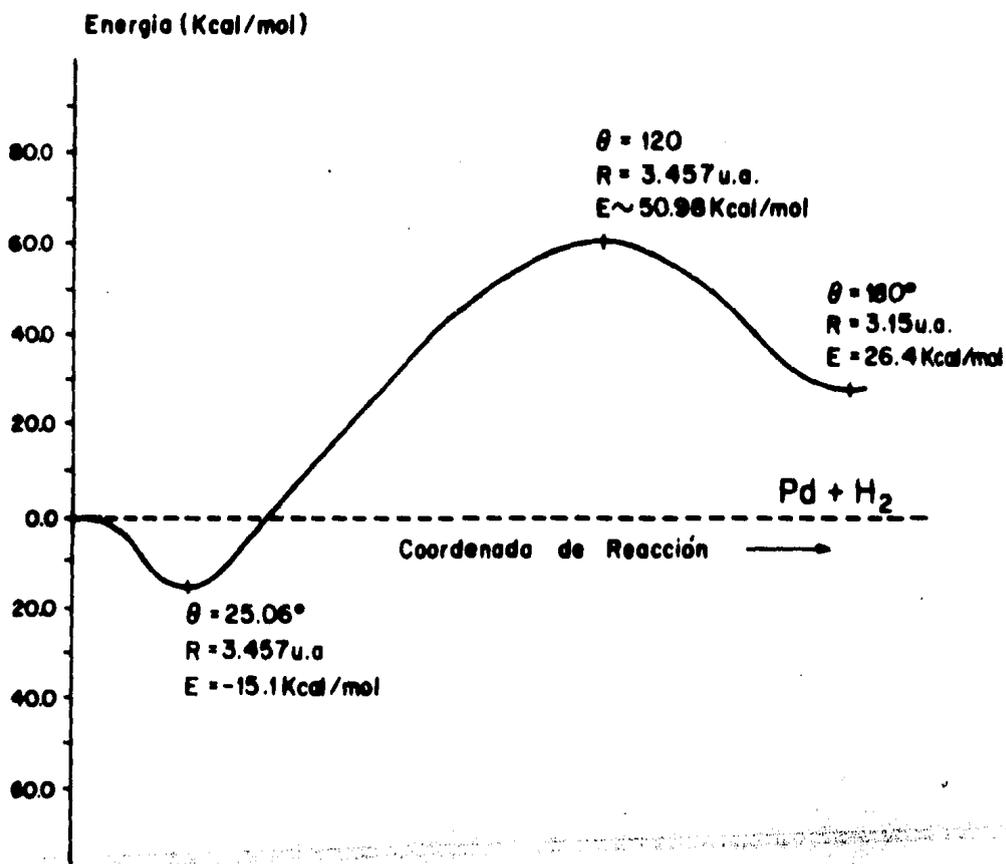


FIGURA 4



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

En la tabla IX se muestran las geometrías encontradas por Low y Goddard [8] y por Siegbahn et al [9] para la estructura triangular. Al compararlas con nuestro resultado vemos que éste es muy similar a la geometría encontrada por Low y Goddard usando un método MCSCF con un potencial efectivo relativista para el átomo de Pd y en cambio el valor obtenido por Siegbahn et al usando un método MCSCF mas CI es algo diferente.

Una de las diferencias mas notables con respecto a cálculos reportados previamente para la configuración de equilibrio triangular es la energía de estabilización. Low y Goddard y Siegbahn et al han encontrado una energía de estabilización similar (4.4 Kcal/mol y 5.5 Kcal/mol respectivamente), estos valores son menores que la energía encontrada en nuestros cálculos que es de 15.14 Kcal/mol.

Para eliminar los efectos de superposición de la base en la energía de interacción, los cuales se ha encontrado que son importantes para este sistema [9] y en estudios sobre Pd-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> [6], calculamos el valor CI correspondiente en este estudio. El error de superposición en las componentes aisladas Pd y H<sub>2</sub> muestra efectos contrarios

dando un valor para el sistema Pd-H<sub>2</sub> de 4 Kcal/mol. Aún con esta corrección nuestra energía de interacción es algo mayor que la de las referencias [8,9], por consiguiente concluimos que el origen del pozo mas profundo se debe al cálculo perturbativo el cual nos permite incluir un espacio de configuración mucho mayor.

En la expansión CI la contribución principal para ambas configuraciones de equilibrio (triangular y lineal) es la configuración SCF, la cual tiene un coeficiente de 0.996 para la triangular y de 0.965 para la lineal y están reportadas en las tablas VI y VII respectivamente, por consiguiente podemos decir que estas reflejan las características principales de la interacción Pd-H<sub>2</sub>.

Haciendo un análisis de los orbitales moleculares (tablas VI y VII) vemos que solo un orbital molecular es responsable de la estabilización de las configuraciones triangular y lineal. Para la triangular, este orbital es el 1b<sub>2</sub> y esta formado por la combinación enlazante del d<sub>xy</sub> con el orbital molecular σ\* de la molécula de hidrógeno y para la lineal es el orbital 1a<sub>1</sub> formado principalmente por el d<sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub>, el d<sub>z<sup>2</sup></sub> y por los orbitales atómicos s de los hidrogenos. Otro orbital molecular importante para la configuración triangular es el 1a<sub>1</sub>, constituido principalmente por el orbital enlazante σ de la molécula de hidrogeno, el cual refleja la persistencia del enlace

H-H en el complejo Pd-H<sub>2</sub> y es el responsable de que el ángulo  $\angle$  HPdH sea menor de 45°, que es el ángulo óptimo para la combinación enlazante  $d_{yz} + \sigma^*$ .

De la tabla V podemos ver que hay una transferencia de carga del Pd a los hidrogenos y como es de esperarse, esta es mayor para el caso lineal. Esta transferencia de carga es originada del orbital d, el cual se combina enlazantemente con el orbital antienlazante  $\sigma^*$  de H<sub>2</sub> y con los orbitales s de los hidrogenos para las configuraciones triangular y lineal respectivamente.

La formación de una molécula de Pd-H<sub>2</sub> estable de estructura triangular a partir de los reactivos Pd + H<sub>2</sub> es una consecuencia de una fuerte interacción enlazante del orbital metálico  $d_{yz}$  con el orbital antienlazante  $\sigma^*$  de H<sub>2</sub>, con una transferencia de carga a este orbital. La ocupación del orbital  $\sigma^*$  trata de desestabilizar el enlace H-H y compite con el orbital  $1a_1$  que mantiene el enlace H-H en el complejo. Para la estructura lineal la única fuente de estabilización es la fuerte interacción enlazante entre el orbital d del Pd (principalmente la combinación  $d_{xz}-y^2$  y  $d_{z^2}$ ) y los orbitales atómicos s de los hidrogenos, con el efecto de transferencia de carga a estos últimos.

TABLA IV

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

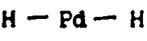
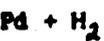
GEOMETRIA (u.a)		ENERGIA (Kcal/mol)
VALOR DEL PARAMETRO		
	d(Pd-H <sub>2</sub> )	3.38
	d(Pd-H)	3.46
	d(H-H)	1.50
		25.1°
	d(Pd-H)	3.15
		180°
	d(Pd-H <sub>2</sub> )	15
	d(H-H)	1.4

TABLA V

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

CARGA	DISTRIBUCION	$\begin{array}{c} \text{H} - \text{H} \\ \diagdown \quad / \\ \text{Pd} \end{array}$	H-Pd-H
por átomo	Pd	9.76	8.84
	H	1.12	1.58
por orbital atómico	Pd: s	-0.04	-0.07
	p	-0.02	0.00
	d	9.82	8.91
	H: s	1.10	1.55
	p	0.02	0.03

TABLA VI

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

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

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

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

TABLA VII

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

Orbital	Energía (u.a.)	Combinación de orbitales atómicos <sup>b</sup>
$1a_2$	-0.5160	- (0.6 + 0.6) <sup>d</sup> <sub>xy</sub>
$1b_2$	-0.5160	- (0.6 + 0.6) <sup>d</sup> <sub>yz</sub>
$1a_1$	-0.5147	(0.1)s + (0.3+0.3)d <sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub> + (0.2+0.2)d <sub>z<sup>2</sup></sub> - (0.2+0.3)s <sub>H<sub>1</sub></sub> - (0.2+0.3)s <sub>H<sub>2</sub></sub>
$1b_1$	-0.4984	- (0.6 + 0.6) <sup>d</sup> <sub>xz</sub>
$2a_1$	-0.4984	- (0.3 + 0.3)d <sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub> + (0.5 + 0.5)d <sub>z<sup>2</sup></sub>
$2b_2$	-0.3333	- (0.1)p <sub>y</sub> + (0.3+0.5)s <sub>H<sub>1</sub></sub> - (0.1)p <sub>yH<sub>1</sub></sub> - (0.3+0.5)s <sub>H<sub>2</sub></sub> - (0.1)p <sub>yH<sub>2</sub></sub>

Para los superíndices a y b ver tabla VI.

TABLA VIII

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

PROPIEDAD (u.a.)		H-Pd-H
Momento dipolar	0.536	0.000
Tensor de momento cuadrupolar		
Qxx	10.991	11.210
Qyy	0.000	0.000
Qzz	-9.804	4.133
Qxy	0.000	0.000
Qxz	1.153	0.000
Qyz	7.296	-11.210

**TABLA IX**

**Geometrias de equilibrio para la estructura triangular.**

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

**a Nuestros Calculos**

**b Referencia [8]**

**c Referencia [9]**

#### 4.5 Comparación con Otros Dihidruros de Metales de Transición.

En esta parte vamos a analizar la estabilidad de otros dihidruros metálicos y a comparar con los resultados de Pd-H<sub>2</sub>.

Para estudiar la estabilidad de los dihidruros metálicos es importante estudiar las superficies de energía potencial para ver las geometrías de equilibrio de las moléculas MH<sub>2</sub>, ya que la discusión de los orbitales moleculares y mecanismos de transferencia de carga de estas moléculas solo es posible cuando tenemos una visión clara de las estructuras moleculares involucradas.

Para el sistema CuH<sub>2</sub> [10] se tienen dos mínimos, uno para <HCuH de 111.5° y otro para 180°, en ambos se tiene un enlace H-H virtualmente roto y están separados por una barrera de 8 Kcal/mol. Los reactantes Cu(<sup>2</sup>S) + H<sub>2</sub> alcanzan estos mínimos librando las barreras a través de la participación directa de los estados excitados Cu(<sup>2</sup>P) y Cu(<sup>2</sup>D) que corresponden a representaciones <sup>2</sup>B<sub>g</sub> del acercamiento C<sub>2v</sub> de la molécula de hidrógeno.

En el caso de LiH<sub>2</sub> [11] tenemos que en la interacción C<sub>2v</sub> no aparece un mínimo al acercarse el Li a la molécula H<sub>2</sub> sin relajar y al abrir el ángulo HLiH aparece un mínimo relativo para el <HLiH de 180° el cual se encuentra por

arriba del límite de disociación  $Li + H_2$ .

Para el sistema  $AgH_2$  [12] se tienen dos mínimos uno para  $\langle HAgH$  de  $117^\circ$  sobre la superficie  $^2B_2$  ( $Ag(^2P)-H_2$ ) y otro para  $180^\circ$  sobre la superficie  $^2A_1$  ( $Ag(^2S)-H_2$ ). Para el sistema  $PtH_2$  [13] tenemos que el estado base  $Pt(5d^9 6s^1)$   $^3D$  no captura la molécula  $H_2$  sin relajar, en cambio el estado excitado  $Pt(5d^{10} 6s^0)$   $^1S$  atrae la molécula  $H_2$  sin presentar ninguna barrera en la curva de energía potencial  $^1A_1$ , este mínimo tiene una profundidad de 51.6 Kcal/mol, una distancia  $Pt-H_2$  de 3.2 u.a. y un ángulo de  $108^\circ$ .

#### 4.5.1 Transferencia de Carga.

Un análisis de población de Mulliken de los diferentes dihidruros metálicos nos da una visión interesante de los procesos de transferencia de carga involucrados en su formación. Para estos propósitos es interesante analizar estas transferencias de carga a través de toda la coordenada de reacción, la cual consiste en el acercamiento  $C_{xy}$  de la molécula  $H_2$  al átomo metálico, primero sin abrir la distancia H-H y después abriendo el ángulo  $HMH$  hasta obtener una estructura lineal. En la figura 5 se muestra la transferencia de carga vs. la coordenada de reacción para los átomos metálicos de los dihidruros  $MH_2$ .

Analizando la figura 5, vemos que  $\text{Li-H}_2$  es el único dihidruro metálico para el cual hay una transferencia de carga neta de la molécula de hidrógeno al metal y por consiguiente tenemos un complejo iónico del tipo  $\text{H}^{\delta-} \text{Li}^{\delta+} \text{H}^{\delta-}$  para todos los ángulos.

En todos los dihidruros de metales de transición de la figura 5 (excepto en Pd) vemos que en la primer etapa del acercamiento  $\text{C}_{2v}$  de la molécula de hidrógeno hay un mecanismo de donación de carga del orbital  $\sigma$  de  $\text{H}_2$  al átomo metálico.

Para el cobre vemos que recibe hasta 0.15 e de la molécula de hidrógeno para ángulos pequeños siendo un complejo del tipo  $\text{H}^{\delta-} \text{Cu}^{\delta+} \text{H}^{\delta-}$  hasta un ángulo de  $75^\circ$  y después este mecanismo se invierte y empieza a haber una transferencia de carga neta del cobre a los hidrogenos para los ángulos en los que el dihidruro esta definitivamente estabilizado. Se ha propuesto [11] que esta distribución de carga proviene de un mecanismo de retrodonación de carga el cual usa los orbitales d del átomo de metal de transición de la siguiente manera: del orbital  $\sigma$  de  $\text{H}_2$  al  $d_{z^2}$  del Cu y después del  $d_{yz}$  al  $\sigma^*$  de  $\text{H}_2$ . Como estos orbitales d están ausentes en litio, este mecanismo no es accesible y por consiguiente la molécula no se forma.

Para átomos como Ag y Pt con una capa d más flexible y extendida este mecanismo es más accesible no siendo así para Pd con la subcapa cerrada  $d^{10}$  la cual no puede aceptar carga ni siquiera al principio del acercamiento, como se muestra en la figura 5.

Paladio en su estado base  $d^{10} s^0$  es el único átomo metálico para el cual el orbital  $\sigma$  de  $H_2$  no puede donar nada de carga, mientras que por otro lado la capa d llena manda carga gradualmente a los átomos de hidrógeno y esto va creciendo según el ángulo hasta los  $180^\circ$ . Por consiguiente el enlace Pd- $H_2$  es más iónico que el enlace Pt- $H_2$  para los dihidruros lineales.

#### 4.5.2 Orbitales moleculares.

Un análisis de orbitales moleculares es muy útil para tratar de entender los enlaces de los diferentes dihidruros metálicos. Todos los dihidruros se encuentran en el plano y-z donde z es la dirección de acercamiento M- $H_2$ .

Para la reacción  $Li + H_2$  [11] observamos una superposición del orbital  $s + p_z$  del átomo metálico con el orbital  $\sigma$  de la molécula  $H_2$ . Conforme la interacción crece y forzamos el rompimiento del enlace H-H ocurre una transferencia de carga neta al átomo de Li, la cual se

concentra en el orbital  $p_z$  del Li que se encuentra en la línea de interacción Li-H<sub>2</sub>. Cuando se llega a la geometría lineal el enlace es esencialmente a través de los orbitales s del Li y de los hidrogenos y se mantiene la transferencia de carga al orbital  $p_z$  del Li.

En cambio del análisis de orbitales moleculares para Cu + H<sub>2</sub> [10] vemos que hay una participación secuencial de los orbitales metálicos s, p y d los cuales permiten la estabilización del dihidruro cuando se esta rompiendo el enlace H-H. Esto se obtiene a través del enlace formado por el orbital  $d_{y_z}$  del Cu con el  $\sigma^*$  de H<sub>2</sub>. El flujo de carga del orbital  $\sigma$  de H<sub>2</sub> es a través del orbital  $s + d_{z^2}$  del Cu, o sea que tenemos un mecanismo de retrodonación de carga. Para el caso lineal el enlace es a través de los orbitales s y p del Cu y los orbitales s de los átomos de hidrogeno.

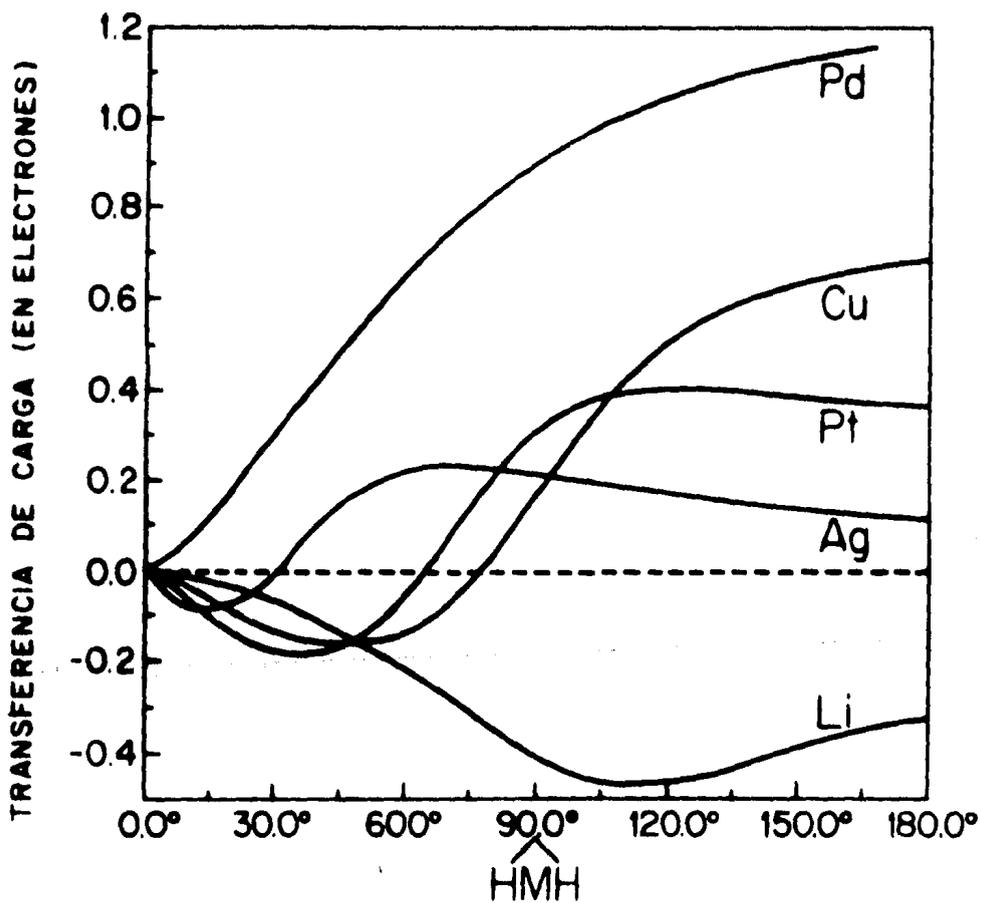
En el caso de AgH<sub>2</sub> [12] la situación es similar a la de CuH<sub>2</sub>. Para el caso lineal las contribuciones principales para el enlace son de los orbitales s y p de Ag y los orbitales s de los hidrogenos. Esto corresponde al orbital molecular ocupado mas alto (HOMO) que es de simetria  $2b_2$  formado por el orbital  $d_{y_z}$  de Ag y el  $\sigma^*$  de H<sub>2</sub> es el responsable de la estabilidad del dihidruro.

Para el complejo  $\text{PtH}_2$   $^4A_1$  [13] tenemos al igual que en los otros complejos  $\text{M-H}_2$  de metales de transición orbitales moleculares enlazantes que corresponden a las simetrías  $a_1$  y  $b_2$ . El orbital molecular  $a_1$  está formado por la combinación enlazante de los orbitales atómicos  $s + d_{z^2}$  del Pt y el orbital molecular  $\sigma$  de  $\text{H}_2$  mientras que el orbital molecular  $b_2$  está formado por la combinación enlazante de los orbitales  $d_{yz}$  y  $\sigma^*$  de Pt y  $\text{H}_2$  respectivamente. Hay otro orbital molecular que en cierto grado contribuye al enlace, este es de simetría  $b_1$  y está formado principalmente por el  $\sigma^*$  residual de  $\text{H}_2$  y los traslapes positivo con  $p_y$  y negativo con  $d_{yz}$  del Pt. Como resultado de estas contribuciones orbitales al enlace, la estructura de capa cerrada  $^4A_1$  de  $\text{PtH}_2$  tiene un ángulo de  $108^\circ$  y por consiguiente un enlace H-H esencialmente roto. La carga neta de los constituyentes es  $d^{+9} s^{-6} p^{-6}$  para el platino y  $s^{+1}$  para los átomos de hidrógeno. Al comparar esta situación con la observada para la estructura estable de capa cerrada  $^4A_1$  para  $\text{NiH}_2$  [14] vemos que existe un mecanismo de retrodonación del mismo tipo que el encontrado aquí con una población en Ni de  $d^{9.0}$ . Sin embargo hay una situación contrastante para el ángulo  $\text{H-Ni-H}$  el cual es de  $50^\circ$  y por tanto mucho menor que para Pt.

En los estudios realizados en las superficies de interacción  $M-H_2$  para Co y Fe [15] vemos que hay una donación de carga del orbital  $\sigma$  de  $H_2$  al orbital metálico ocupado o semiocupado y una retrodonación del orbital metálico  $d_{yz}$  al  $\sigma^*$  de  $H_2$ . Estos resultados explican el porque el ángulo H-M-H para Co y Fe es mayor que el encontrado para la molécula  $Pd-H_2$ , ya que en estos complejos el enlace H-H esta casi roto.

A continuación se muestra la figura 5.

FIGURA 5



#### 4.6 Conclusiones

El análisis de población de Mulliken de los diferentes dihidruros metálicos nos da una visión de los enlaces  $M-H_2$  y de los mecanismos de transferencia de carga.

Para todos los dihidruros (con excepción del Pd) vemos que en la interacción  $M + H_2$  hay una donación de carga del orbital  $\sigma$  de  $H_2$  hacia el átomo metálico, predominante sobre todo al principio de la interacción, costaneamente hay una retrodonación de carga a través del orbital  $d_{ys}$  al orbital  $\sigma^*$  de  $H_2$ . En el caso de litio no tenemos el proceso de retrodonación debido a que no tiene orbitales d y por consiguiente el Li no tiene forma de regresar la carga a los hidrogenos, por esto la molécula  $LiH_2$  es termodinámicamente inestable [11].

Para el paladio lo que hemos llamado retrodonación de carga a través del orbital  $d_{ys}$  del metal de transición hacia el  $\sigma^*$  de  $H_2$  es tan importante que es la única interacción observada siendo esta la responsable del enlace  $Pd-H_2$  y el único vehículo de transferencia de carga, siendo siempre del paladio hacia la molécula de hidrógeno.

En resumen, el mecanismo de activación del enlace H-H por el átomo de Pd es diferente al de los otros sistemas M-H<sub>2</sub> pues para el Pd solo tenemos un enlace que es el que definimos como de retrodonación y si existe el otro enlace definido como de donación, este es muy pequeño. La consecuencia de la no existencia de dicho enlace es que el debilitamiento del enlace H-H, de la molécula H<sub>2</sub> se ve reducido; por consiguiente el enlace H-H es mas fuerte en este caso que para los otros metales de transición donde se presenta este mecanismo.

## REFERENCIAS:

- 1.- M. T. Khan, A. E. Martell, Homogeneous Catalysis by Metal Complexes, Academic Press, New York, 1974.
- 2.- J. P. Daudey, G. Jeung, M. E. Ruiz y O. Novaro, Molec. Phys. 46, 67 (1982).
- 3.- M. R. A. Blomberg y E. M. Siegbahn, J. Chem. Phys. 78, 5682 (1983).
- 4.- J. García Prieto, M. E. Ruiz y O. Novaro, J. Am. Chem. Soc. en prensa.
- 5.- P. E. M. Siegbahn, M. R. A. Blomberg y C. W. Bauschlicher, J. Chem. Phys. 81, 2103 (1984).
- 6.- a) J. García Prieto y O. Novaro, Mol. Phys. 41, 205 (1980).  
b) J. García Prieto, M. E. Ruiz y O. Novaro, Mol. Phys. 41, (1980) 205.
- 7.- M. E. Ruiz, J. García Prieto y O. Novaro, J. Chem. Phys. 80, 1529 (1984).
- 8.- J. Low y M. A. Goddard III, J. Am. Chem. Soc. 106, 8321 (1984).

- 9.- U. B. Brandemark, M. R. A. Blomberg, L. G. M. Petterson y P. E. M. Siegbahn, J. Phys. Chem. 88, 4617 (1984).
- 10.- J. Garcia Prieto, M. E. Ruiz, E. Poulain, G. A. Ozin y O. Novaro, J. Chem. Phys. 82, 5920 (1984).
- 11.- J. Garcia Prieto, W. L. Feng y O. Novaro, Chem. Phys. Lett., en revision.
- 12.- M. E. Ruiz, J. Garcia Prieto, O. Novaro, G. A. Ozin, trabajo en elaboracion.
- 13.- E. Poulain, J. Garcia Prieto, O. Novaro, M. E. Ruiz, G. A. Ozin, trabajo en elaboracion.
- 14.- M. E. Ruiz, J. Garcia Prieto y O. Novaro, J. Chem. Phys. 80, 1529 (1984).
- 15.- M. R. A. Blomberg y P. E. M. Siegbahn, J. Chem. Phys. 88, 645 (1984).
- 16.- P. E. M. Siegbahn, M. R. A. Blomberg y C. W. Bauschlicher, J. Chem. Phys. 81, 1373 (1984).