

00382

2

14

Sobre la Estabilidad de Cúmulos de Átomos
Metálicos y su Relación con los Procesos
de Quimisorción.

por

JAIME GARCIA PRIETO

T E S I S

Presentada en la Facultad de Ciencias.

Para obtener el grado de

DOCTOR EN CIENCIAS
(FISICA)

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

1 9 8 0

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

X08/G37s 1980

300914



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

C O N T E N I D O

	Página
i. Agradecimientos	
ii. Contenido	
I. Introducción	1
II. El cúmulo, como un modelo de superficie	7
A) Complejos de cúmulos metálicos de coordinación saturada.	9
B) Cúmulos con coordinación de ligandos no saturados.	16
C) El concepto de "molécula de superficie"	21
III. Los métodos ab-initio SCF-LCA-MO y su aplicación a cúmulos.	27
A) Introducción	27
B) Generalidades	30
C) La aproximación de Hartree-Fock	33
D) Los métodos UHF y RHF. La molécula diatómica de litio.	38
E) El método de pseudopotenciales	46
IV. Interacción de átomos y moléculas con cúmulos de	50

átomos metálicos.		
A)	Berilio-hidrógeno atómico: $\text{Be}_n - \text{H}$	52
B)	Berilio-hidrógeno molecular: $\text{Be}_n - \text{H}_2$	58
C)	Litio-oxígeno atómico: $\text{Li}-\text{O}$	60
V.	Efectos no-aditivos y quimisorción	63
A)	Introducción	63
B)	Cúmulos de berilio: Be_n	66
C)	Cúmulos de litio: Li_n	72
D)	Cúmulos de paladio: Pd_n	81
VI.	El sistema paladio-etileno: $\text{Pd}-\text{C}_2\text{H}_4$	88
A)	Método	89
B)	Resultados	91
C)	Discusión	99
VII.	Conclusiones	104
	Referencias	107
	Apéndice	

I. INTRODUCCION

De las diversas noticias que se dan todos los días por los medios de información, aquellas relacionadas con la crisis energética a la que se enfrenta día con día la humanidad son objeto de una gran atención. El carácter finito de las reservas petroleras ha motivado la búsqueda y desarrollo de otras fuentes de energía como la geotérmica, nuclear, solar, etc., para resolver este problema. A pesar del gran esfuerzo desarrollado por los centros de investigación del mundo para lograr un mejor aprovechamiento de estas fuentes alternas de energía, el petróleo sigue siendo la principal fuente energética. Junto con esto, y quizás de una mayor importancia en el presente y en el futuro, está el hecho de que el petróleo es una fuente de materia para la elaboración de una gran cantidad de los productos que contribuyen al bienestar de la humanidad. Por estas razones, cualquier esfuerzo que se haga para lograr el mayor aprovechamiento del petróleo constituye un esfuerzo de incalculable valor. Con respecto a este punto, el papel que juega la catálisis es vital en la medida que permite el mejor aprovechamiento de este recurso natural.

El diseño o descubrimiento de catalizadores para fines específicos en la industria petroquímica, requiere de la

participación de muy diversas áreas de la física y la química. En particular, para poder lograr el diseño de un catalizador con propiedades específicas es necesario tener un conocimiento detallado, a un nivel molecular, de los diversos procesos que pueden estar involucrados en las reacciones catalíticas.

De los múltiples procesos que están presentes en una reacción catalítica el primero, y quizás el más simple, es el de la quimisorción. La quimisorción, entendida como el fenómeno en el cual un átomo o molécula interacciona con una superficie a través del traslape de uno o más de sus orbitales electrónicos¹, ha sido objeto de muy diversos estudios^{1,4}. Se conoce^{4e} la energía de enlace de varios átomos y moléculas adsorbidas sobre diversos materiales y existe una amplia información sobre especies moleculares adsorbidas, misma que se han obtenido por diversas técnicas espectroscópicas⁷ (ESCA, XPS, LEED, infrarrojo, etc.). Mucho se ha entendido sobre la quimisorción a través de estos experimentos pero, sin embargo, existen aún varias interrogantes que requieren de respuestas precisas. Entre éstas están, por ejemplo, el conocer la naturaleza del enlace, el sitio de adsorción preferente, los mecanismos de adsorción disociativa, los cambios en la distribución de carga en la adsorción, etc. A este respecto, la participación de

la teoría de orbitales moleculares ha sido decisiva^{2,4}.

Hasta hace poco, la teoría había jugado sólo un papel limitado en la descripción de los procesos de quimisorción¹, sin embargo durante los últimos seis años, la teoría de orbitales moleculares ha sido usada para lograr una descripción cuantitativa de las propiedades de pequeños cúmulos de átomos metálicos y la naturaleza del enlace cúmulo adsorbato. Aún cuando muchos de estos estudios teóricos han empleado métodos semi-empíricos, las técnicas ab initio han sido usadas en varios casos (ver Tabla II capítulo II). Entre los objetivos de estos estudios están: (a) el investigar la variación de las propiedades de los cúmulos con su tamaño y su relación a las propiedades análogas de las superficies metálicas infinitas; (b) el investigar la naturaleza y número de los átomos de superficie que participan en el enlace de quimisorción; y (c) el determinar las energías y estructuras de los distintos sitios probables sobre (la superficie) de quimisorción. De estos objetivos uno de los más importantes es el de conocer la variación de la energía de quimisorción (energía de interacción substrato-adsorbato) con el tamaño del cúmulo. El conocimiento de esta variación permitirá dar respuesta a interrogantes tan importantes como el grado de localización de la interacción substrato-adsorbato^{1,4a} y, consiguientemente, el determinar el número de átomos de la superficie que participa en el

enlace con el adsorbato^{1,4a}.

De los distintos estudios teóricos diseñados para la - determinación de la variación de la energía de quimisorción con el tamaño del cúmulo, los más significativos son los -- realizados por Schaefer y colaboradores², para cúmulos de berilio y su interacción con hidrógeno atómico, y los de Hermann y Bagus³, para cúmulos de litio y su interacción -- con oxígeno atómico. Aún cuando el berilio y el litio no son metales de interés catalítico, los resultados obtenidos por estos estudios son de gran valor en la búsqueda de una descripción fundamental del fenómeno de quimisorción. De estos estudios, una de las primeras objeciones que se presentan - es la amplia variación de la energía de enlace con el tamaño del cúmulo, que sugiere la ausencia de una convergencia a un cierto valor (Capítulo IV). Aún cuando se ha presentado argumentos, en términos del efecto de los átomos en - los bordes del cúmulo, que tienden a justificar esta variación², se a considerado la necesidad de un estudio del efecto geométrico en dicha variación. Una manera indirecta de analizar estos efectos geométricos en la variación de la energía de interacción, es a través del concepto de efectos no-aditivos (es decir aquellos efectos que no provienen de la interacción entre pares de átomos en un cúmulo).

Uno de los objetivos de este trabajo es el de mostrar que el valor "anormal" de la energía de quimisorción que - presentan algunos cúmulos de berilio y litio, puede deberse a la insaturación de efectos no-aditivos que presentan

dichos cúmulos. Por otro lado, se intenta mostrar la aplicación de estos resultados a metales de transición, como el paladio, y, por último, se analiza el caso más simple de interacción metal de transición-adsorbato, representado por el sistema paladio-etileno ($\text{Pd} - \text{C}_2\text{H}_4$).

Para estos propósitos el trabajo se ha dividido en siete capítulos. El primero corresponde a esta introducción. En el segundo se discuten las limitaciones del modelo de cúmulo como un modelo para la interpretación de los procesos de quimisorción en superficies metálicas. Este capítulo ha sido subdividido en tres secciones; en las dos primeras se intenta mostrar las evidencias experimentales que existen en apoyo a este modelo y en la tercera se describen algunos de los fundamentos implícitos en el modelo teórico del cúmulo en relación a los procesos de quimisorción.

En el capítulo III se discuten los diversos métodos de la teoría de orbitales moleculares que han sido aplicados en la descripción de cúmulos y su interacción con especies atómicas y moleculares. En particular se discuten los llamados métodos ab-initio de Hartree-Fock restringido (RHF) y no-restringido (UHF) así como el de pseudopotenciales. En ese capítulo, y con el propósito de señalar las limitaciones de los métodos RHF y UHF y sus posibles consecuencias en el estudio de la no-aditividad en cúmu-

los, se incluye también un análisis del potencial de interacción de la molécula diatómica de litio.

En el capítulo IV se discuten los resultados de la variación de la energía de quimisorción con el tamaño del cúmulo, para los sistemas berilio-hidrógeno atómico y -- litio-oxígeno atómico. En este capítulo también se incluyen los resultados que hemos obtenido para la interacción de hidrógeno molecular H_2 con clusters de berilio.

En el capítulo V se discute el concepto de no-aditividad y el desarrollo de la energía de interacción de un -- cúmulo en contribuciones de varios cuerpos. En particular se discute la no-aditividad de algunos de los cúmulos -- del capítulo IV para el berilio y el litio y se intenta correlacionar la insaturación de noaditividad de estos cúmulos con su capacidad de quimisorción. En este capítulo también se incluye un análisis de la no-aditividad en -- cúmulos de tres átomos de paladio y los efectos de extensión de la base en su energía de interacción.

En el capítulo VI se analiza la interacción de un -- átomo de paladio con una molécula de etileno. En este estudio se intenta determinar la magnitud y naturaleza de la interacción. También se da una comparación con resultados experimentales y con otros estudios teóricos de -- sistemas similares. Finalmente, el capítulo VII se dedica a una discusión general y conclusiones.

II. EL CUMULO COMO UN MODELO DE SUPERFICIE.

El creciente interés por el estudio de los aspectos fundamentales de los fenómenos catalíticos ha dado como resultado la convergencia de investigaciones destinadas al estudio de superficies así como el estudio de complejos organometálicos⁴. La posibilidad de utilizar complejos organometálicos como modelos en la descripción de procesos químicos, tales como la quimisorción en superficies metálicas y la catálisis heterogénea, ha sido analizada en detalle⁵. La semejanza de algunos procesos catalíticos proporcionados por complejos mononucleares y polinucleares con algunos que se presentan en superficies metálicas, propios de la catálisis heterogénea, sugieren la validez de tal analogía⁶.

Por otro lado, el gran desarrollo tecnológico que se ha logrado en apoyo a la ciencia de superficies, cuyas metas principales son el descubrimiento de la geometría, la determinación de la estructura electrónica y la caracterización de especies moleculares adsorbidas sobre superficies metálicas, muestra un futuro alentador en la descripción de los procesos catalíticos heterogéneos^{7,4d}. Esto obedece a que, como es bien sabido, las especies adsorbidas son precursoras o intermediarias

en reacciones catalíticas heterogeneas y cuya localización puede estar determinada por la morfología y estructura - - electrónica de la superficie¹.

La síntesis de complejos organometálicos constituidos por cúmulos de átomos de metales de transición, y la participación, relativamente reciente, del método teórico de orbitales moleculares en la descripción de algunos procesos que se sospecha ocurren en superficies metálicas, han reorientado los esfuerzos a la descripción, a nivel molecular, de los procesos catalíticos heterogeneos. La existencia de un gran número de complejos polinucleares^{4b,8}, que muestran actividades y selectividades catalíticas semejantes a la de catalizadores en forma de partículas metálicas soportadas y de superficies metálicas^{5,9}, han reforzado la proposición antes citada de modelar por medio de estos complejos las superficies metálicas en los procesos de quimisorción y catálisis heterogenea. Por otro lado, los investigadores teóricos han tratado de describir la adsorción sobre superficies metálicas, aproximando la superficie por un pequeño cúmulo metálico y empleando -- los métodos de orbitales moleculares para tal descripción. Debido a que en ambos enfoques se desea modelar eventos -- sobre superficies metálicas por medio de pequeños cúmulos, ha habido un gran entusiasmo por determinar las similitudes entre ambos sistemas (cúmulos-superficie) olvidan-

do, la mayoría de las veces, las diferencia.

Con el propósito de mostrar las contribuciones que se han logrado con el empleo de cúmulos, a la descripción de los procesos que ocurren en superficies y su relación con los procesos catalíticos heterogéneos, a continuación se muestran las características que han permitido tal analogía; así mismo se muestran las diferencias, lo que permitirá esclarecer sus limitaciones.

A. COMPLEJOS DE CUMULOS METÁLICOS DE COORDINACIÓN SATURADA.

Los complejos a base de cúmulos metálicos están formados por especies moleculares discretas en los cuales dos o más átomos metálicos interactúan para formar arreglos poliedrales (el cúmulo). La periferia de los cúmulos en estos complejos está cubierta por un conjunto de ligandos. Ligando es el término usado para describir átomos, o molécula, que están enlazadas al cúmulo metálico. Los ligandos más comunes que se encuentran en estos sistemas son: átomos de azufre, hidrógeno y de halógenos, grupos alquilo, monóxido de carbono, óxido nítrico, fosfinas, olefinas, acetilenos, dienos, bencenos, isonitrilos nitrilos. El número de ligandos asociados a los cúmulos de átomos metálicos es comparable al número de átomos, grupo de átomos y molécula.

las que se encuentran en la química de los procesos catalíticos y en los procesos de quimisorción en superficies metálicas^{4b}.

El punto de partida, en la descripción de los procesos que ocurren en las superficies metálicas por medio de complejos polinucleares es suponer que dichos compuestos re presentan modelos de la estructura superficial de un metal en donde ha ocurrido una completa quimisorción de moléculas, radicales o átomos¹⁰. Bajo esta suposición y la determinación experimental y teórica de la forma y tamaño, variedad de ligandos, modo de enlace y movilidad de ligando, y reac ciones químicas que ocurren en el complejo, ha sido posible describir algunos procesos catalíticos en forma paralela a los que se puede sospechar ocurren en superficies metálicas^{4b,9}.

De la amplia variedad de compuestos que se pueden citar como ejemplos en la descripción de esta analogía, destacan los compuestos de $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$, $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$, Bi_5^{3+} y $\text{Ni}^4(\text{CN}(\text{CCH}_3)_3)_7$. Estos compuestos han reproducido procesos catalíticos, como la hidrogenación del monóxido de carbono y el rearreglo de hidrocarburos saturados, que sólo se habían observado en catálisis heterogénea⁵. En el caso particular del $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ y del $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$, han logrado pro ducir metano en una solución de tolueno^{9c}, y en una solución de molteno (NaAlCl_4) se ha logrado una mezcla de me-

tano, etano y propano, con metano como principal producto^{9d}. Con el ion Bi_5^{3+} se ha logrado catalizar la conversión de n-exano a una mezcla de algunos de C_4 a C_8 ⁵. El $\text{Ni}_4(\text{CNC}(\text{CH}_3)_3)_7$ ha mostrado una gran actividad a temperatura ambiente para una variedad de reacciones químicas, de las cuales la hidrogenación de acetilenos es una de las más notorias¹¹.

A pesar de la gran variedad de información que existe y que tiende a favorecer la analogía entre superficies metálicas, con monocapas de moléculas quimisorbidas, con aquellos sistemas propios de la química de coordinación, la evidencia es insuficiente como para garantizar, en términos generales, la validez de tal analogía.

Existe una variedad de objeciones que deben tomarse en cuenta al tratar de representar por medio de cúmulos aquellos procesos catalíticos que ocurren en superficies⁴. A continuación se citan algunas de las más fundamentales y que determinan el grado de validez del modelo de cúmulo

Un factor que posiblemente puede conducir a diferencias fundamentales, en las características estructurales y de energías de enlace de una molécula quimisorbida en una superficie de un sólido y un cluster, es el número de coordinación^{4b}. El número de coordinación que enumera las

interacciones átomo metálico-átomo metálico es, en general, mayor para átomos de superficie de un sólido que para átomos de superficie en cúmulos. Para átomos de superficie en sólidos los valores van de 9 a 6 en arreglos de empaquetamiento mínimo; en el caso particular de una estructura cúbica centrada en el cuerpo el valor mínimo es de 4. Para cúmulos este número de coordinación es en general de 3 a 4. En cúmulos con estructura teraedral es de 3, con estructura octaedral es de 4, y en algunos cúmulos grandes con estructuras poliedrales se han encontrado de 5 a 7, como en el caso de $\text{Rh}_{13}(\text{CO})_{24}\text{H}_3^{2-}$ con 5¹² y en $\text{Rh}_{14}(\text{CO})_{25}^{4-}$ con 7¹³.

Las consecuencias de esta diferencia en el número de coordinación que enumera las interacciones átomo metálico-átomo metálico, se han puesto de manifiesto en un cálculo teórico, ab-initio SCF, de la quimisorción de hidrógeno atómico sobre cúmulos de berilio (Be_n , con $n = 1$ a 22)¹⁴. En este estudio, reconstruyendo la estructura del sólido, se ha podido comprobar que la mejor representación de la energía de enlace se logra cuando los átomos del metal involucrados en la interacción poseen el número de coordinación de los átomos de la superficie, es decir, son átomos interiores¹⁴ (Capítulo IV).

Para el número de coordinación que enumera las interacciones átomo metálico-ligando, la situación es contraria a la anterior, es decir, para los cúmulos son mayores (de 3 a

5), para superficies son menores (de 1 o menos en promedio). Aún para cúmulos grandes como $\text{Rh}_{13}(\text{CO})_{24}\text{H}_3^{2-}$ la coordinación es mayor de 1 (en este caso es dos)¹².

En general, los complejos organometálicos tienen una saturación en la coordinación de ligandos; es decir, todos los orbitales moleculares de enlace están ocupados. Como consecuencia de esto, es de esperar que para que ocurra una migración de ligando (como ocurre en superficies metálicas) debe existir un movimiento coordinado de dos o más ligandos¹⁷. Esta situación, obviamente, puede no ser necesaria para la movilidad de especies quimisorbidas en superficies, particularmente cuando existe menos de una monocapa quimisorbida. Por lo tanto, para poder tener una representación de estos procesos, a nivel de cúmulos, es necesario contar con cúmulos o complejos con coordinación no saturada de ligandos.

Otro factor que está implícito en el modelo del cúmulo y que ha sido el centro de amplias discusiones, es la suposición de la existencia de una naturaleza local de los procesos catalíticos que ocurren en una superficie metálica^{4,6,14}. Para el caso particular de la quimisorción, se supone que sólo participa el átomo o molécula por quimisorberse y un conjunto de átomos de la superficie que estén sobre y próximos al sitio de quimisorción.

Un origen de esta pretendida validez del carácter local de la quimisorción, es la semejanza de espectros entre especies quimisorbidas en superficies y aquellas que se presentan en moléculas y complejos mononucleares y polinucleares¹⁸. Sin embargo, una objeción que ha sido señalada atinadamente en torno a esta proposición^{4d}, indica que no existe argumento alguno que muestre que una capa adsorbida en una manera no local, de un determinado adsorbato, tenga que mostrar necesariamente un espectro (digamos vibracional o electrónico) que difiera notoriamente de aquel para moléculas adsorbidas localmente. Con respecto a este punto, estudios recientes, utilizando espectroscopía infrarroja¹⁹, han mostrado que ciertos fenómenos colectivos pueden contribuir en una manera sutil a los corrimientos, intensidades y anchuras de las bandas de absorción de los espectros de moléculas de CO quimisorbidas sobre superficies de monocristales de paladio; las cuales si se interpretan como fenómenos locales, pueden conducir a conclusiones erróneas. En particular, los corrimientos hacia las altas energías observadas en la posición de las bandas de absorción, conforme varía el grado de adsorción de CO sobre la superficie del paladio, han sido explicados considerando un acoplamiento vibracional CO-CO a través de la interacción metálica entre las moléculas adsorbidas en diferentes átomos metálicos¹⁹. De forma similar ha sido posi

ble explicar algunas contribuciones al ensanchamiento de las bandas de absorción, en el infrarrojo, del CO adsorbido en un régimen de bajo grado de adsorción²⁰.

De esta manera podemos ver que los espectros de moléculas adsorbidas reflejan parcialmente un fenómeno no local, aún cuando el grupo de frecuencias o bandas de absorción están en la región del espectro que corresponde al caso cuando están libres o forman complejos moleculares.

En términos generales se puede decir que los aspectos burdos de la quimisorción están descritos adecuadamente por una interacción local²¹. A este nivel podemos esperar, por lo tanto, que el modelo del cúmulo metálico resulte de gran utilidad en la descripción de los procesos de quimisorción en superficies metálicas.

B. CUMULOS CON COORDINACION DE LIGANDOS NO SATURADOS.

Uno de los problemas implícitos al tratar la descripción de procesos que ocurren en superficies con complejos polinucleares, es la existencia de una completa saturación de ligandos; esta situación sólo permite, como se vió anteriormente, la comparación con superficies en las que existe un regimen de completa adsorción. La posibilidad de estudiar procesos en superficies con un régimen de baja adsorción, implicaría tener cúmulos con el número deseado de ligandos. Desde un punto de vista teórico es posible lograr esta situación, sin embargo, desde el punto de vista experimental existen múltiples dificultades que impiden su producción.

Antes de entrar en detalle a la descripción teórica de los cúmulos como modelo de superficies y su relación a los procesos de quimisorción, se mostrará uno de los intentos que se ha hecho desde el punto de vista experimental para la producción de estos cúmulos con el número deseado de ligando. Es de esperar que la producción y análisis experimental de estos sistemas moleculares pueda dar validez a los modelos teóricos que se han propuesto y, junto con la información que se logre por ambos enfoques, dar una descripción más completa de estos sistemas, tanto en su carácter de entidades reales e independientes, como de modelos de -

superficie.

Uno de los principales problemas en la producción de cúmulos metálicos y cúmulos metálicos con un número insaturado de ligandos, es su alta reactividad²². La posibilidad de aislarlos y retenerlos el tiempo suficiente para un análisis espectroscópico en "condiciones normales" es, por lo tanto, difícil y en la mayoría de los casos imposible. Sin embargo, el uso de medios inertes a muy bajas -- temperaturas ($\sim 10K$) como medios de contención de estas especies, ha abierto la posibilidad de hacer estudios espectroscópicos en forma sistemática²³.

Este método experimental, conocido como Aislamiento Matricial, consiste en "inmovilizar" las especies de interés en el seno de un medio inerte a muy bajas temperaturas²³ ($\sim 10K$). Los distintos mecanismos empleados para lograr este aislamiento así como la adaptación de las diversas técnicas espectroscópicas para su análisis, han sido el objeto de detallados estudios²³.

Los diversos efectos que el medio matricial puede provocar sobre la estructura y los niveles electrónicos de las especies aisladas, han sido también estudiados detalladamente^{23,24}. En términos generales los resultados de estos estudios muestran que, para el caso particular de matrices de gases nobles (Ne, Ar, Kr y Xe), los efectos son de tal magnitud que no impiden una clara identi-

ficación que sea fiel a su estado libre^{24,25}. En particular los espectros infrarrojo y ultravioleta de especies aisladas muestran corrimientos, ensanchamientos y desdoblamientos de las bandas de absorción^{23,25}.

De las ventajas que ofrece esta técnica esta la de la estabilización, a muy bajas temperaturas, de especies químicamente inestables en "condiciones normales", el estudio de reacciones químicas bajo condiciones de difusión controlada, el control de estequiometría de los productos y, en general, la producción de compuestos enteramente nuevos²⁵.

Entre la gran variedad de sistemas moleculares que se han logrado producir y analizar por medio de este mecanismo, destacan la producción de cúmulos de átomos metálicos (M_x) y bimetálicos ($M_x M_y$), así como la producción de complejos de cúmulos de átomos metálicos con coordinación de ligandos altamente insaturados ($M_x L_x$). Estos últimos pueden considerarse como los modelos "idealizados" del enlace localizado de los estados de quimisorción que se han señalado anteriormente. La tabla I muestra algunos de los sistemas que han sido producidos y analizados espectroscópicamente. En muchos de estos sistemas se ha encontrado una amplia correlación con los estados de quimisorción en superficies metálicas^{4c}.

En cierto sentido, el "atrapamiento" matricial de cúmulos metálicos puede considerarse como un caso especial de cúmulos metálicos soportados, que pueden ser retenidos indefinidamente para su caracterización y estudio por método

TABLA I. Algunos sistemas moleculares que han sido producidos por la técnica de Aislamiento Matricial y analizados por diversos métodos espectroscópicos.

Sistema	M	X	M'	Y	L	L'	Z	Referencia
M_x	Na	2-4						a
	Ti	2						b
	Cr	2,3						c
	Ni	2,3						d
	Cu	2-4						e
	Mo	2,3						f
	Ag	2-6						g
	Rh	2,3						h
$M_x M'_y$	Cr	2	Mo	1				f
	Cr	1	Mo	2				f
	Pd	?	Mo	?				i
$M_x (L)_y$	Co	2		8	CO			j
	Pt	1		3	N ₂			k
	Ni	1		1-3	Olefinas			l
	Ir	2		8	CO			m
	Cr	1		1-2	O ₂			n
	Rh	2-3		1-6	O ₂			ñ
	Pd	1		1-3	N			o
	Cu	2		4-6	C ₂ H ₄			p
$M_x(L)_y(L')_z$	Ag	1		1	O ₂	CO	1	q
	Au	1		1	O ₂	CO	1	r
	Ni	1		1-2	N ₂	O ₂	1	s
	Pt	1		1-2	N ₂	O ₂	1	s
	Ni	1		1-3	N ₂	CO	4-Y	t

- a) G.A.Ozin, H. Huber, *Inorg Chem*, 18, 1402 (1979).
- b) R. Busbey, W. Klotzbucher y G.A. Ozin, *J. Am. Chem. Soc.* 98, 4013 (1976).
- c) W. Klotzbucher y G.A. Ozin, *J. Mol. Catal.*, 3, 195 (1977).
- d) J. Hulse y M. Moskovits, *J. Chem. Phys.*, 66, 3988 (1977).
- e) J. Hulse y M. Moskovits, *J. Chem. Phys.*, 67, 4271 (1977).
- f) G.A. Ozin y W.E. Klotzbucher, *J. Am. Chem. Soc.*, 100, 2262 (1978).
- g) G.A. Ozin y H. Huber, *Inorg. Chem.* 17, 155 (1978).
- h) L.A. Hanlan y G.A. Ozin, *Inorg. Chem* 16, 2848 (1977).
- i) G.A. Ozin, *Catal. Rev.*, 16, 191 (1977).
- j) L.A. Hanlan, E.P. Kundig, H. Huber, B.R. McGarvey y G.A. Ozin, *J. Am. Chem. Soc.*, 97, 7054 (1975).
- k) D.W. Green, J. Thomas y D.F. Gruen, *J. Chem. Phys.* 58, 5453 (1973).
- l) G.A. Ozin y W.J. Power, *Inorg. Chem.*, 17 (10), 2836 (1978).
- m) L.A. Hanlan y G.A. Ozin, *J. Am. Chem. Soc.*, 96, 6324 (1974).
- n) J.H. Darling, M.B. Garton-Sprenger y J.S. Ogden, *Farada y Symp. Chem. Soc.*, 8, 75 (1973).
- ñ) L. Hanlan y G.A. Ozin, *Inorg. Chem.*, 16, 2857 (1977).
- o) W. Klotzbucher y G.A. Ozin, *J. Am. Chem. Soc.*, 97, 2672 (1975).
- p) G.A. Ozin, H. Huber y D. McIntosh, *Inorg. Chem.* 16, 3070 (1977).
- q) H. Huber y G.A. Ozin, *Inorg. Chem*, 16, 64 (1977).
- r) H. Huber, D. McIntosh y G.A. Ozin, *Inorg. Chem.* 16, 975 (1977).
- s) G.A. Ozin y W.E. Klotzbucher, *J. Am. Chem. Soc.*, 97, 3965 (1975).
- t) A.J. Rest, *J. Organomet. Chem.*, 40, C76 (1972).

dos espectroscópicos. Además, este "atrapamiento" matricial permite en principio controlar el crecimiento del cúmulo metálico por medio de procesos térmico o fotoquímicos^{15,26}.

Por otro lado, dependiendo si en el seno de la matriz también se incluyen especies reactiva L, uno puede en principio, controlar y examinar los distintos estados de cualquiera de las reacciones que se muestran en la figura 1. - Diversos mecanismos que permiten una interpretación de la ocurrencia de estos procesos en matrices inertes han sido examinados en detalle²⁶.

De lo visto hasta aquí se puede apreciar el gran apoyo experimental que se puede lograr en torno al estudio teórico de cúmulos metálicos y cúmulos metálicos con insaturación de ligandos. A últimas fechas se ha notado un interés creciente en correlacionar ambos para : (a) valorar la analogía cúmulo-superficie en la descripción de los procesos de quimisorción^{4,26c,27} y (b) identificar y caracterizar electrónicamente estos sistemas como entidades moleculares bien definidas^{4,27,28}.

Antes de mostrar en detalle las contribuciones teóricas en ambas direcciones del trabajo motivo de esta tesis (capítulos IV-VI), se describirán algunos de los fundamentos que están implícitos en el modelo Teórico del cúmulo -

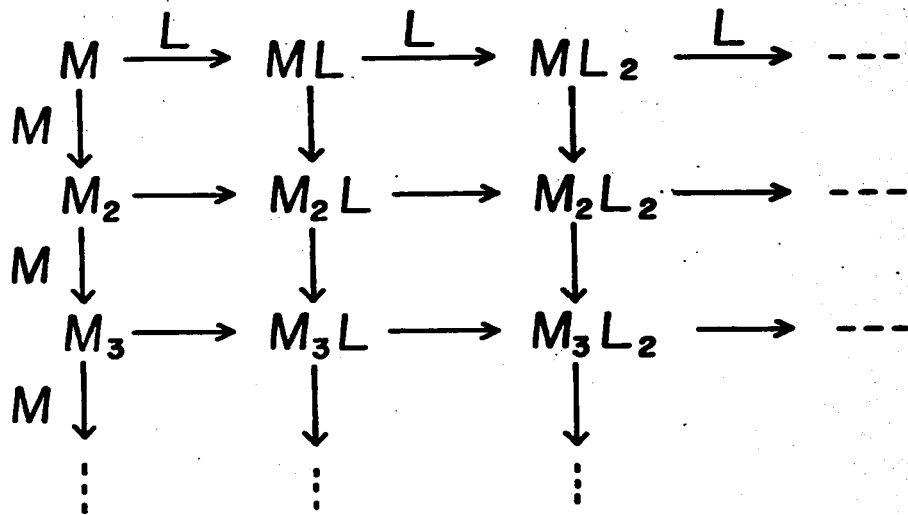


Figura 1. Posibles caminos de reacción en un medio inerte. Las reacciones horizontales se refieren a la adición de ligandos L ; las reacciones verticales se refieren a la adición de átomos metálicos M .

en relación a los procesos de quimisorción en superficies metálicas, y algunos de los métodos de la química cuántica que se han empleado para su análisis (capítulo III).

C. EL CONCEPTO DE "MOLECULA DE SUPERFICIE"

Como se ha mostrado, existe una gran variedad de información de tipo experimental que apoya el empleo de cúmulos metálicos en la descripción de los procesos de quimisorción en superficies metálicas y, quizás en una manera más apropiada, en partículas metálicas soportadas¹⁵. Esta descripción implica, como también se ha visto, que la interacción adsorbato-superficie metálica quede localizada entre el átomo o molécula por quimosorberse y un conjunto de átomos de la superficie que están sobre y próximos al sitio de quimisorción.

Bajo esta aproximación se puede representar la interacción superficie metálica-adsorbato por una molécula ficticia, la cual contiene al adsorbato y a unos pocos átomos de la superficie (el cúmulo)²⁹. El acople de esta "molécula de superficie" al resto del substrato se puede incluir en un segundo paso, conduciendo a lo que se ha dado por llamar "el problema del incrustamiento"³⁰. De otra manera, se puede ir incrementando el tamaño del cúmulo, considerando cada vez más átomos del substrato, hasta que las propiedades de la quimisorción sean independientes del tamaño^{2,4a}.

El concepto de "molécula de superficie" ha permitido aplicar el método de orbitales moleculares, que anteriormente había sido usado exclusivamente para moléculas libres³¹, a un gran número de sistemas. La tabla II muestra algunos de

TABLA II. Algunos sistemas moleculares que han sido estudiados por los métodos de la teoría de Orbitales Moleculares.

Sistema	M	X	L	Método	Referencia
M_x	Be	< 22		Ab-initio	a
	Li	< 9		Ab-initio	b
	Al	< 43		x- α	c
	Cu	2, 8, 13		x- α	d
	Ni	8, 13		x- α	d
	Pd	13		x- α	d
	Pt	13		x- α	d
	Ag	< 30		EH, CNDO	e
	Cd	< 28		EH, CNDO	e
	Ni	< 8		EH, CNDO	e
	Cu	8		EH, CNDO	e
$M_x L$	Be	< 22	H	Ab-initio	a
	Li	< 9	O	Ab-initio	b
	Ni	1	H ₂	Ab-initio	f
	Ni	2	CO	Ab-initio	g
	Ni	< 2	H ₂	Pseudo potenciales	h
	Al	< 25	O	x- α	i
	Ag	< 6	O	x- α	j
	Fe	< 5	C ₂ H ₂	EH	k
	Cu	< 13	H	EH	l
	Ni	< 13	H	EH	l
	-Cu	< 17	CO, CO ₂	EH	m
	Pt	< 11	C ₂ H ₂	EH	n

- a) C.W. Bauschilcher, P.S. Bagus y H.F. Schaefer, IBM - - J. Res. Develop., 22 (3), 213 (1978).
- b) K. Hermann y P.S. Bagus, Phys. Rev. B 17, 4082 (1978).
- c) D.R. Salahub, R.P. Messmer, Phys. Rev. B 16, 2526 - - (1977).
- d) R.P., Messmer, S.K. Knudson, K.H. Johnson, J.B. Diamond y C.Y. Yang, Phys. Rev. B 13, 1396 (1976).
- e) R.C. Baetzold y R.E. Mack, J. Chem. Phys., 62, 1513 -- (1975).
- f) M.P. Guse, R.J. Blint y A.B. Kunz, Int. J. Quant. Chem. XI, 725 (1977).
- g) K. Hermann, P.S. Bagus, Phys. Rev. B 16, 4195 (1977)
- h) C.F. Melius, J.W. Moskowitz, A.P. Morlotla, M.B. - - - Baillie y M.A. Ratner, Surf. Sci. 59, 279 (1976).
- i) R.P. Messmer y D.R. Salahub, Chem. Phys. Lett 49, 59 - (1977).
- j) N. Rösh y D. Menzel, Chem. Phys. 13, 243 (1976).
- k) T.N. Rhodin y C.F. Brucker, J. Phys. Chem., 82, 894 - (1978).
- l) D.J.M. Fassaert, H. Verbeek y A. Van der Avoird Surf. Sci., 29, 501 (1972).
- m) A.B. Anderson, Surf. Sci., 62, 119 (1977).
- n) A. Gavezzotti y M. Simonetta, Chem. Phys. Let., 48, 434 (1977).

estos sistemas junto con el método que se ha aplicado para su análisis. En la gran mayoría de estos estudios el acople de la "molécula de superficie" al resto del sustrato ha sido ignorado. Por otro lado, las dimensiones del cúmulo han sido determinadas generalmente por el método empleado para su análisis puesto que como se verá más adelante, las dificultades en el cálculo crecen substancialmente conforme se incrementa el tamaño del cúmulo ^{4e,32}.

Antes de hacer un análisis detallado de algunos de los resultados que han proporcionado estos estudios, es conveniente complementar la lista (iniciada en las secciones anteriores), de ventajas y desventajas que ofrece el empleo de cúmulos en la descripción de los procesos de quimisorción en superficies metálicas.

Entre las ventajas que ofrece el concepto de "molécula de superficie" está el que permite el empleo de conceptos y métodos de la química cuántica; los cuales, con el desarrollo actual de computadoras de gran capacidad y velocidad, han logrado un desarrollo considerable³². Esta ventaja permite dar una descripción cualitativa y cuantitativa de la naturaleza de los enlaces, cambios en la distribución de carga y niveles de energía del sistema cúmulo adsorbato² cuyo conocimiento es determinante, por ejemplo, para la predicción de estados subsecuentes en una reacción catalítica⁴⁴. Por otro lado, estos resultados pueden ser -

muy precisos siempre y cuando el tamaño del cluster requerido para el análisis de la propiedad de interés no sea -- muy grande. Este último factor está determinado encierta - medida, por la capacidad de las computadoras de que se disponga.

Entre las desventajas que hay que señalar, están la - necesidad de investigar la convergencia de los resultados en función del tamaño del cúmulo para poder lograr una descripción confiable del proceso. Eso podría requerir cúmulos tan grandes que fuera impráctico lograr tal análisis.

Se han diseñado una serie de estudios sistemáticos - para determinar la convergencia de ciertas propiedades -- electrónicas de los cúmulos a los valores de sus similares en un sólido. Por ejemplo, estudios por el método SCF-X \leftarrow SW muestran que clusters de metales nobles y de transición - de 10 a 15 átomos, son suficientes para dar una apropiada descripción de la densidad electrónica del sólido³⁴. - En contraste a estos resultados, estudios ab-initio - -- SCF-Hartree-Fock muestran que ciertas propiedades como el potencial de ionización y la energía de cohesión de un -- cúmulo de berilio de 22 átomos (Be_{22}) son considerablemente diferentes de aquellos del sólido¹⁴. Esto se puede - ver en detalle en las figuras 2 y 3. El potencial de ionización muestra un aparente decrecimiento conforme aumenta el tamaño del cluster pero está lejos del valor esperado para el sólido¹⁴. Por otro lado, la figura 3 muestra cla-

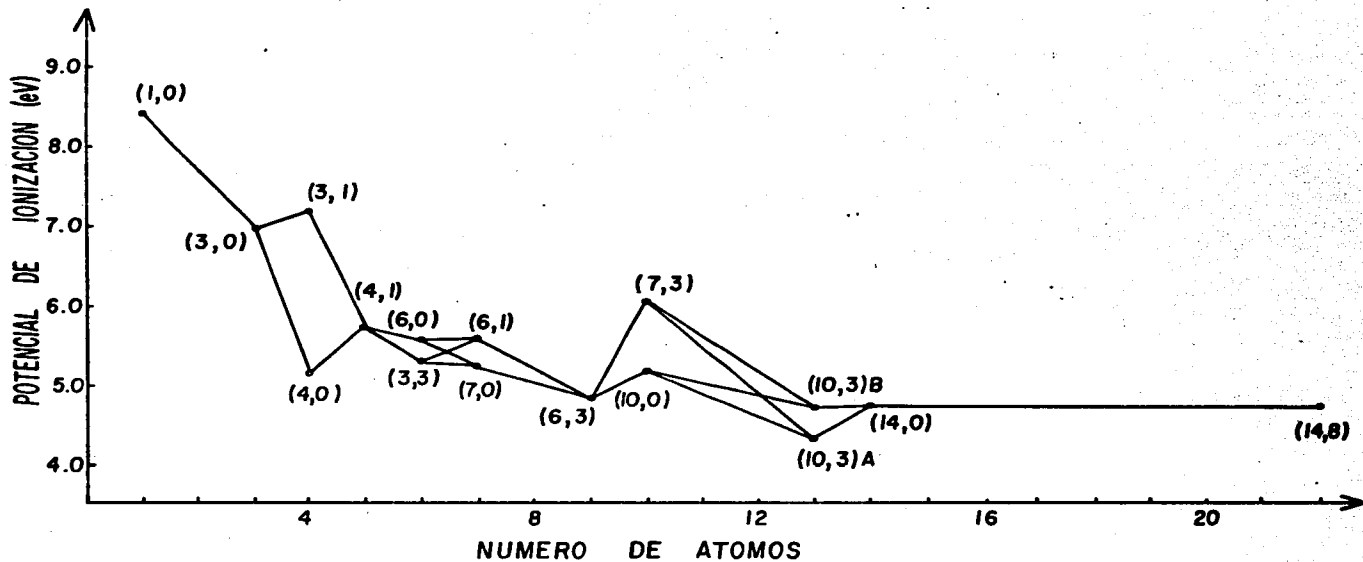


Figura 2. Variación del primer potencial de ionización con el tamaño del cúmulo del berilio Be_n ($n \leq 22$). Para la notación (m,n) de los cúmulos, ver el texto.

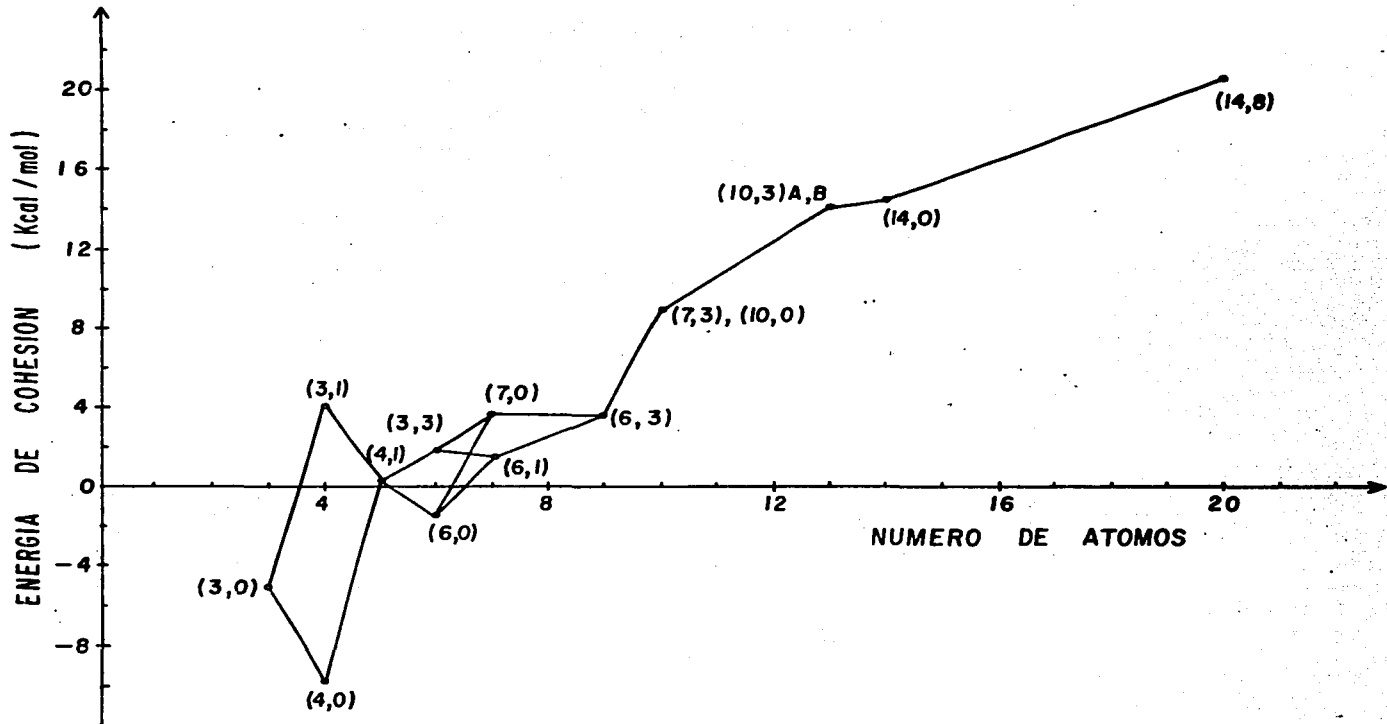


Figura 3. Variación de la energía de cohesión con el tamaño del cúmulo del berilio Be_n ($n \leq 22$). Para la notación (m,n) de los cúmulos, ver el texto.

ramente que el valor esperado de 78Kcal/mol para la energía de cohesión del berilio metálico³³ esta lejos de alcanzarse. Resultados muy similares se encuentran para cúmulos de litio, Li_n ($n \leq 9$)³.

Por otra parte, estudios similares para modelos de quimisorción muestran que los cúmulos menores de 22 átomos pueden resultar apropiados para la descripción de este proceso. Ejemplo de ello son los estudios realizados sobre el sistema Li_nH con $n \leq 22$, los cuales muestran que la energía de quimisorción del hidrógeno varía por solo un 10% si el tamaño del cúmulo se incrementa de 10 a 20 átomos^{30b}. Resultados similares se han encontrado para el sistema Be_nH con $n \leq 22$, en donde además se sugiere que una vez que todos los átomos del substrato cercanos a la especie adsorbida (los átomos involucrados en el enlace local substrato-adsorbato) son átomos "interiores" del cluster (es decir, tienen un número completo de próximos vecinos) entonces las energías de quimisorción cambiarán muy ligeramente al cambiar el tamaño del cúmulo¹⁴. Un análisis más detallado de esta convergencia en la energía de quimisorción será dado en el capítulo IV.

Por otro lado, el carácter finito del cúmulo introduce lo que se ha dado por llamar "efectos de borde"^{2,3}. Los "efectos de borde" son aquellos efectos que introducen, -

sobre las propiedades de los cúmulos, los átomos en los bordes o esquinas del cúmulo¹⁴. Para los cúmulos que normalmente se considerarán en los cálculos teóricos, el número de "átomos de borde" es bastante mayor que el número de "átomos interiores".

A primera vista, podría parecer que conforme el cúmulo es más grande sus propiedades (el potencial de ionización, energía de cohesión, distribución de carga, etc.) deberían ser menos afectadas por los átomos de borde. Sin embargo, se ha observado, por ejemplo, que para el primer potencial de ionización en cúmulos de berilio (figura 2) estos efectos son considerables incluso cuando el cúmulo tiene 22 átomos². Esto se refleja en un análisis de la distribución de la carga electrónica². Este análisis muestra que la carga de ionización (un electrón en este caso) proviene de la carga electrónica de los átomos de las orillas del cúmulo². Un resultado semejante ha sido encontrado para clusters de litio³.

Aun cuando los "efectos de borde" en las propiedades del cúmulo pueden ser grandes, es de esperar que sean menores en la quimisorción^{2,3}. Esto se debe a que las propiedades relacionadas a la quimisorción involu-

cran diferencias entre un cúmulo con un adsorbato a distancias infinitas y el compuesto cúmulo-adsorbato, lo cual - podría implicar, a primera aproximación, una cancelación - de efectos. Además, si el carácter local de la interacción - sustrato-adsorbato es válido, los "efectos de borde" serán importantes en la medida que alteren el estado de los átomos del metal que participan en el enlace. En particular si estos átomos son "átomos interiores" es de esperar que los efectos sean aún menores². Una manera general de eliminar estos "efectos de borde" es considerando el antes señalado "problema de incrustamiento"³⁰.

Por último, otra manifestación de los "efectos de borde" (o del carácter finito del cúmulo) está sobre la distribución de carga³. En el caso particular de cúmulos de metales de transición se ha observado una acumulación de carga sobre las esquinas y los bordes del cúmulo³⁵. Esta distribución de carga ha sido interpretada como una razón del muy particular comportamiento catalítico de los cúmulos³⁵.

III. LOS METODOS AB-INITIO SCF-LCAO-MO Y SU APLICACION A CUMULOS.

A. Introducción.

Las primeras aplicaciones de la teoría de Orbitales Moleculares al estudio de cúmulos y su interacción con átomos y moléculas fueron hechas por Messmer y colaboradores³³ y Fassaert, Verbeek y van der Avoird⁴⁸. Ellos emplearon métodos semi-empíricos para investigar los sitios de adsorción preferentes en substratos de carbón y níquel respectivamente. Junto con estos trabajos y al mismo nivel de aproximación, Baetzold^{53a} y Blyholder^{53b} llevaron a -- cabo una serie de estudios para determinar la variación de las propiedades de cúmulos con su tamaño. La aplicación relativamente reciente de los métodos de $x\alpha^{4c}$ y los denominados ab-initio⁶¹ en el estudio de estos sistemas, ha reforzado a estas investigaciones en la intención de lograr una descripción confiable de los procesos de quimi-sorción en superficies y partículas metálicas soprtadas.

La teoría de Orbitales Moleculares tiene como fundamento la aproximación de Hartree-Fock³¹. Bajo ésta aproximación la función de onda electrónica está dada por un determinante de Slater, formado por los así llamados orbitales moleculares del sistema³¹. Con el criterio de la

mínima energía (Principio Variacional), es posible derivar un conjunto de ecuaciones integro-diferenciales llamadas - ecuaciones de Hartree-Fock, de cuyas soluciones es posible derivar la mejor función de onda electrónica expresada como un determinante de Slater. Existen varios métodos que permiten lograr una solución aproximada de estas ecuaciones, los cuales se pueden clasificar como métodos ab-initio y - métodos semi-empíricos.

Dentro de los métodos ab-initio están los llamados - métodos de Hartree-Fock restringido (RHF) y el no restringido (UHF). En estos métodos, los orbitales moleculares se representan por una combinación lineal de orbitales atómicos y se evalúan explícitamente todas las integrales sobre dichos orbitales. Puede decirse que los resultados que se obtienen por estos métodos son en buena medida los más - confiables. En los métodos semi-empíricos algunas de estas integrales se substituyen por el valor de propiedades atómicas conocidas y, además, se utilizan algunos parámetros que se varían de alguna manera hasta reproducir adecuadamente algunas propiedades experimentales. A esta categoría pertenecen los métodos Huckel y el Huckel extendido (EH), así como los métodos que utilizan la aproximación ZDO (Zero Differential Overlap) como el CNDO (Complete Neglect of Differential Overlap).

A últimas fechas han surgido una nueva clase de métodos que no pertenecen a ninguna de las descripciones anteriores, ya que por un lado no utilizan parámetros empíricos y, por el otro, contienen fuertes aproximaciones que evitan el cálculo de algunas de las integrales de interacción electrónica. Entre estos métodos pueden clasificarse las distintas variantes de los métodos de pseudopotenciales.

Con el objeto de lograr una representación confiable de las energías de interacción cúmulo-adsorbato y, en general, para poder tener una mejor descripción de estos sistemas aislados y en interacción se ha optado en el presente trabajo por el esquema ab-initio así como por el de pseudopotenciales. A continuación se describen, con cierto detalle, los fundamentos teóricos de estos métodos.

B. Generalidades

El punto de partida en la descripción mecánico cuántica de cúmulos de átomos metálicos y su interacción con especies atómicas y moleculares es la ecuación de - - - - Schrödinger. Para estados estacionarios ésta ecuación es ta dada por:

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

en donde H es el operador hamiltoniano independiente del tiempo, y Ψ es la función de onda total del sistema.

Para cúmulos y moléculas en general no ha sido posible resolver la ecuación 1 en forma exacta. Las soluciones aproximadas que se han obtenido para estos sistemas han implicado una serie de simplificaciones en dicha ecuación.

La primera simplificación, que está implícita en todos los cálculos que se ha hecho sobre cúmulos y su interacción con especies atómicas y moleculares, es la aproximación de Born-Oppenheimer³¹. Esta aproximación supone que las funciones de onda nuclear y electrónica, asociadas a los núcleos y electrones de la molécula respectivamente, son separables, es decir:

$$\Psi = \Psi_e \Psi_n \quad \dots(2)$$

Debido a que en la mayoría de los estudios sobre cúmulos los núcleos se consideran "fijos" y distribuidos en el espacio de acuerdo a una cierta configuración prefijada, el interés se centrará sobre la ecuación de Schrödinger electrónica que resulta al considerar la aproximación de Born-Oppenheimer en la ecuación ¹³¹.

La ecuación de Schodinger electrónica para una molécula en general esta dada por:

$$\hat{H}_e \Psi_e = E_e \Psi_e \quad \dots(3)$$

Ignorando los efectos relativistas, el operador hamiltoniano \hat{H}_e esta dado en unidades atómicas por:

$$\hat{H}_e = \sum_A \sum_{B>A} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} + \sum_L \left\{ -\frac{\nabla_L^2}{2} - \sum_A \frac{Z_A}{r_{iA}} \right\} + \sum_L \sum_{j>i} \frac{1}{r_{ij}}$$

en donde el primer sumando representa la energía de repulsión nuclear, Z_a es la carga nuclear sobre el átomo A, y R_{ab} es la distancia entre el núcleo A y núcleo B. El segundo sumando es sobre todos los electrones en la molécula e incluye la energía cinética de los mismos y la atracción entre los electrones y los núcleos. r_{iA} es la distancia entre el i-esimo electrón y el A-esimo núcleo.

El último término representa la repulsión entre los electrones, en donde r_{ij} es la distancia entre el electrón i y el electrón j . Como en el caso de la ecuación 1 no existe un método general para obtener una solución exacta, es necesario introducir nuevas aproximaciones.

De los distintos métodos que se han empleado para resolver la ecuación 3 en sistemas moleculares, aquellos que involucran el principio variacional de la mecánica cuántica son los que han dado en general resultados más satisfactorios³². Este principio establece que existe -- una cota inferior al valor de expectación del operador hamiltoniano \hat{H}_e , es decir, existe E_e tal que en donde la

$$\frac{\langle \Psi | \hat{H}_e | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} = E \geq E_e \quad \dots(4)$$

igualdad se cumple para el caso en Ψ sea la solución exacta Ψ_e . Bajo esta aproximación el problema se reduce a obtener una Ψ tal que la energía E sea un mínimo. Entre los requisitos que debe reunir esta función de onda, están el que sea una función continua y univaluada, además de que sea una función antisimétrica³⁶, dado el principio de exclusión de Pauli.

C. La aproximación de Hartree-Fock

En la aproximación de Hartree-Fock se supone que la función de onda electrónica total Ψ , denominada función de onda de Hartree-Fock³¹, es la mejor función de onda (en el sentido variacional) completamente antisimétrica que puede construirse a partir de N orbitales de espín (espín-orbitales) asociados a los N electrones del sistema molecular. En otras palabras, bajo esta aproximación la función de onda electrónica total normalizada está dada por³⁷:

$$\Psi(r_1 \dots r_n) = (N!)^{-1/2} \hat{A} [\psi_1(r_1)^\alpha \psi_2(r_2)^\alpha \dots \psi_j(r_j)^\alpha \psi_{j+1}(r_{j+1})^\beta \dots \psi_n(r_n)^\beta] \dots (5)$$

en donde j de los n electrones del sistema molecular tienen espín hacia arriba y N-j espín hacia abajo. \hat{A} es el operador de antisimetrización y α y β las funciones propias del operador de espín. Los productos $\psi_i \times$ función de espín son los espín-orbitales y los ψ_i son orbitales moleculares³¹.

Bajo esta aproximación y la ecuación 4 es posible derivar una expresión para la energía E^{30} , y bajo el pro

ceso de minimización de esta expresión, sujeto al principio variacional, es posible derivar un conjunto de ecuaciones que permiten obtener los orbitales moleculares que minimizan la energía total electrónica así como los valores propios de la energía correspondientes a estos orbitales³⁸. Al conjunto de ecuaciones integrodiferenciales que se obtiene en el proceso de minimización de la energía E, dada por la ecuación 4, bajo la aproximación de Hartree-Fock se le denomina ecuaciones de Hartree-Fock³¹. En términos generales estas ecuaciones son de la forma:

$$\hat{F} \varphi_i = \epsilon_i \varphi_i \quad \dots(6)$$

en donde ϵ_i representa el valor propio de la energía del orbital molecular φ_i y \hat{F} , el operador hamiltoniano de Hartree-Fock, dado por:

$$\hat{F} = -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{1A}} + \sum_{j=1}^N \langle \varphi_j(2) | \frac{1-P_{12}}{r_{12}} | \varphi_j(2) \rangle \quad \dots(7)$$

P_{12} es un operador que permuta las coordenadas de los electrones 1 y 2. El primer término es la energía cinética del electrón 1, el segundo representa la energía potencial de atracción entre este electrón y todos los núcleos A, y el último representa la interacción electrostática entre el electrón y todos los otros electrones del sistema molecular en su distribución promedio³⁹.

Las ecuaciones de Hartree-Fock sólo pueden resolverse mediante un proceso iterativo, es decir, inicialmente se usa un conjunto de funciones ψ_i , elegidas apropiadamente, para calcular el operador hamiltoniano de Hartree-Fock \hat{F} y con ello se resuelven las n ecuaciones de Hartree-Fock. Con las funciones ψ_i' que resultan de este cálculo se repite el proceso anterior. Ese proceso se repite tantas veces como sea necesario hasta que los resultados obtenidos de dos iteraciones sucesivas, dentro de un cierto margen de error, sean los mismos. Este método para resolver las ecuaciones de Hartree-Fock es llamado el método de Campo Autoconsistente de Hartree-Fock o HF-SCF (Hartree-Fock Self-Consistent Field).

Generalmente los orbitales moleculares ψ_i se toman como combinaciones lineales de un conjunto de funciones base χ_p :

$$\psi_i = \sum_p C_{pi} \chi_p \quad \dots(8)$$

en donde los coeficientes C_{pi} se consideran como las variables en el proceso SCF³². Como las funciones base χ_p más comúnmente usadas son los orbitales atómicos de los átomos involucrados en el sistema molecular, el método que se deriva de esta aproximación se denomina de campo autoconsistente para orbitales moleculares expresados como una combinación lineal de orbitales atómico bajo la aproximación

de Hartree-Fock o LCAO-MO-HF-SCF.

Bajo la aproximación LCAO-MO, Roothaan^{38a,b} y - - - Hehenberger^{38c} han logrado derivar un conjunto de ecuaciones de la forma:

$$FC_i = \epsilon_i S C_i \quad \dots(9)$$

que permiten determinar por un proceso iterativo los coeficientes C_{pi} del desarrollo para las ψ_i (ecuación 8). En estas ecuaciones ϵ_i es el valor propio de la energía del orbital molecular ψ_i y S es la matriz de traslape dada por

$$S_{ij} = \langle \chi_i | \chi_j \rangle$$

La forma del operador matricial F depende de la configuración electrónica de la molécula en cuestión, es decir, si es de capa cerrada^{38a}, capa abierta^{38b} o si corresponde a una aproximación no restringida en las ψ_i (método UHF)^{38c}.

Un factor que determina la calidad de los resultados es el conjunto de funciones base X_p elegido³¹. Dentro de la aproximación LCAO-MO los conjuntos de funciones base comúnmente empleados son los de base mínima, doble zeta y base extendida³¹. En el primero se considera una función (generalmente de tipo Slater³²) para cada orbital atómico ocupado y representa la aproximación más simple. En el segun-

do se incluye exactamente el doble de funciones de la base mínima, es decir, para cada orbital atómico ocupado se consideran dos funciones; estos conjuntos representan un caso particular del conjunto de base extendida. El conjunto de funciones de base extendida, mayores que el doble zeta, dan los mejores resultados. En este último caso, entre mayor sea la base, los resultados se aproximan más al valor exacto de Hartree-Fock³⁸.

D. LOS METODOS UHF y RHF. LA MOLECULA DIATOMICA DE LITIO.

La imposición de restricciones a los orbitales moleculares ψ_i da como resultado variaciones en la aproximación de Hartree-Fock, a las cuales se les han dado denominaciones específicas³¹. Unas de estas variaciones son el Hartree-Fock no restringido, Hartree-Fock de espín polarizado y Hartree-Fock restringido. En el caso general en que no existan restricciones sobre las ψ_i (excepto la dada por la ecuación - - 8) la aproximación se llama Hartree-Fock no restringida o método UHF. Para el caso en que la condición de que las partes espaciales $\psi_i(r)$ de los orbitales de espín son diferentes para los estados de espín α y β , pero tienen la simetría adaptada* conduce a la teoría de Hartree-Fock de espín polarizado. Por último, en el caso en que los orbitales moleculares son de simetría adaptada y las partes espaciales $\psi_i(r)$ para los estados de espín α y β son iguales la aproximación se llama Hartree-Fock restringida (RHF) y es la que comúnmente se llama teoría de Hartree-Fock.

Como se ha señalado, la diferencia fundamental entre el método RHF y el UHF radica en que en el primero las partes espaciales $\psi_i(r)$ de las funciones de onda asociadas a los

*Los orbitales $\psi_i(r)$ son de simetría adaptada si se transforman de acuerdo a alguna representación irreducible₃ del grupo puntual al cual la molécula en cuestión pertenece.

estados de espín α y β son iguales (idénticas), mientras que en el método UHF pueden ser diferentes⁴⁰. Esta restricción tiene como consecuencia dos diferencias notables entre ambos métodos. La primera está relacionada con la inapropiada descripción por RHF de la disociación de una molécula en sus componentes atómicos o submoleculares cuando dichos componentes son de capa abierta⁴¹, y la segunda está relacionada al hecho de que las funciones de onda derivadas por el método UHF no son funciones propias del operador de espín al cuadrado⁴¹ \hat{S}^2 .

Con el propósito de determinar algunas de las consecuencias de estas restricciones y sus posibles efectos en el estudio de cúmulos, a continuación se analiza el potencial de interacción de la molécula diatómica de litio Li_2 en su estado base $^1\Sigma_g$ el cual ha sido determinado por ambos métodos⁴².

El potencial de interacción, o energía de interacción, de una molécula diatómica como Li_2 está dada por la diferencia entre la energía total de la molécula y aquella de dos átomos de Li separados a una distancia infinita. Para determinar el potencial de interacción es necesario, por lo tanto, conocer la energía total de molécula, en función de la distancia interatómica. En nuestro caso la determinación de la energía total ha sido lograda por el uso de los programas de computadora MOLECULE⁴³ para el cálculo

RHF y el sistema de programas MOLECULE-UHF^{38c} para el cálculo UHF. En ambos métodos se ha empleado el formalismo de Roothaan³⁸, para la solución de las ecuaciones 6 de Hartree-Fock.

Antes de entrar en detalle, es pertinente hacer algunos comentarios sobre la base de funciones empleadas para representar los orbitales moleculares ϕ_i de este sistema. Esta base, que se muestra en la tabla III, ha sido usada por Hermann y Bagus³ en su estudio sobre cúmulos de litio, y consiste de un conjunto de funciones de tipo - - - gaussiano⁴⁴. Los exponentes y coeficientes de contracción para los orbitales S fueron determinados a partir de cálculos para el átomo libre, y consiste de un conjunto de 9 funciones contraídas a cuatro funciones, con contracción 6111. Con el fin de obtener una descripción razonable del enlace Li-Li, esta base incluye funciones de tipo p. En este caso, los exponentes y coeficientes de contracción fueron tomados de cálculos para el primer estado excitado ($1s^2 2p^1$) del átomo. Las cuatro funciones base del tipo p están contraídas a tres funciones con contracción 211.

Los resultados RHF y UHF para la energía de interacción de la molécula diatómica Li_2 en función de la distancia interatómica, se muestran en la figura 4. Para fines de comparación en la misma figura se muestra el potencial

TABLA III. Exponentes y coeficientes de contracción del conjunto de funciones base que se han usado para el litio.

Tipo	Exponentes	Coefficientes
S	1359.4466	0.000844
	204.02647	0.006485
	46.549541	0.032466
	13.232594	0.117376
	4.286148	0.294333
	1.495542	0.450345
S	0.542238	1.0
S	0.073968	1.0
S	0.028095	1.0
P	1.534300	0.037973
	0.274990	0.231890
P	0.073618	1.0
P	0.024026	1.0

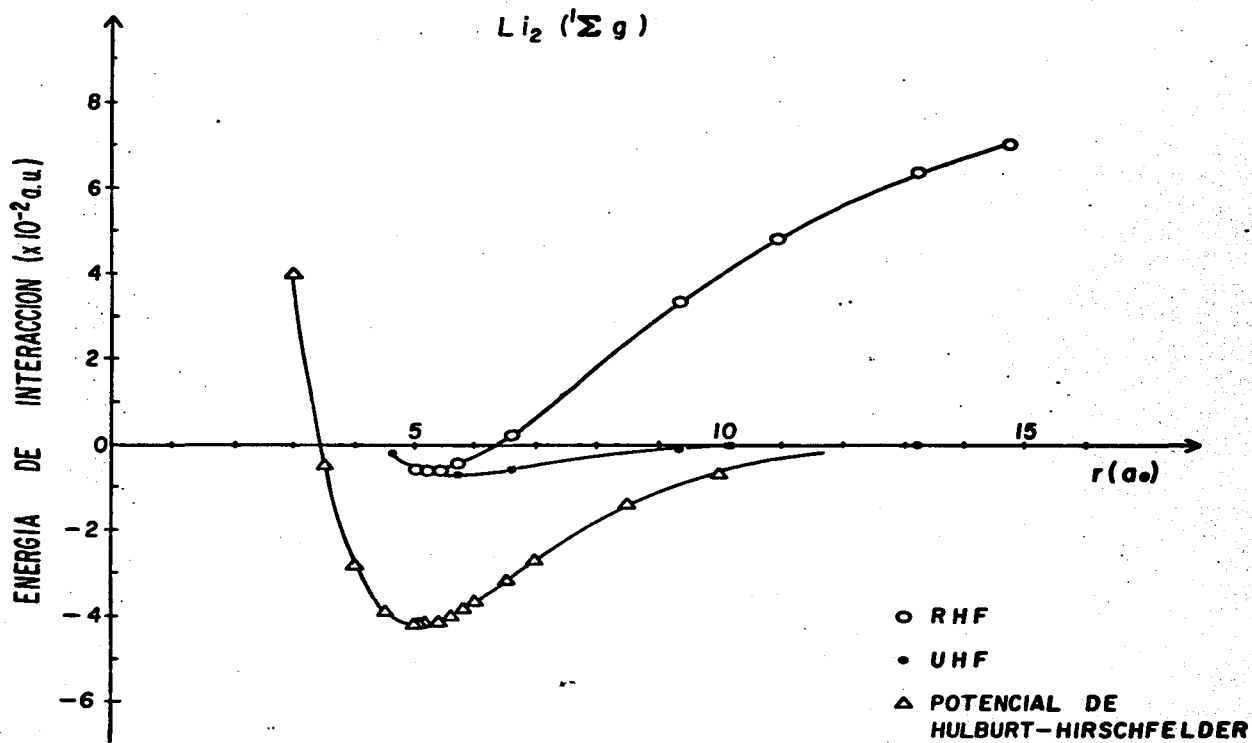


Figura 4. Curvas del potencial de interacción para Li_2 determinadas por los métodos R H F y U H F . Para fines de comparación se anexo el potencial empírico "exacto" de - - Hulburt y Hirschfelder⁴⁵.

empírico "exacto", propuesto por Hulburt y Hirschfelder⁴⁵ para esta molécula.

Una comparación entre estas curvas muestra tres diferencias notables:

- 1° En el límite de disociación, es decir a grandes distancias interatómicas, RHF predice una disociación incorrecta de la molécula como se puede ver al comparar con el potencial exacto de Hulburt y Hirschfelder. El cálculo UHF predice, por el contrario, una correcta disociación como se ve al comparar con esta misma curva.
- 2° La profundidad de los pozos del potencial es del orden de 0.17 ev. para RHF, 0.20 ev. para UHF y 1.1 ev. para el potencial de Hulburt y Hirschfelder.
- 3° La distancia de equilibrio interatómica dada por RHF es de .5.25a, y por el potencial de Hulburt y Hirschfelder es de 5.05a

La incorrecta disociación que predice el método RHF es una consecuencia de dos hechos relacionados³. El primero obedece a que la molécula en su estado base ${}^1\Sigma_g(1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g^2)$ no disocia a dos átomos de litio cada uno de ellos en su estado base ${}^2S(1s^2 2s^1)$. La función de onda, a grandes distancias interatómicas, es 50% $\text{Li}({}^2S) + \text{Li}({}^2S)$ y 50% $\text{Li}^+({}^1S)$

$\text{Li}^{-}({}^1\text{S})$ ⁴⁶. Como una consecuencia, la energía de Hartree-Fock a grandes distancias es mayor que aquella de dos átomos de $\text{Li}({}^2\text{S})$ libres. El segundo se refiere a que los efectos de correlación electrónica, excluidos en la aproximación RHF, contribuyen aproximadamente en un 70% en la energía de disociación⁴⁷. A todas las separaciones interatómicas de interés, la configuración $1\sigma_3^2 1\sigma_u^2 2\sigma_u^2$ contribuye considerablemente a la energía de correlación. A grandes distancias esta configuración es la contribución dominante debido a que es la configuración requerida para una apropiada disociación de los átomos al estado base⁴⁷ (${}^2\text{S}$).

La figura 5 muestra en mayor detalle las dos últimas diferencias mencionadas anteriormente. Es importante observar que a las distancias de equilibrio la diferencia entre las energías para RHF y UHF no son importantes si se toma en cuenta que, según la opinión generalizada, el método UHF da una cierta medida de la energía de correlación. En efecto, de acuerdo a la definición de Löwdin de la energía de correlación⁴⁹, el método UHF proporciona una indicación del valor de esta energía en el sentido de que en valor absoluto da una energía total mayor que aquella del cálculo RHF.

Para tratar de determinar el origen del corrimiento del mínimo de energía a las grandes distancias en el cál-

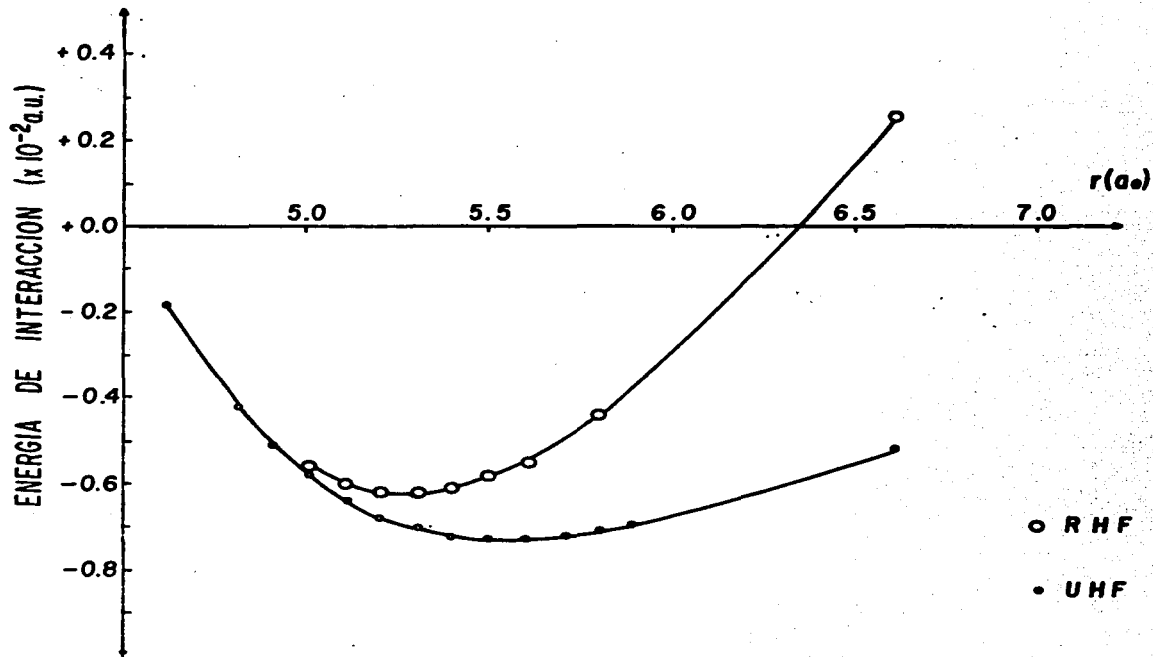


Figura 5. Detalle de los mínimos de las curvas R H F y U H F de la figura 4.

culo UHF (y posiblemente el de la correcta disociación pre-
 dicha por este método), es conveniente analizar el valor -
 de expectación del operador de espín al cuadrado $\langle \hat{S}^2 \rangle$ -
 en función de la distancia interatómica. El objeto de este
 análisis obedece al hecho de que la función de onda electró-
 nica determinada por UHF no es una función de estado de -
 espín puro⁵⁰. Como consecuencia de esto, es de esperar que
 dicha función esté formada además de la función que corres-
 pondería al estado de espín puro, por funciones que corres-
 pondan a otras multiplicidades⁵⁰. Esta "contaminación" en --
 las funciones de onda puede dar como resultado una modifica-
 ción en la geometría⁴² y la energía⁵¹ con respecto al va-
 lor esperado para un estado de espín puro específico de la
 molécula.

Concretamente, partiendo del hecho conocido de que -
 las funciones de onda obtenidas por el método UHF no son -
 funciones propias del operador de espín al cuadrado⁴¹ \hat{S}^2 ,
 se calculó el valor de expectación de este operador, -
 $\langle S^2 \rangle$, para distintas distancias interatómicas de la molé-
 cula⁴². Para este propósito se utilizó la siguiente expre-
 sión:

$$\langle \hat{S}^2 \rangle = \frac{N}{2} + M_s^2 - \sum_{ij} | \langle \psi_i | \psi_j \rangle |^2 \quad \dots (10)$$

en donde N es el número total de electrones. M_s es la com-
 ponente z del espín total. La sumatoria se hace bajo dos -
 subíndices i y j, en donde i corresponde a los orbitales -

de espín α y j a los de espín β . $\langle \varphi_i | \varphi_j \rangle$ denota la integral de traslape entre los orbitales moleculares i y j .

En términos de las funciones base χ_u y χ_v (ecuación 8), la ecuación anterior se puede expresar como⁴¹:

$$\langle \hat{S}^2 \rangle = \frac{N}{2} + M_S^2 - \sum_{\substack{u,v \\ \mu,\nu}} | \sum C_{i\mu} C_{j\nu} \langle \chi_u | \chi_v \rangle |^2 \quad \dots (11)$$

en donde $C_{i\mu}$ y $C_{j\nu}$ denotan los coeficientes del desarrollo de las φ_i y φ_j , en términos de las χ_u y χ_v respectivamente.

La figura 6 muestra los resultados $\langle \hat{S}^2 \rangle$ en función de la distancia interatómica. Estos resultados muestran que el valor de $\langle \hat{S}^2 \rangle$ crece con la distancia alejándose del valor real cero para el estado singulete del estado base. Si se considera que la función de onda electrónica está formada por una combinación lineal de estados de espín de diferente multiplicidad⁵⁰, y se supone que sólo los primeros términos de más baja multiplicidad contribuyen a este desarrollo^{50,54}, es de esperar que la mayor "contaminación" a la función de onda electrónica del estado base singulete provenga del estado triplete de la molécula. Esta "contaminación" puede dar como resultado el corrimiento del mínimo de energía hacia las grandes distancias interatómicas. En efecto, para este triplete, se ha observado un mínimo pro-

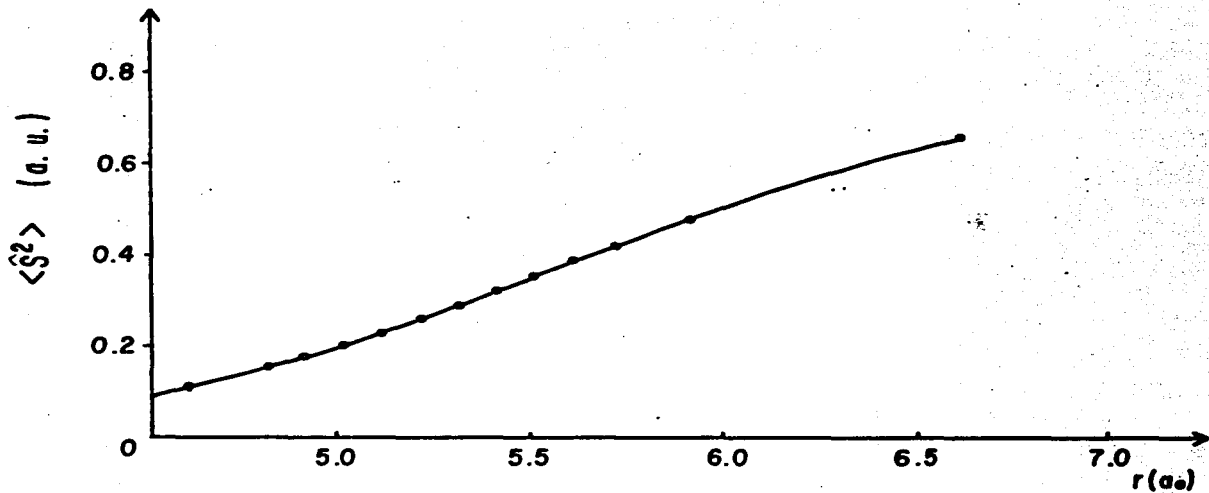


Figura 6. Evolución del valor de expectación $\langle \hat{S}^2 \rangle$ con la distancia internuclear, mostrando una medida de la contaminación del espín del estado base singulete del Li_2

nunciado en la energía a la distancia de $5.8a$.⁴².

Observese que la "contaminación" es aún mayor para la región en donde el error en la disociación por RHF se corrige por los resultados de UHF. Esto y la pequeña corrección a la energía de interacción por el método UHF hace pensar⁴² que para la molécula diatómica de litio, el método UHF da un buen valor de disociación como consecuencia de la "contaminación" de la función de onda, por términos de alta multiplicidad, y no por las correcciones debidas a la correlación electrónica que pudiesen estar involucradas en el método.

Para los propósitos del presente trabajo resulta más importante tener una correcta disociación de la molécula Li_2 que tener un estado multiplete correcto. Esto obedece a que, como se verá mas adelante, el valor relativo de las contribuciones no-aditivas a las aditivas en cúmulos de litio será completamente deformado en el caso de una incorrecta disociación, como la predicha por RHF. Para dímeros formados por átomos de capas cerradas, como el caso del berilio y el paladio en su estado base 1S , esta situación no se presenta y, por lo tanto, es de esperar que la aproximación RHF sea apropiada en estos casos.

E. El método de pseudopotenciales.

Una de las principales limitaciones en los cálculos ab-initio HF para cúmulos que contienen un número grande de electrones o que involucran átomos de metales de transición, es el tiempo de cómputo³². Por ejemplo, el número de integrales bielectrónicas que se deben calcular -- crece como la cuarta potencia del número de funciones -- base³².

Con el propósito de reducir el número de integrales y, por consiguiente, el tiempo de cómputo, se ha introducido el concepto de pseudopotencial, aplicado inicialmente en la teoría del estado sólido⁵⁶. Este método permite determinar fundamentalmente la estructura de valencia de átomos y moléculas. La validez de esta aproximación está fundada en el hecho de que gran parte de las propiedades químicas de los átomos y moléculas están -- esencialmente determinadas por los electrones de valencia.

A la fecha se han propuesto una variedad de modelos de pseudopotenciales. Dentro de estos modelos estan los que introducen y ajustan parámetros de una manera empírica⁵⁷ para reproducir datos experimentales y aquellos que deducen estos parámetros de una manera exacta en base a

principios fundamentales⁵⁸. Dentro de estos últimos esta el desarrollo por Durand y Barthelat, el cual se discute a continuación.

El método de pseudopotenciales consiste fundamentalmente en representar el efecto de los electrones internos - sobre los electrones de valencia, por un término adicional en la parte que representa la energía potencial en la ecuación de Schrödinger electrónica (ecuación 3), y considerar sólo estos electrones de valencia explícitamente en dicha ecuación. En otras palabras, el operador hamiltoniano electrónico es en este caso de la forma:

$$\hat{H}_{ps} = \sum_{i=1}^{N_v} \left[-\frac{\nabla_i^2}{2} + \sum_A \left(-\frac{Z_A}{r_{iA}} + W_A(i) \right) \right] + \sum_{l=1}^{N_v} \sum_{j>l}^{N_v} \frac{1}{r_{lj}} + \sum_A \sum_{B>A} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad \dots (12)$$

en donde las primeras sumatorias incluyen sólo los electrones de valencia. Z_A y Z_B son las cargas netas de los iones formados por los electrones internos y los núcleos de los átomos A y B respectivamente. W_A es el pseudopotencial del átomo A, cuya fórmula general es:

$$W = -\frac{Z}{r} + \sum_l \omega_l(r) P_l \quad \dots (13)$$

P_l es el operador de proyección sobre el l -ésimo subespacio de los armónicos esféricos. $\omega_l(r)$ es una función radial característica del átomo, cuya forma general es:

$$\omega_{\ell}(r) = \sum_i c_i r^{n_i} \exp(-\alpha_i r^2) \quad \dots(14)$$

en donde los parámetros c_i , α_i y n_i se obtienen por un ajuste a la solución exacta de la energía y los orbitales de valencia del átomo en cuestión⁵⁹. Este operador tiene la característica de ser repulsivo cerca del núcleo, atractivo en la región de interacción core-valencia y de anularse en la región de valencia, en donde los pseudo-orbitales producidos son idénticos a la solución SCF-HF.

La ecuación de onda electrónica que resulta de la aplicación de la aproximación de pseudopotenciales (ecuación 12) se puede resolver bajo la aproximación de Hartree-Fock⁵⁹, es decir, se pueden construir las ecuaciones equivalentes de Hartree-Fock y, empleando el método de Roothaan³⁸, se puede obtener los orbitales moleculares de valencia, sus correspondientes valores propios de energía y la energía total del sistema molecular⁵⁹.

Se han hecho diversas pruebas sobre las limitaciones y exactitud, con respecto a cálculos con todos los electrones, del modelo de pseudopotenciales. Los estudios sobre los efectos de un cambio de base han mostrado que los cambios en la energía total son menores en los cálculos que utilizan pseudopotenciales que en los tipo ab-initio^{59c}. Las ventajas que se obtienen al utilizar esta aproximación no sólo están limitadas a la reducción de la base de funciones para la descripción del sistema molecular, sino

también a la posibilidad de incluir efectos de correlación electrónica^{59c}.

De las diversas aplicaciones que se han hecho de esta teoría, están algunos estudios sobre complejos que involucran metales de transición^{59b}, y de clusters de argón⁶⁰. - La concordancia con los cálculos ab-initio han hecho confiable esta aproximación para el estudio de complejos y posiblemente para clusters de átomos metálicos. En los capítulos V y VI se aplicará esta teoría a cúmulos de paladio y al sistema paladio-etileno.

IV. INTERACCION DE ATOMOS Y MOLECULAS CON CUMULOS DE ATOMOS METALICOS.

Uno de los objetivos en la descripción de los procesos de quimisorción en superficies metálicas por medio del concepto de cúmulos, es el conocer la convergencia de la energía de quimisorción (energía de enlace substrato-adsorbato) con el tamaño del cúmulo. El conocer la variación de la energía de interacción cúmulo-adsorbato con el tamaño del cúmulo, permite determinar el grado de localización de la interacción substrato-adsorbato y, consiguientemente, conocer el número de átomos de la superficie que participan en el enlace con el adsorbato^{1,4}.

Para lograr este objetivo se han diseñado diversos estudios, en la mayoría de los cuales la participación de los métodos de orbitales moleculares ha sido determinante. En particular, la aplicación de los métodos ab-initio ha permitido vislumbrar respuestas concretas a las preguntas implícitas en el planteamiento de este objetivo. De los distintos estudios que se han realizado por estos métodos, destacan los trabajos desarrollados por el grupo del profesor Schaefer de la Universidad de Berkeley, sobre cúmulos de berilio y su interacción con hidrógeno atómico⁶¹ ($\text{Be}_n\text{-H}$, con $n \leq 22$) así como aquellos desarrollados por los Doctores Bagus y Hermann de IBM sobre clusters de litio y su interacción con oxígeno atómico³ ($\text{Li}_n\text{-O}$, con $n \leq 9$). El objetivo principal en dichos estudios ha sido la de-

terminación de la convergencia de la energía de interacción cúmulo-adsorbato con el tamaño del cúmulo para distintos sitios de adsorción.

Un análisis de los resultados obtenidos por ellos muestra una variación en la energía de enlace con el tamaño del cúmulo que sugiere una muy lenta convergencia hacia el valor esperado para el sólido. Sin embargo, un análisis más detallado de las fluctuaciones en la energía de enlace observadas en algunos cúmulos de berilio, ha sugerido la existencia de efectos espureos, tales como la estabilización de los cúmulos, que pueden modificar esta imagen⁶².

El origen de las contribuciones espureas a la energía de enlace cúmulo-adsorbato ha sido atribuido a la insaturación de efectos no-aditivos en los cúmulos^{62,63}. Con el propósito de mostrar en detalle esta relación, a continuación se hace un resumen de los trabajos sobre Be -H⁶¹ y Li -O³ así como de los resultados ab-initio - que como parte de este trabajo se han obtenido para Be_n - H₂⁶³ y, en el capítulo siguiente, se analizarán estos resultados en términos de la insaturación de los efectos no-aditivos que presentan estos cúmulos.

A. Berilio-hidrógeno atómico: $\text{Be}_n - \text{H}$.

A continuación se muestra un resumen del estudio sobre la interacción de cúmulos de berilio con hidrógeno atómico, desarrollado por el grupo del profesor Schaefer de la Universidad de Berkeley⁶¹. En particular, se analizarán las variaciones de la energía de enlace cúmulo-adsorbato con el tamaño del cúmulo. Los resultados para el primer potencial de ionización y la energía de cohesión en función del tamaño del cúmulo, han sido dados en las figuras 2 y 3 del capítulo II.

La interacción entre un átomo de hidrógeno y la superficie (0001) del berilio ha sido estudiada usando cúmulos de átomos de berilio para simular la superficie. El método ab-initio SCF-LCAO-RHF ha sido empleado en este análisis. Varios conjuntos de funciones base, de tipo gaussiano, han sido empleados para el berilio: tres conjuntos de base mínima y dos doble zeta. Uno de estos últimos, junto con el conjunto de funciones para el hidrógeno, están dados en la tabla IV; estos son los mismos que se emplearon en el sistema $\text{Be}_n\text{-H}_2$ que se discutirá más adelante. Para el berilio se emplearon los conjunto de base mínima y doble zeta hasta con cinco átomos. Para clusters mayores de cinco átomos sólo se emplearon los conjuntos de base mínima. Como referencia cabe mencionar que para el sistema $\text{Be} - \text{H}$, la base mínima

TABLA IV. Exponentes y coeficientes de contracción de los conjuntos de funciones base que se han empleado para el berilio y el hidrógeno.

Elemento	Tipo	Exponente	Coeficiente	
Be	S	2732.328145	0.000745	
		410.319811	0.005724	
		93.672648	0.028888	
		26.587957	0.107092	
		8.629560	0.280109	
		3.056264	0.446089	
	S	1.132424	1.0	
		0.181732	1.0	
		0.059170	1.0	
	P	0.509	1.0	
		0.118	1.0	
	H	S	18.73925	0.019678
			2.825994	0.137952
0.640179			0.478313	
S		0.175612	1.0	
P		1.0	1.0	

ma da valores de la energía de enlace y de la distancia de equilibrio inferiores y superiores en 5% respectivamente, a aquellos valores con mezcla de configuraciones⁶⁶ (CI). Estos resultados pueden dar una idea de la pequeña correlación electrónica que se puede esperar en estos sistemas y, como consecuencia, el grado de exactitud de los resultados.

Los cúmulos tienen la estructura cristalina del sólido. La estructura del berilio es hexagonal de empaquetamiento máximo (hcp)⁶⁴. Una porción del plano (0001)* para esta estructura está dada en la figura 7. Cada átomo en la superficie tiene nueve átomos vecinos; seis en el mismo plano y tres en el plano paralelo inferior. La distancia entre próximos vecinos en el mismo plano es de 2.2866Å , mientras que la distancia entre átomos de la superficie y sus próximos vecinos en el plano paralelo inferior es de 2.2255Å ⁶⁴. La figura 7 es también representativa de un cluster de 22 átomos, Be_{22} , el cual contiene 14 átomos en el primer plano, numerados del 1 al 14, y 8 átomos en el plano paralelo inferior, denotados por letras de la a hasta la h.

Cuatro sitios de adsorción son considerados en ese estudio. Esos sitios corresponden a sitios de alta simetría en el plano (0001) del berilio. Para el caso particu

*El uso de cuatro índices (índices de Bravais-Miller) es aplicable en estructuras hcp, en donde existen tres ejes de simetría equivalentes, a un ángulo de 120° uno de otro, y un eje perpendicular al plano que los contiene.

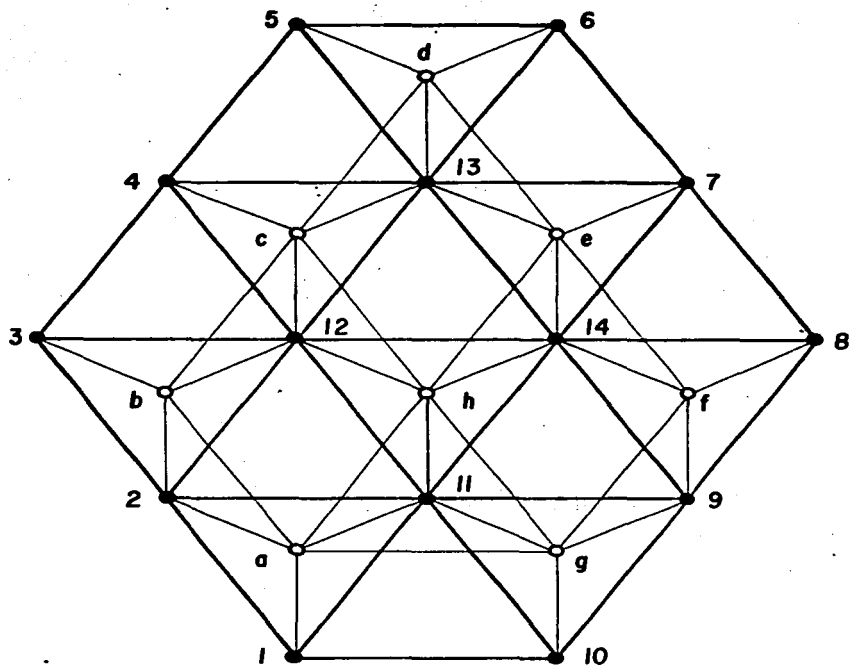


Figura 7. El cúmulo Be₂₂ (14, 8). Este cúmulo representa una porción de la superficie (0001) del berilio. Los átomos del primer plano están denotados por números y los del segundo por letras.

lar del $\text{Be}_{22}\text{-H}$ esos sitios son:

- i) Sitio abierto. En este sitio el hidrógeno se aproxima al centro del triángulo formado por tres átomos de la superficie (12, 13 y 14 de la figura 7).
- ii) Sitio eclipsado. En este sitio el hidrógeno se -- aproxima al centro del triángulo (11, 12 y 14) en donde hay un átomo en el plano paralelo inferior (h).
- iii) Sitio en puente. En este sitio el hidrógeno se -- aproxima al centro de la línea que une a dos átomos de berilio (12 y 14).
- IVi) Sitio encimado. En este sitio el hidrógeno se - aproxima directamente encima de uno de los átomos de la superficie (11).

Todos los cúmulos que se consideran en ese estudio, - están formados por átomos distribuidos en uno o dos planos. Un cúmulo estará representado por una pareja de números -- (a, b) en donde "a" representa el número de átomos en el - primer plano y "b" en el plano paralelo inferior. Así por ejemplo, el cúmulo Be_{22} de la figura 7, será el cúmulo - - (14, 8).

Una representación bidimensional de los cúmulos estudiados se muestran en la figura 8. Los cúmulos se han agru

Figura 8. Tamaño y estructura de los cúmulos Be_n usados para modelar la quimisorción en sitios: (a) abierto; (b) eclipsado; - - (c) en puente; y (d) encimado. El cúmulo (14,0) está representado en la figura 7, eliminando los átomos del plano interior. Para el sitio abierto (4,1) y (10,3)A ver (b) - - (10,3)A en el centro de 2,3,4 y 7,9,10 respectivamente. Para el sitio eclipsado (10,3)A y (10,3)B ver (c) (10,3)A y (d) (10,3)B en el centro de 3,9,10 y 3,4,10 respectivamente. Para el sitio en punto (4,1) ver (b) (r,1) entre 2 y 4.

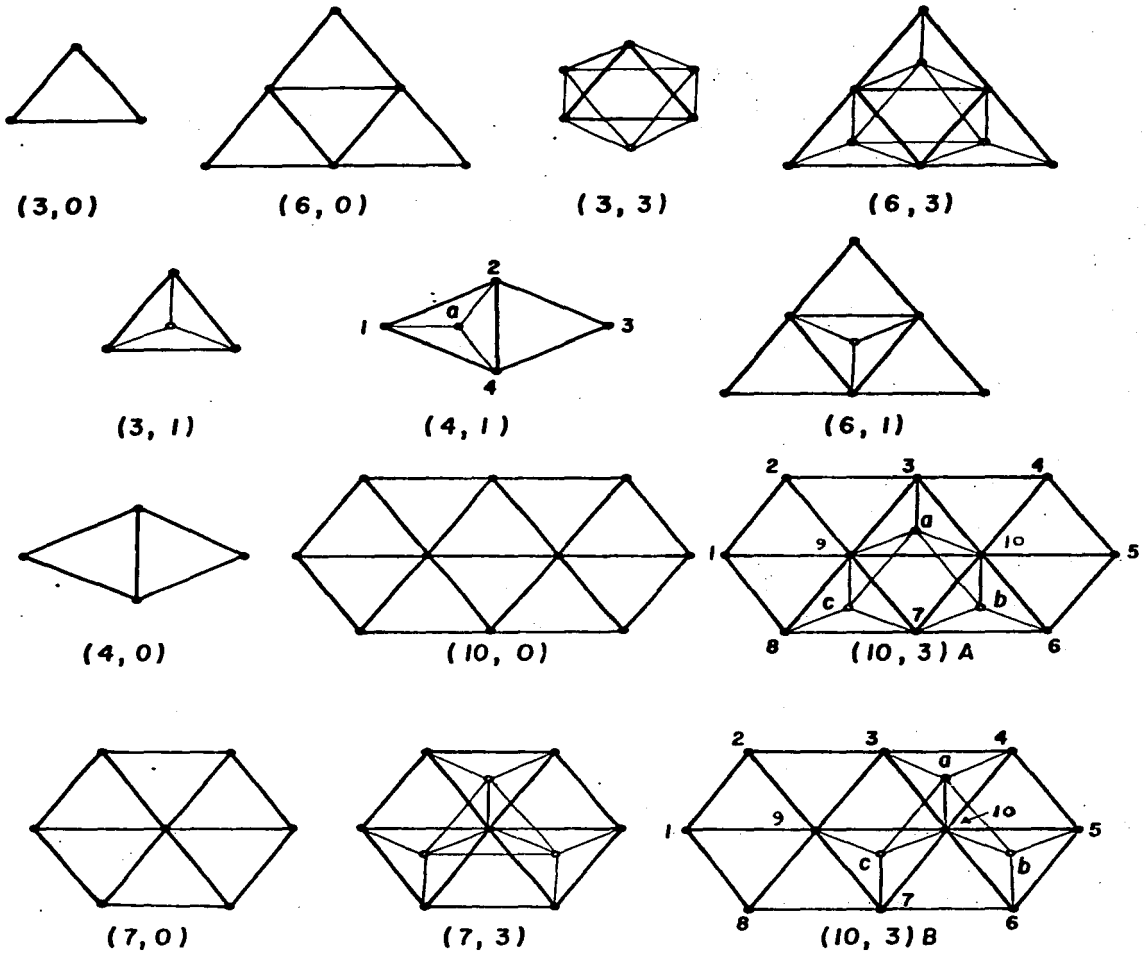


Figura 8.

pado de acuerdo al sitio de adsorción que representan.

Para cada uno de los sitios de adsorción se varió la distancia del átomo de hidrógeno al cúmulo para obtener un mínimo en la energía SCF del sistema $Be_n - H$. A la distancia de equilibrio se determinó la energía de enlace de H para formar $Be_n - H$.

La energía de enlace E esta dada por la diferencia de la energía total del sistema $Be_n - H$, $E(Be_n - H)$, a la distancia de equilibrio, menos la suma de las energías totales del cúmulo, $E(Be_n)$, y del átomo adsorbido $E(H)$, separados al infinito en su estado base; en general:

$$E = E(\text{cúmulo-adsorbato}) - [E(\text{cúmulo}) + E(\text{adsorbato})] \dots (15)$$

La figura 9 muestra un resumen de los resultados -- obtenidos para la variación de la energía de enlace en función del tamaño del cúmulo, para los cuatro sitios de adsorción considerados.

A simple vista se observa que para cualquiera de los cuatro sitios de adsorción la convergencia de la energía de enlace conforme el cúmulo crece, está lejos de alcanzarse. En particular para cúmulos menores de trece átomos, la variación de la energía de enlace con el tamaño del --

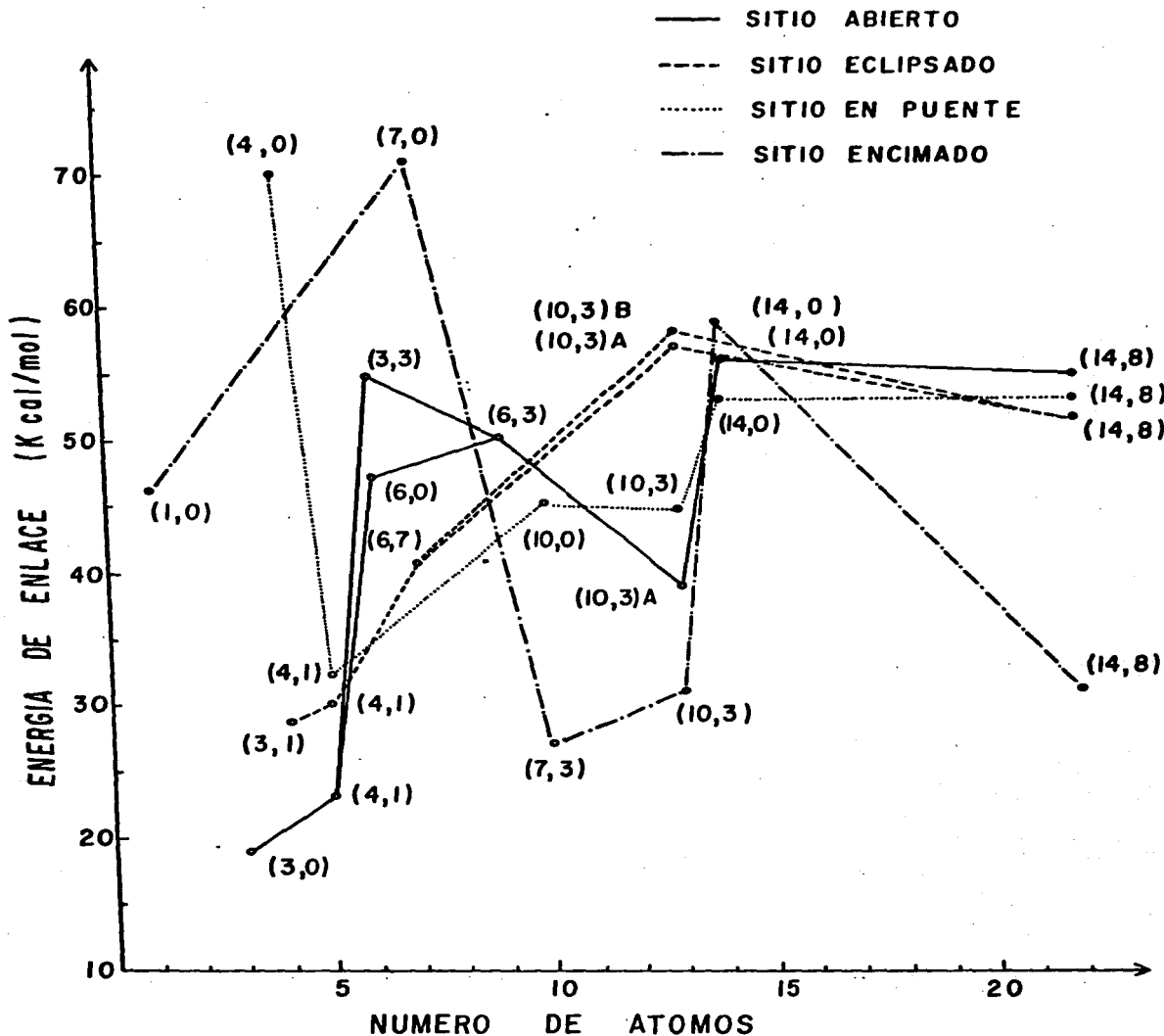


Figura 9. Evolución de la energía de enlace con el tamaño del cúmulo para el sistema Be_n-H , en los sitios de adsorción: abierto, eclipsado, en puente y encimado.

cúmulo es muy notoria.

La proximidad en los valores de la energía de enlace encontrados para los sitios de adsorción abierto, eclipsado y en puente en el cúmulo de veintidos átomos, Be_{22} , -- así como la pequeña variación observada en la energía de enlace al pasar de Be_{14} a Be_{22} , les permitió concluir^{61c} que este último cúmulo está en el umbral de los cúmulos - cuyas dimensiones mínimas son necesarias para reproducir los valores correspondientes a la energía de quimisorción en el plano (0001) del berilio. Además (como se puede ver en la figura 7), sugieren que esta convergencia se logra una vez que todos los átomos próximos al sitio de adsorción son "átomos interiores". En el caso del sitio encima do se espera que para cúmulos mayores de veintidos átomos la energía de enlace no cambie considerablemente del valor correspondiente a este cúmulo en virtud de lo antes - señalado. Se considera que para cúmulos menores de trece átomos los "efectos de borde" pueden ser determinantes -- para el comportamiento de la energía de enlace⁶¹ (capítulo II).

La alta energía de adsorción observada para los cúmulos (4,0) y (7,0) ha sido atribuida a un efecto espurio - promovido por la inestabilidad de los cúmulos⁶¹. Es decir, apoyándose en un análisis de la variación de la energía - de cohesión (energía de enlace del cúmulo entre el número

de átomos que lo forman) como función del tamaño del cúmulo (figura 2), sugieren que la baja energía de cohesión re fleja una inestabilidad del cluster y la presencia del áto mo de hidrógeno permite "aliviar esta incomodidad"^{61c}. Más adelante, se hará un análisis de estos dos clusters y de su capacidad de adsorción en términos de efectos no-aditivos.

B. Berilio-hidrógeno molecular: $Be_n - H_2$

En el presente trabajo se consideró más atractivo como modelo, para la descripción de procesos de quimisorción en superficies metálicas, el sistema de la interacción de hidrógeno molecular H_2 con cúmulo de berilio⁶³. Por ello se analizó la interacción de hidrógeno molecular con cúmulos de hasta cuatro átomos de este elemento.

El método teórico que se empleó para este estudio es ab-initio SCF-LCAO-RHF y los conjuntos de funciones base que se usaron para el berilio y el hidrógeno son aquellos de la tabla IV, y empleados por Schaefer y colaboradores⁶¹ para el sistema $Be_n - H$.

Los cúmulos aquí considerados son los clusters (3,0), (4,0) y (3,1), mostrados en la figura 8. Además se incluyó un cúmulo lineal simétrico Be_3 con distancias interatómicas iguales a la de los próximos vecinos en un mismo plano, es decir, igual a 2.2866Å . Para la molécula de hidrógeno, H_2 , se consideró una distancia interatómica fija de 0.7Å .

En este estudio se consideran los cuatro sitios de adsorción antes señalados. El sitio abierto está representado por el cúmulo (3,0), el sitio eclipsado por el cúmulo (3,1), el sitio en puente por el (4,0) y el sitio encimado

por el cúmulo Be_3 lineal antes mencionado, con el átomo central como el sitio de adsorción. Para todos estos sitios de adsorción, la molécula de hidrógeno fue siempre paralela al eje perpendicular al plano del cúmulo.

La figura 10 muestra los resultados obtenidos en la variación de la energía de interacción entre H_2 y Be_n (dada por la ecuación 15) como una función de r -la distancia perpendicular entre el plano (0001) de la superficie del berilio⁶¹ y el hidrógeno más próximo a este plano-para los cuatro sitios de adsorción estudiados.

Es evidente que no hay adsorción en ninguno de los sitios considerados. Las curvas son enteramente repulsivas a todas las distancias para los cuatro cúmulos. Este resultado no es de ninguna manera sorprendente, dado que no se ha detectado experimentalmente adsorción de H_2 en películas de berilio⁶⁵. Además, en una comunicación personal, Schaefer mencionó que en cálculos no publicados de H_2 con cúmulo de berilio y considerando la molécula de hidrógeno paralela a la superficie del berilio (es decir, en una configuración distinta a la aquí considerada) no observaron adsorción.

Sin embargo, se puede sospechar que el grado de repulsión presente en estas curvas está relacionado a la estabilidad de los clusters y es de esperar, por lo tanto, que reflejen el carácter anómalo que se presenta en el sistema $\text{Be}_4\text{-H}$, (discutido anteriormente, para el cluster (4,0). En el capítulo V se mostrará que esto es en efecto lo que ocurre.

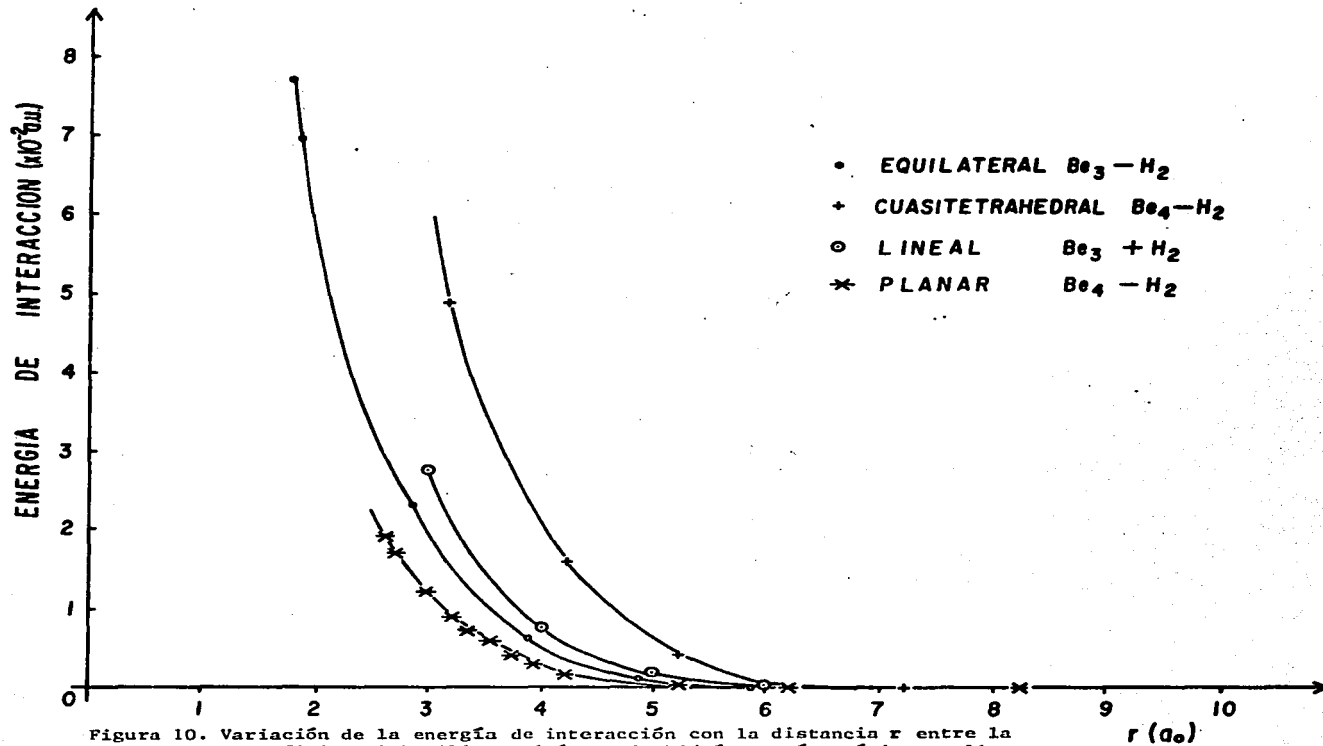


Figura 10. Variación de la energía de interacción con la distancia r entre la superficie del berilio y el átomo de hidrógeno más próximo a ella, para los sitios de adsorción: encimado (cúmulo lineal), abierto -- (3,0), en puente (4,0) y eclipsado (3,1).

C. Litio-Oxígeno atómico: $\text{Li}_n\text{-O}$

Los siguientes resultados son un resumen del estudio sobre la interacción de oxígeno atómico con cúmulos de litio desarrollado por Bagus y Hermann³.

La interacción de un átomo de oxígeno con la superficie (100) de litio fue estudiada usando el modelo de cúmulo. El método ab-initio SCF-LCAO-RHF se usó para calcular la estructura electrónica de los diferentes cúmulos Li_n y Li_nO . Los conjuntos de funciones base empleados en estos cálculos son de tipo gaussiano. En la tabla III (capítulo III) se da una descripción del conjunto de funciones base usadas para el litio, y en la referencia 3 -- aquellas para el oxígeno. Una comparación de los resultados obtenidos para Li-O con esta base y aquella, en el límite de Hartree-Fock, dada por Yoshimine⁶⁷ muestra que la distancia de equilibrio difiere en 1% y la energía de enlace es menor por un 9%. Sin embargo, una comparación con cálculos que involucran interacción de configuraciones⁶⁷ (CI) muestra una diferencia mayor de $\sim 0.1\%$ para la distancia de equilibrio y $\sim 50\%$ menor para la energía de enlace. Obviamente en este sistema la correlación electrónica es muchísimo más importante que para el sistema Be-H ⁶¹.

La estructura de los cúmulos es aquella del sólido y representan una porción del plano (100). La estructura cristalina del sólido es cúbica centrada en el cuerpo -- (bcc), cuya constante de red es 6.614 bohrs⁶⁸. La figura 11 muestra una representación bidimensional de los cúmulos estudiados. La notación es la misma que se ha dado anteriormente. Los cúmulos se han agrupado de acuerdo al sitio de adsorción.

Los sitios de adsorción son, de acuerdo a las definiciones anteriores: a) sitio encimado, b) sitio en puente y c) sitio central. Este último sitio corresponde a los sitios abierto y eclipsado mencionados antes.

La figura 12 muestra un resumen de los resultados obtenidos para la variación de la energía de enlace en función del tamaño del cúmulo para los tres sitios de adsorción considerados. En términos generales es posible afirmar que la amplia variación de la energía de enlace sugiere la ausencia de una tendencia a la convergencia conforme crece el cluster. La diferencia en la energía de enlace para los tres sitios es considerablemente grande, comportamiento no observado en los metales de transición⁶⁹. En particular para el sitio en puente la energía de enlace es bastante mayor que la esperada para estos metales⁶⁹ (~ 70-90 Kcal/mol).

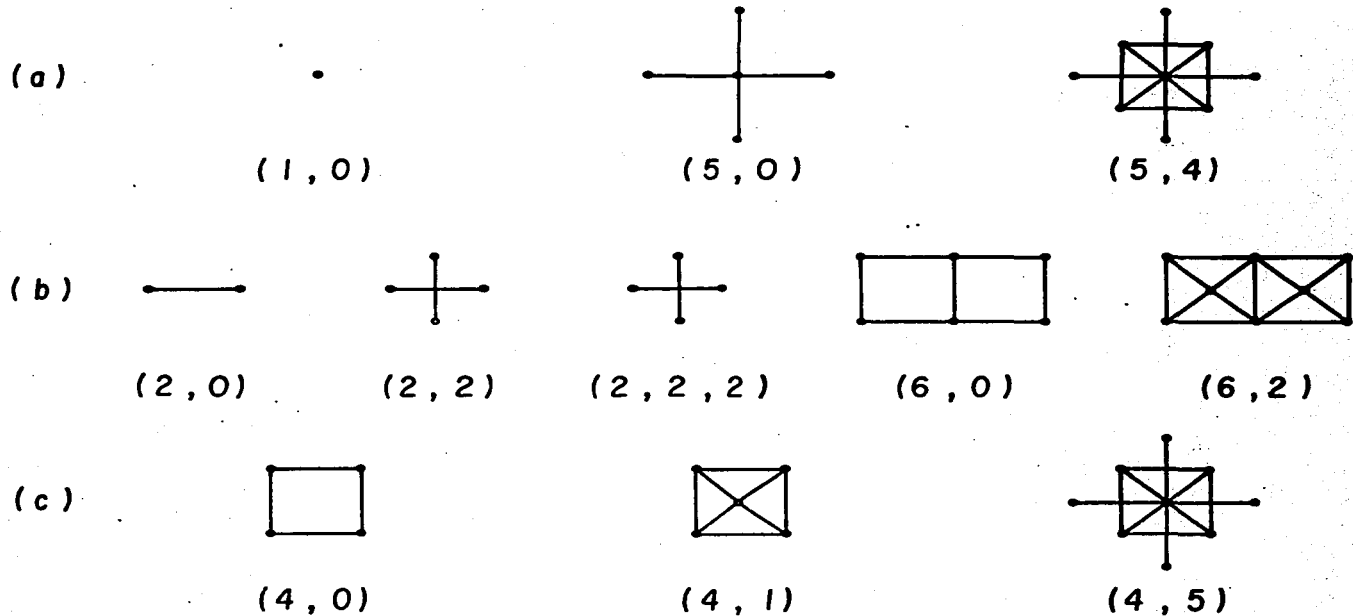


Figura 11. Tamaño y estructura de los cúmulos L_i usados para modelar la quimisorción en sitios: (a) encimado; (b) en puente; y (c) central.

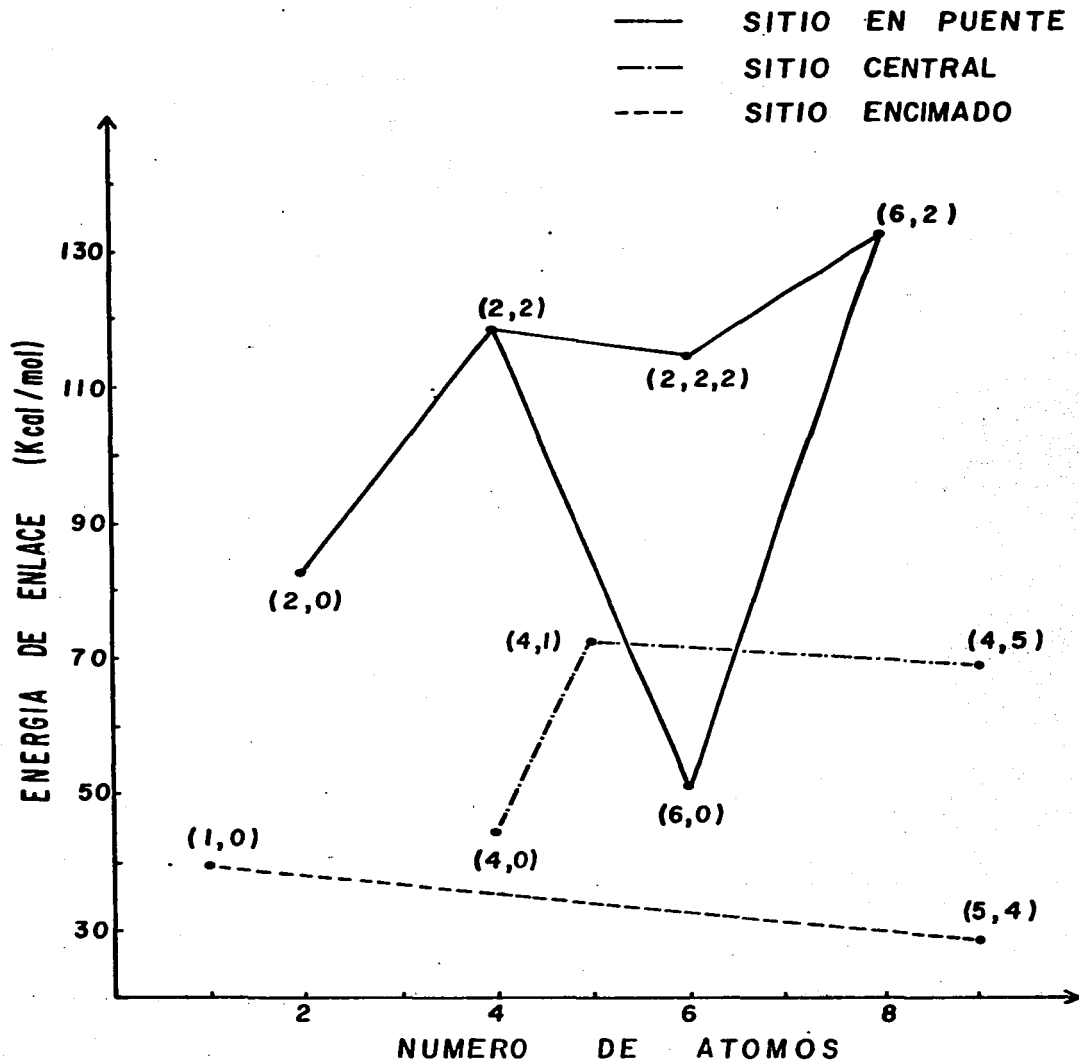


Figura 12. Evolución de la energía de enlace con el tamaño del cúmulo para el sistema $Li_n - O$, en los sitios de adsorción: encimado, central y en puente.

La variación de la energía de enlace con el tamaño del cúmulo a la luz del análisis de la no-aditividad que presentan estos cúmulos se discute en el capítulo V, junto con los resultados para Be_n presentados anteriormente.

V. EFECTOS NO-ADITIVOS Y QUIMISORCION

A. Introducción.

Los estudios sobre las contribuciones no-aditivas a las energías de estabilización de cúmulos pequeños ($n \leq 5$) han --
mostrado que tales efectos pueden ser muy grandes y determi-
nantes en la estabilización de los cúmulos^{70, 71}. Además, re-
cientemente se ha propuesto que la responsable de las altas
energías de quimisorción observadas en algunos de los clus-
ters de berilio en su interacción con hidrógeno atómico⁶² -
puede ser la insaturación de estos efectos no-aditivos.

Antes de mostrar en detalle esta relación para los sis-
temas estudiados en esta tesis, se hará una breve mención
de la terminología empleada en el desarrollo de la energía
de estabilización (interacción) del cúmulo utilizando la -
teoría de varios cuerpos.

La energía total de estabilización, $E(n)$, de un cúmulo
homonuclear de n átomos está definida como:

$$E(n) = E(1,2,\dots,n) - nE(1) \quad \dots(16)$$

donde $E(1,2,\dots,n)$ es la energía total del cúmulo de n áto-
mos y $E(1)$ es la energía total de un átomo aislado. De acuer

do a esta definición, un cúmulo que es estable con respecto a la disociación en sus componentes atómicos tendrá una $E(n)$ negativa.

Una suposición común en la teoría de muchos cuerpos es la de la aditividad por pares; aquí, la energía de esta estabilización de un sistema de n cuerpos está representada como la suma de las energías de interacción entre dos cuerpos. La suposición de aditividad por pares puede ser expresada formalmente como:

$$E(2, n) = \sum_{i < j} V(i, j) \quad \dots (17)$$

donde $E(2, n)$ representa la energía total aditiva, y

$$V(i, j) = E(i, j) - 2E(1) \quad \dots (18)$$

es la energía total del par aislado i, j . En general $E(2, n)$ no es igual a la energía total de interacción, $E(n)$, del cúmulo de n cuerpos⁷¹; de esta manera, se puede definir una energía de interacción.

$$E_{\text{no-ad}} = E(n) - E(2, n) \quad \dots (19)$$

Esta diferencia de energías $E_{\text{no-ad}}$, define las contribuciones no aditivas (o desviaciones de la aditividad por pares) a la energía total de interacción $E(n)$ del sistema.

Por otro lado, la energía de interacción no aditiva, $E_{\text{no-ad}}$, se puede descomponer en contribuciones que resultan de 3, 4, ..., n cuerpos; es decir en contribuciones - $E(3,n)$, $E(4,n)$, ..., $E(n,n)$, donde $E(m,n)$ representa la contribución de m cuerpos a la energía de interacción de n cuerpos. De acuerdo a esto último, la energía de interacción total $E(n)$, dada por la ecuación (19) se puede - expresar como:

$$E(n) = E(2,n) + E(3,n) + \dots + E(n,n)$$

si :

... (20)

$$E(m,n) \equiv \frac{E(m,n)}{E(2,n)}$$

entonces

$$E(n) = E(2,n) [1 + E(3,n) + E(4,n) + \dots + E(n,n)] \dots (21)$$

si, además,

$$E_{\text{no-ad}} \equiv E(3,n) + E(4,n) + \dots + E(n,n)$$

y

$$E_{\text{ad}} \equiv E(2,n)$$

entonces, la expresión para la energía de interacción total de un cluster de n átomos en forma compacta será:

$$E(n) = E_{\text{ad}} [1 + E_{\text{no-ad}}] \dots (22)$$

B. Cúmulos de Berilio: Be_n

Una serie de estudios sobre las contribuciones no-aditivas a la energía de estabilización de cúmulos de berilio fué iniciado por Novaro y Kołos⁷⁰. Las tablas V y VI muestran los cúmulos y los resultados que han obtenido en algunos de estos estudios.

Los cúmulos de la tabla V son los mismos que han empleado Schaefer y su grupo, para los estudios de la interacción de hidrógeno atómico con cúmulos de berilio⁶¹, descritos anteriormente. En esta misma tabla se muestran las subestructuras contenidas en cada cúmulo así como las dimensiones de las mismas.

Los resultados de la tabla VI fueron obtenidos por el método SCF-LCAO-RHF, usando el conjunto de funciones base de la tabla IV, que emplearon Schaefer y colaboradores para el estudio de los sistemas $Be_n - H$. Es importante aclarar que el efecto de los orbitales de polarización P, incluidos en esta base pueden ser determinantes en el análisis del desarrollo en contribuciones de varios cuerpos a la energía de estabilización $E(n)$ de los clusters. Los efectos de las funciones de polarización en la energía no-aditivas se han puesto de manifiesto en un estudio sobre clusters de magnesio⁶² Mg_n , en el cual se ha mostrado que la inclusión de orbitales

TABLA V. Análisis de las estructuras inscritas en los diferentes cúmulos de berilio y todas las separaciones interatómicas dentro de ellas.

Cúmulo	Subestructuras Contenidas	Separación Interatómicas
Be (1,0)	- - -	- - -
Be ₃ (3,0)	3 pares	3(a)
Be ₄ (3,1)	6 pares 4 Triadas	3(a); 3(b) 1(aaa); 3(bab)
Be ₄ (4,0)	6 pares 4 Triadas	5(a); 1(c) 2(aaa); 2(aca)
Be ₅ (4,1)	10 pares 10 Triadas 5 Tetradas	5(a); 3(b); 1(c); 1(d) 2(aaa); 3(bab); 2(aca); 2(abd); 1(bcd) 1(aaaaca); 1(aaabbb); 1(aaabbd); 2(aabbcd)

(a) = 4.3211 a_o , (b) = 4.2056 a_o
(c) = 7.4844 a_o , (d) = 6.0299 a_o

TABLA VI. Términos del desarrollo en varios cuerpos de la energía total de interacción $E(n)$ de los cúmulos Be_n . $E(m,n)$ es la energía de interacción total de m cuerpos en un sistema de n cuerpos y $\epsilon(m,n)$ es la razón de energías $E(m,n)$ y la total aditiva $E(2,n)$. Las energías están dadas en unidades atómicas.

Cúmulo :	Be_n	$E(n)$	$E(2,n)$	$E(3,n)$	$E(4,n)$	$E(5,n)$	$\epsilon(3,n)$	$\epsilon(4,n)$	$\epsilon(5,n)$
Be_3	(3,0)	+0.0155	0.0656	-0.0501	-----	-----	-0.764	-----	-----
Be_4	(3,1)	-0.0308	0.1407	-0.2160	0.0445	-----	-1.535	0.316	-----
Be_4	(4,0)	+0.0772	0.1103	-0.1286	0.0955	-----	-1.666	0.866	-----
Be_5	(4,1)	-0.0130	0.1898	-0.3503	0.2193	-0.0718	-1.846	1.155	-0.378

p (y d) de polarización son necesarios para poder tener una representación real de los efectos no-aditivos en los clusters. Resultados semejantes se han obtenido en clusters de paladio, los cuales se discutirán más adelante. Para fines de comparación, con los resultados de Schaefer y colaboradores, Novaro y Kołos consideraron el conjunto de funciones -- base de la IV para el Be, en su análisis de efectos noaditivos.

La tabla VI muestra dos aspectos importantes de los estudios de Novaro y Kołos. El primero es la lenta convergencia en el desarrollo de varios cuerpos para la energía total de interacción $E(n)$, dada por la ecuación 20. En los cúmulos (4,0) y (4,1) vemos que las contribuciones de tres y cuatro cuerpos en este desarrollo son, en valor absoluto, mayores que las contribuciones aditivas de dos cuerpos. El segundo aspecto está relacionado al efecto de tres y cinco cuerpos en la estabilización de los cúmulos (3,1) y (4,1)⁷⁰. En estos cúmulos la estabilización proviene del efecto atractivo de tres cuerpos para el cúmulo (3,1) y de tres a cinco cuerpos para el cúmulo (4,1).

Un resultado, que es importante para los propósitos del presente trabajo, es la variación de la energía total no-aditiva para estos cúmulos. En la tabla VII se muestra esta energía total no-aditiva, la energía total aditiva, la razón de ambas E_{no-ad} y las energías totales de interaco

TABLA VII. Energías de interacción de los cúmulos Be_n y los sistemas $Be_n - H$. $E(Be_n)$ es la energía total de interacción del cúmulo Be_n , y E_{ad} y E_{no-ad} son las contribuciones totales aditivas y no-aditivas a esta energía (tomados de la referencia 70). La energía de enlace $E(Be_n - H)$ para los sistemas $Be_n - H$ son a las distancias de equilibrio r (tomados de la referencia 61). Las energías y la distancia r están dadas en unidades atómicas.

Cúmulo	$E(Be_n)$	$E(Be_n - H)$	r	E_{ad}	E_{no-ad}	E_{no-ad}
Be (1,0)	---	-0.0739	2.683	---	---	---
Be ₃ (3,0)	+0.0155	-0.0068	2.064	0.0657	-0.0502	-0.764
Be ₄ (3,1)	-0.0308	-0.0456	2.352	0.1407	-0.1715	-1.219
Be ₄ (4,0)	+0.0772	-0.1038	2.354	0.1103	-0.0331	-0.300
Be ₅ (4,1)	-0.0130	-0.0516	2.145	0.1898	-0.2028	-1.069
Be ₇ (7,0)	-0.0403	-0.1138	2.694	---	---	---
Be ₁₀ (7,3)	-0.1427	-0.0269	2.695	---	---	---

ción para los cúmulos Be_n y el sistema $Be_n - H$, a la distancia de equilibrio r ⁶¹.

Es importante observar en esta tabla, como lo ha señalado Novaro y colaboradores ⁶², que cuando el átomo de hidrógeno es quimisorbido sobre el cluster plano (4,0) en la posición puente (figura 9), se obtiene una importante energía de quimisorción del orden de 70 Kcal/mol. Sin embargo, para el cúmulo cuasitetrahedral ⁷⁰ (3,1), esta energía se reduce a 28.7 Kcal/mol. De igual manera se encuentra que cuando un átomo de hidrógeno es quimisorbido sobre el cúmulo (7,0) en la posición encimada (figura 9), se obtiene una energía de quimisorción de 71.3 Kcal/mol, mientras que si se colocan tres átomos en el plano paralelo inferior, para dar el cúmulo (7,3) (figura 8), esta energía se reduce a 27.3 Kcal/mol.

Con el propósito de entender esas anomalías Novaro y colaboradores ⁶² han comparado las energías totales no aditivas, Eno-ad, de estos cúmulos. De la tabla VII vemos -- que para el cúmulo plano (4,0), Eno-ad es igual a -20.77 Kcal/mol y es energéticamente inestable, mientras que para el cúmulo (3,1), Eno-ad es igual a -107.62 Kcal/mol. y es energéticamente estable. El hecho de que el sistema -- Be_4H para el cúmulo plano (4,0) resulte estable y con una alta energía de quimisorción, les hizo pensar ⁶² que la -- presencia del átomo de hidrógeno induce una estabilización en este cúmulo a través de efectos no-aditivos (es decir,

modificando la interacción Be-Be). Para el cúmulo cuasi-tetraedral⁷⁰ (3,1) y debido a la alta saturación de no-aditividad que presente, esto puede no ocurrir o tener lugar en una proporción mucho menor. De la misma manera se pueden interpretar los resultados para la quimisorción en los cúmulos (7,0) y (7,3). El cúmulo (7,0) está formado por cúmulos de la forma (4,0) y, por lo tanto, de sistemas insaturados de no-aditividad, mientras que el cúmulo (7,3) está complementado por tres tetradas cuasitetrahedrales (3,1), saturados de no-aditividad. En base a esto, la alta energía de quimisorción del Be₇ ha sido interpretada como una medida de su posible pequeña energía no-aditiva⁶².

Por otro lado, la misma tabla VII vemos que para el cúmulo Be₅(4,1), la energía de quimisorción es ~ 30 Kcal/mol, la cual está de acuerdo con el valor para el cúmulo (3,1), y corresponde al alto grado de saturación de no-aditividad que presenta (~ 127 Kcal/mol).

Con estos argumentos Novaro y colaboradores⁶² han sugerido la distinción entre efectos espureos, tales como la estabilización del cúmulo, y las energías de quimisorción reales en el análisis de la interacción de cúmulos con átomos o moléculas.

Con base en estas proposiciones, a continuación se analizan los resultados que como parte de esta tesis fueron obtenidos para el sistema Be_n-H₂⁶³.

Un resultado que podía esperarse, aún cuando no haya quimisorción en el sistema $\text{Be}_n - \text{H}_2$ (como se puede ver en la figura 10), es que la repulsión entre la molécula y el cúmulo sea pequeña para los cúmulos cuya energía no-aditiva sea menos saturada.

De la tabla VII vemos el cúmulo cuasitetrahedral $(3,1)$ es de las estructuras discutidas aquí, una de las que tienen mayor contribución no-aditiva, seguida por la equilateral $\text{Be}_3 (3,0)$. Las estructuras plana $\text{Be}_4(4,0)$ y lineal $\text{Be}_3(3,0)$ (discutida anteriormente y de la referencia 70_a) se puede considerar altamente insaturadas de efectos no aditivos.

Para valorar la importancia de la insaturación no-aditiva en la interacción $\text{Be}_n - \text{H}_2$, se ha graficado en la figura 13 la energía de interacción no en función de r (la distancia a el plano (0001), como en la figura 10, si no en función de d , la distancia entre los átomos más próximos de hidrógeno y berilio. Esta figura muestra que la repulsión del H_2 empieza a una distancia mayor cuando se aproxima al cúmulo cuasitetrahedral. El mismo efecto se observa para los otros cúmulos con la diferencia de que esta repulsión se presenta a distancias más cortas, especialmente para los cúmulos $\text{Be}_4(4,0)$ y lineal Be_3 , los cuales permiten una mayor aproximación antes de repeler fuertemente a la molécula H_2 . Así, por ejemplo, cuando la molécula H_2 se mueve hacia los cúmulos, sentirá una repulsión de 6 Kcal/mol cuando está aún lejos, $d = 5.25 \text{ a.}$, de los

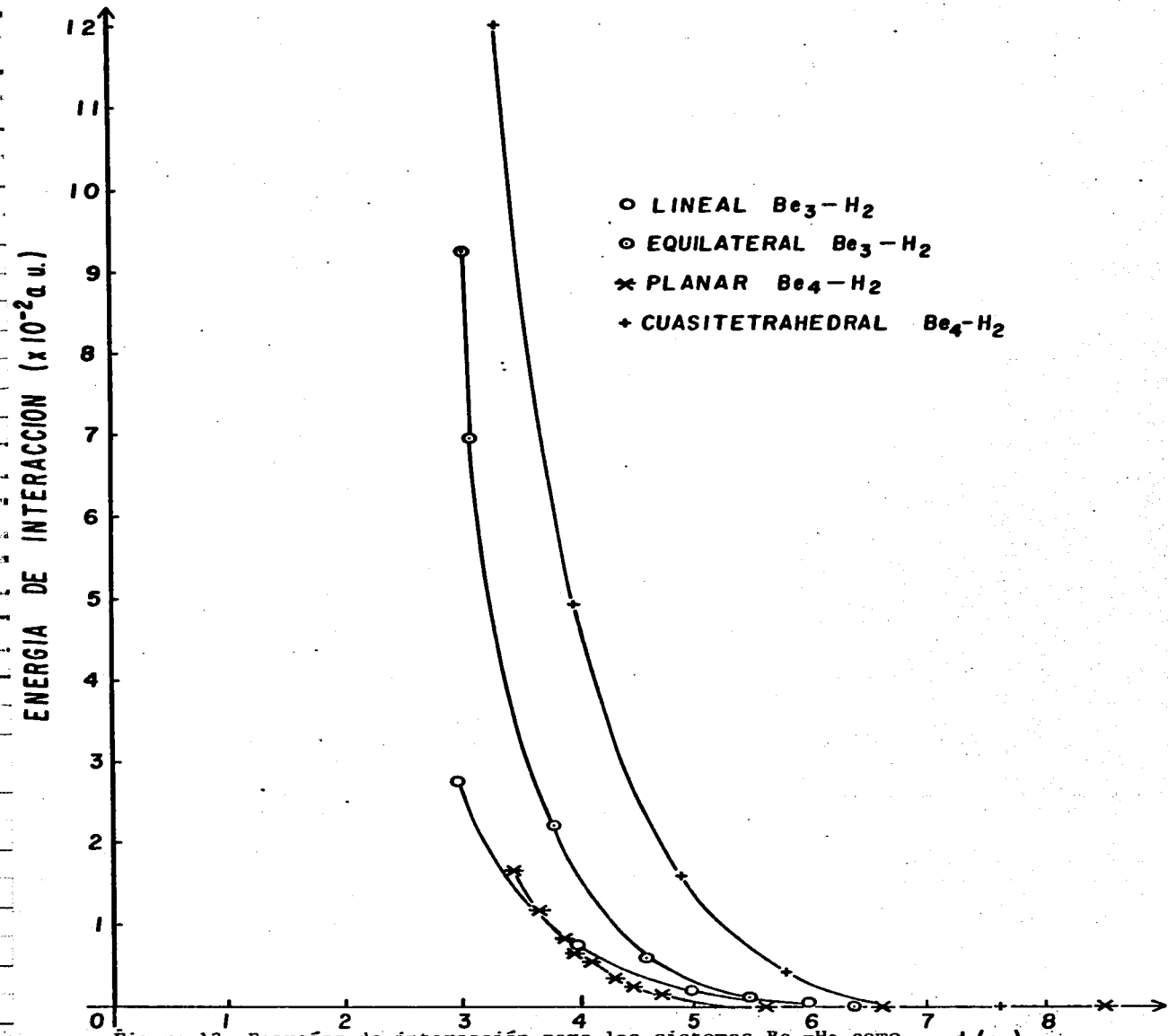


Figura 13. Energías de interacción para los sistemas Be_n-H_2 como una función de d , la distancia más corta entre los átomos de hidrógeno y berilio.

d (a.u.)

átomos del cuasitetraedro (3,1), pero mucho más cerca - - (d= 4.25 a.) de los átomos del cúmulo equilateral Be_3 , y - aún a una distancia más corta (d \sim 3.75) para los cúmulos lineal Be_3 y plano (4,0).

Como se mencionó anteriormente los sitios de aproximación para los cuatro cúmulos corresponden a los cuatro - diferentes sitios de adsorción, es decir, eclipsado, abierto, en puente y encimado para los cúmulos cuasitetraedro, equi lateral, planar y lineal, respectivamente. De acuerdo a las figuras 10 y 13 podría parecer que el sitio eclipsado sería el menos favorable para intentar la adsorción de H_2 . - Sin embargo, esto puede no ser así dado que este es el clus - ter más saturado de efectos no-aditivos, o sea el menos - - contaminado de efectos espureos⁶². Los otros, especialmen - te los sitios en puente y encimado, están relacionados a - estructuras altamente insaturadas. Tales cúmulos insatura - dos ven la llegada de H_2 como un medio de estabilizarse a si mismos aumentando sus energías no-aditivas⁶², y permiti - tiendo con ello una mayor aproximación de la molécula.

En conclusión puede decirse que la superficie de berilio repele fuertemente a la molécula de hidrógeno en todos los sitios, a pesar de las curvas aparentemente menos repulsivas para ciertos sitios, las cuales provienen de estructuras forzadas de los cúmulos seleccionados para modelar la superficie⁶³.

C. Cúmulos de litio: Li_n

A continuación se presenta un estudio sobre los efectos no-aditivos en cúmulos de litio, propuestos como modelos de superficie (100) del litio sólido⁵⁵. Los términos noaditivos se usarán como una guía formal para la determinación de la estabilidad y capacidad de adsorción de estos cúmulos. Se -- mostrará que los términos de tres, cuatro y cinco cuerpos -- son comparables en magnitud, lo que indica una lenta convergencia de la energía total de la interacción, $E(n)$ en el desarrollo de varios cuerpos.

Con el propósito de correlacionar la variación de la -- energía de enlace obtenida por Hermann y Bagus, en su estudio de la quimisorción de oxígeno atómico sobre clusters de litio³ y la insaturación de efectos no-aditivos que muestran, los cúmulos que se analizarán en esta tesis son los mismos.

Se mostrará que es necesario ir más allá del nivel -- Hartree-Fock restringido (RHF) para estos propósitos, puesto que, como ha sido previamente señalado por Kress y colaboradores⁷² para Li_3 , las predicciones dadas por RHF para los términos no-aditivos cambian radicalmente cuando la correlación electrónica se toma en cuenta.

- a) Geometrías de los Cúmulos y Subestructuras contenidas.

Como se mencionó, las estructuras de los cúmulos son --

aquellas de Hermann y Bagus³, quienes realizaron sus cálculos a un nivel RHF. En esta tesis se recalculan los clusters más pequeños ($n \leq 5$) a un nivel UHF. Estos clusters son el (1,0), (2,0), (2,2), (4,0), (4,1) y (5,0) dados en la figura 11.

Para cada uno de estos cúmulos se analizó la contribución no-aditiva a la energía de enlace. Para ello se consideraron las subestructuras inscritas en los cúmulos, las cuales están dadas en la tabla VIII. Para cúmulos mayores de cinco átomos ($n > 5$) no se hicieron cálculos a nivel UHF pero, sin embargo, el estudio de la energía total no-aditiva, Eno-ad, se obtuvo al nivel RHF. Para ello los pares incritos dentro de cada cluster fueron calculados; esos pares están también reportados en la tabla VIII, así como las correspondientes distancias interatómicas.

b) Métodos.

Como se vio en el capítulo III, el método UHF tiene la ventaja (sobre el método RHF) de describir en forma adecuada la disociación de una molécula cuyos átomos constituyen son de capas abiertas, como es el caso de dímero Li_2 . Como se vio en la figura 4, la disociación de esta molécula es erróneamente descrita por el método RHF, para separaciones interatómicas del orden de la distancia de próximos vecinos ($\sim 6a_0$) en la superficie (100) del litio. Es la situación hace poco confiables los resultados de no-aditividad que se puedan obte

TABLA VIII. Análisis de las estructuras inscritas en los diferentes cúmulos de litio y todas las separaciones interatómicas dentro de ellas.

Cúmulo	Subestructuras Contenidas	Separaciones Interatómicas
Li(1,0)	- - - -	- - - -
Li ₂ (2,0)	1 par	1(a)
Li ₄ (4,0)	6 pares 4 triadas	4(a); 2(b) 4(aab)
Li ₄ (2,2)	6 pares 4 triadas	2(a); 4(c) 4(cac)
Li ₅ (4,1)	10 pares 10 triadas 5 tetradadas	4(a); 2(b); 4(c) 4(aba); 4(cac); 2(cbc) 4(aabccc); 1(aaaabb)
Li ₅ (5,0)	10 pares 10 triadas 5 tetradadas	4(a); 4(b); 2(2a) 4(aba); 2(aa2a); 4(bdb) 4(aaabb2a); 1(bbbb2a2a)
Pares Contenidos		
Li ₆ (2,2,2)	15	5(a); 2(b); 8(c)
Li ₆ (6,0)	15	7(a); 4(b); 2(d); 2(f)
Li ₈ (6,2)	28	8(a); 4(b); 8(c); 2(d); 4(e); 2(f)
Li ₉ (5,4)	36	8(a); 6(b); 12(c); 2(d); 8(e)

(a) = 6.614 a_o , (b) = 9.354 a_o , (c) = 5.728 a_o

(d) = 9.354 a_o , (e) = 10.968 a_o , (f) = 14.789 a_o

ner por este método. Por otro lado, el tratamiento UHF permite una apropiada descripción de la disociación, a éstas separaciones como se puede ver en la misma figura 4. La diferencia entre ambos métodos en este aspecto es determinante para los propósitos ya establecidos.

Por otro lado, y como también se ha señalado el método UHF no da una función de estado de espín puro⁴¹; esto implica que la función de onda obtenida por este método es una función "contaminada" por estado de alta multiplicidad. Para el caso de la molécula de litio, Li_2 , se ha mostrado indirectamente (figura 6) que el grado de contaminación depende de la distancia interatómica; siendo esta contaminación una función creciente con la distancia. Una consecuencia de esta contaminación es el incremento en la distancia de equilibrio en esta molécula. A pesar de ello, para nuestros propósitos es más importante tener una correcta disociación de la molécula diatómica, puesto que de no ser así como será discutido más adelante, los valores relativos de no aditividad a aditividad quedan totalmente deformados.

Es importante saber si en los cúmulos aquí estudiados la contaminación es lo bastante grande como para alterar el análisis de la no-aditividad. Para este propósito en la tabla IX se muestran los valores de expectación para el operador de espín al cuadrado $\langle \hat{S}^2 \rangle$, obtenidos para los cúmulos y subestructuras inscritas. En la misma se ve que la conta-

TABLA IX: Medida de la "contaminación" de los cúmulos Li_n en los cálculos UHF desde los valores de expectación del espin.

Cúmulo	$\langle \hat{S}^2 \rangle$ Exacto	$\langle \hat{S}^2 \rangle$ Calculado
$Li(1,0)$	0.75	0.75
$Li_2(2,0)$	0	0.66
$Li_3(\text{cbc})$	0.75	1.04
$Li_3(\text{aa2a})$	0.75	1.28
$Li_4(4,0)$	2.00	2.11
$Li_5(5,0)$	3.75	4.02
$Li_5(4,1)$	0.75	0.97

minación, pese a no ser pequeña, es por lo general menos importante que para el caso de Li_2 , y tal vez no llegue a -- deformar las energías de interacción, las cuales sí son -- factores determinantes para el análisis de la no-aditividad. La excelente correlación entre los términos no-aditivos y las propiedades de adsorción de los cúmulos de litio que se reportan más adelante, favorecen esta proposición; es claro, sin embargo, que son necesarios estudios más precisos⁷³.

c) Resultados.

Los resultados obtenidos por el método RHF para las energías no-aditivas de los cúmulos de la tabla VIII, están dados en la tabla X. De ellos se puede apreciar, que dentro de ese nivel de aproximación, las energías de interacción no-aditivas. E_{no-ad} , son siempre atractivas y las razones de energías no-aditivas a aditivas. E_{no-ad}/E_{ad} , son muy grandes. De hecho los valores absolutos de estas cantidades son mayores que la unidad excepto para el cúmulo (2,2). También, para todos los cúmulos con excepción del cúmulo anterior, E_{ad} es repulsiva, dejando como la única fuente para su estabilización los términos no-aditivos. Este resultado es, de hecho, una consecuencia de la inapropiada descripción de las energías de interacción de dos cuerpos discutidas anteriormente.

TABLA X. Energías RHF para los cúmulos Li_n (en unidades atómica). Las energías de interacción $E(Li_n)$ de los cúmulos, las distancias de equilibrio r cúmulo-oxígeno y las energías de enlace $E(Li_n-O)$ fueron tomadas de la referencia 3.

Cúmulo	$E(Li_n)$	$E(Li_n-O)$	r	Ead	E_{no-ad}	E_{no-ad}
$Li(1,0)$	---	-0.0628	3,206	---	---	---
$Li_2(2,0)$	+0.0026	-0.1278	0.0	+0.0026	---	---
$Li_4(2,2)$	-0.0241	-0.1887	-1.654	-0.0142	-0.0099	0.697
$Li_4(4,0)$	-0.0094	-0.0715	0.0	+0.0775	-0.0869	-1.12
$Li_5(4,1)$	-0.0286	-0.1162	-0.042	+0.0581	-0.0867	-1.49
$Li_5(5,0)$	-0.0019	---	---	+0.2711	-0.2730	-1.01
$Li_6(2,2,2)$	-0.0534	-0.1823	-1.068	+0.0413	-0.0947	-2.29
$Li_6(6,0)$	-0.0165	-0.0816	0.0	+0.4201	-0.4366	-1.04
$Li_8(6,2)$	-0.0631	-0.2116	-1.845	+0.5770	-0.6401	-1.109
$Li_9(5,4)$	-0.0994	-0.0452	3.247	+0.6767	-0.7761	-1.14
$Li_9(4,5)$	-0.0994	-0.1102	-0.016	+0.6767	-0.7761	-1.14

Pese a que el método RHF no describe apropiadamente la insaturación de efectos no-aditivos, es interesante hacer una comparación entre los efectos no-aditivos y la capacidad de adsorción de estos cúmulos. De la table X se ve que la mayoría de los cúmulos tiene valores muy grandes de ϵ_{no-ad} . Así, en comparación, los únicos cúmulos que están insaturados de efectos no-aditivos son los cúmulos (1,0) y (2,0), (los cuales por definición tienen una no-aditividad igual a cero) y, en menor grado, el cluster (2,2) (el cual tiene un valor moderado de ϵ_{no-ad}).

La insaturación de efectos no-aditivos que muestran estos tres cúmulos se puede correlacionar con su capacidad de adsorción de una manera similar al caso del sistema $Be_n - H$ discutido anteriormente. En la tabla X se muestran los valores reportados por Hermann y Bagus³ para la energía de interacción $Li_n - O$ a la distancia de equilibrio. Si esas energías se dividen entre el número de átomos (debido a que en estos casos la interacción del oxígeno toma lugar con todos los átomos de cúmulo), se ve que los valores más grandes son para el cúmulo (1,0) y (2,0), seguidos por aquellos cúmulo (2,2). Ello significa que, debido a su insaturación de efectos no-aditivos⁶², esas estructuras muestran mayor contribución a la energía de enlace que los otros cúmulos de la tabla X.

Para estos últimos, y a este nivel, no es posible dar interpretación alguna sobre su capacidad de adsorción en términos de su insaturación de efectos no-aditivos. Esto obedece a que las distancias para algunos de sus pares contenidos, caen en la región donde el potencial se hace repulsivo -- (figura 4). Ello implicaría que dichos pares contribuirían con enormes energías repulsivas espureas a la energía total aditiva, deformando el valor real para las energías no-aditivas. Tal interpretación puede explicar el porque las energías de enlace de los sistemas Li_nO de la tabla X no muestran una variación sistemática para alcanzar un valor razonable conforme el cúmulo crece, como sucede en el caso del $Be_n - H$.

Para lograr una descripción apropiada de los cúmulos de litio y su capacidad de adsorción es necesario, por lo tanto, ir más allá del nivel RHF. Es decir, se necesitan emplear métodos que den una descripción correcta de la disociación del dímero Li_2 .

Como un primer intento, en el presente trabajo se empleó el método UHF, antes discutido, el cual va más allá del método RHF⁴¹ y da la correcta disociación del Li_2 . Sin embargo, y como ya se dijo, no se debe esperar que el UHF de resultados precisos, sino una descripción cualitativa de los efectos reales.

En la tabla XI se muestran las energías UHF para los cúmulos de hasta cinco átomos. Como ahí se puede ver, los resultados para las energías totales de interacción, aditivas y no-aditivas difieren substancialmente de aquellas del caso RHF. Todas las energías no-aditivas, E_{no-ad} , son repulsivas (un hecho confirmado, al menos para el caso de Li_3 , por un estudio de interacción de configuraciones⁷²), mientras que E_{no-ad} es, como podría esperarse, menor que la unidad. De aquí vemos que las correcciones no-aditivas no subestiman las contribuciones aditivas, las cuales son las que en general determinan la estabilidad de los cúmulos⁷¹.

Los valores de E_{no-ad} están entre el 20% y el 40% para los clusters Li_4 y Li_5 , en razonable acuerdo con los estudios de cúmulos de Li_3 por interacción de configuraciones⁷² (CI) que se han señalado anteriormente. Los resultados reportados para estos sistemas dan valores de E_{no-ad} entre el 36% y el 58%. Pase a ello se ha discutido⁷⁴ que la selección del CI de este estudio exagera estas razones.

Para hacer el análisis del desarrollo de la energía total de interacción $E(n)$, en términos de las contribuciones de varios cuerpos, $E(m,n)$ en estos cúmulos, se han separado las contribuciones de tres, cuatro y cinco cuerpos a las energías no-aditivas. En la tabla XII se reportan las energías de los grupos de triadas y tetradas contenidas en los cúmulos Li_4 y Li_5 y en la tabla XIII se muestra la

TABLA XI. Comparación de los resultados RHF y UHF de las energías totales de interacción $E(n)$, aditivas E_{ad} y no-aditivas E_{no-ad} (en unidades atómicas) para los cúmulos Li_n .

Método	Cúmulo	$E(n)$	E_{ad}	E_{no-ad}	E_{no-ad}
RHF	$Li_2(2,0)$	+0.0026	+0.0026	---	---
UHF		-0.0052	-0.0052	---	---
RHF	$Li_4(4,0)$	-0.0094	+0.0775	-0.0869	-1.12
UHF		-0.0140	-0.0224	+0.0084	-0.38
RHF	$Li_4(2,2)$	-0.0241	-0.0142	-0.0099	-0.70
UHF		-0.0315	-0.0394	+0.0079	-0.20
RHF	$Li_5(5,0)$	-0.0019	+0.2711	-0.2730	-1.01
UHF		-0.0140	-0.0239	+0.0099	-0.41
RHF	$Li_5(4,1)$	-0.0286	+0.0581	-0.867	-1.49
UHF		-0.0374	-0.0513	+0.0139	-0.27

TABLA XII. Términos de energías de varios cuerpos para algunas de las subestructuras inscritas en los cúmulos Li_n . Las energías están dadas en unidades atómica.

Subestructura Inscrita	$E(3)$	$E(2,3)$	$E(3,3)$	$\epsilon(3,3)$		
(cac)	-0.01909	-0.01968	+0.00059	-0.03		
(aba)	-0.00970	-0.01121	+0.00151	-0.13		
(aa2a)	-0.00961	-0.01051	+0.00090	-0.09		
(bdb)	-0.00142	-0.00149	+0.00007	-0.05		
(cbc)	-0.013426	-0.01517	+0.00174	-0.115		
	$E(4)$	$E(2,4)$	$E(3,4)$	$E(4,4)$	$\epsilon(3,4)$	$\epsilon(4,4)$
(aabccc)	-0.02547	-0.3287	+0.00443	+0.00297	-0.13	-0.09

TABLA XIII. Términos de energías de varios cuerpos para los cúmulos Li_n . Las energías están dadas en unidades atómicas.

Cúmulo	$E(n)$	$E(2,n)$	$E(3,n)$	$E(4,n)$	$E(3,n)$	$E(4,n)$
$Li_4(4,0)$	-0.01403	-0.02242	+0.00604	+0.00235	-0.269	-0.105
$Li_4(2,2)$	-0.03145	-0.03936	+0.00236	+0.00555	-0.060	-0.141
$Li_5(5,0)$	-0.0140	-0.02394	+0.00812		-0.339	

	$E(n)$	$E(2,n)$	$E(3,n)$	$E(4,n)$	$E(5,n)$	$E(3,n)$	$E(4,n)$	$E(5,n)$
$Li_5(4,1)$	-0.0373	-0.0513	+0.01188	+0.01423	-0.01211	-0.232	-0.277	+0.236

separación de los términos no aditivos en tres, cuatro y cinco cuerpos. Se ve que para los cúmulos Li_4 y Li_5 las magnitudes de los términos de tres, cuatro y cinco cuerpos con comparables. Estos resultados sugieren una lenta convergencia de la energía total de interacción, $E(n)$ en el desarrollo de varios cuerpos. En la referencia 55 - se da una comparación de estos resultados con aquellos - que se han obtenido para berilio⁷⁰ y magnesio⁶².

Antes de comparar los resultados de no-aditividad - aquí obtenido con aquellos reportados por Hermann y - - Bagus³ para los sistemas $Li_n - O$, se debe advertir que se compararán resultados UHF para la insaturación de efectos no-aditivos con predicciones RHF para las energías de enlace cúmulo-adsorbato. La única justificación para esta - comparación esta en el buen acuerdo que se obtiene entre ambos resultados; con respecto a este punto, sería deseable contar con cálculos en el mismo nivel de aproximación para los cúmulos y los sistemas cúmulo-adsorbato⁷³.

De la tabla XI se puede ver que el cúmulo más saturado de no-aditividad es el cúmulo (5,0) para el cual no se encontró un enlace estable con el oxígeno³. El siguiente es el cúmulo (4,0) el cual tiene aproximadamente el doble de E_{no-ad} que aquella del cúmulo (2,2). Esto implicaría - de acuerdo a los resultados para la adsorción de H y H_2 - sobre Be_n dados anteriormente^{62, 63} que el cúmulo (2,2).

debe de dar una energía de quimisorción mayor que la del cúmulo (4,0). Esto en efecto ocurre como se puede ver en la tabla X. Esta tabla muestra que la energía de enlace cúmulo-adsorbato para el cúmulo (2,2) es más de dos veces mayor que aquella para el cúmulo (4,0). Por otro lado, el cúmulo (4,1) tiene una E_{no-ad} entre los cúmulos (4,0) y (2,2), lo que sugiere que el valor de la igualmente energía de enlace con el oxígeno debe situarse entre los valores de la energía de enlace cúmulo-adsorbato correspondientes a estos cúmulos. Como se puede ver en la tabla X ello sucede. De estos resultados se puede ver, como en el caso del berilio, la insaturación de no-aditividad de los cúmulos de litio da como resultado grandes energías de enlace con un adsorbato.

D. CUMULOS DE PALADIO: Pd_n

a) Introduccion.

Con el propósito de extender las ideas que se han desarrollado sobre la relación de efectos no-aditivos y quimisorción en metales ligeros, a continuación se describen los intentos hechos en el presente trabajo sobre esta relación en metales de transición. Lograr este objetivo requiere de una gran cantidad de trabajo. pues existe muy poca información a un nivel ab-initio, sobre sistemas organometálicos⁷⁶ y, - aún menos para la quimisorción en cúmulos de metales de - - transición. En la literatura se han reportado estudios de - la interacción Ni-Ni⁷⁷ y Ni₂-C₂H₄ usando métodos teóricos - de pseudopotenciales, pero no existe estudio alguno sobre - efectos no-aditivos para esta clase de sistemas. Aquí se re - porta un estudio sobre cúmulos de tres átomos de paladio - por un método de pseudopotenciales, como un primer intento en el estudio de efectos no-aditivos para elementos pesados⁷⁵.

b) Método.

Los cálculos SCF realizados en este estudio fueron hechos por el método de pseudopotenciales discutido en el capítulo III. Este método ha sido aplicado con éxito en el estudio de potenciales no aditivos en cúmulos de argon⁶⁰ así

como en carbonilos de paladio^{59b}.

Los parámetros para el pseudopotencial y las funciones base del paladio están dados en las tablas XIV y XV respectivamente. El conjunto de funciones base es un conjunto de base mínima, con funciones de tipo gáussiano (2s 2p 3d) -- más un orbital d extra difuso. Con el propósito de lograr resultados confiables con esta base, se analizarán también los efectos de superposición o extensión de base⁷⁹. A este respecto, se ha encontrado que estos efectos pueden ser de terminantes en la precisión de los resultados, cuando se usa un conjunto de base mínima^{79a}.

c) Resultados

Las geometrías de los trímeros analizadores corresponden a porciones de la superficie (111) de la estructura -- cristalina fcc del paladio⁸⁰, con distancias entre próximos vecinos de 2.75Å (5.199 a.u.). Estos trímeros, que se muestran en la figura 14, son simétricos, con dos lados -- iguales a 5.199 a.u., y son un triángulo equilátero, una -- estructura lineal y un triángulo isósceles con base igual -- a 9.005 a.u.

Antes de hacer un análisis de la no-aditividad de estos cúmulos se analizará el dímero, Pd₂. La figura 15 muestra el potencial de interacción Pd-Pd como una función de la distancia interatómica r para las dos bases empleadas. La curva más profunda corresponde al conjunto de funciones

TABLA XIV. Parámetros del pseudopotencial del paladio.

Elemento	l	n	α	c
Pd	0	-2	0.53508	10.78835
	0	2	0.53508	-0.21021
	1	-2	0.52243	12.49252
	1	2	0.52243	-0.05044
	2	-2	1.72381	1.08913
	2	2	1.72381	-8.47996

TABLA XV. Exponentes y coeficientes de contracción del conjunto de funciones base que se han usado para el paladio.

Elemento	Orbital	Exponente	Coefficiente
Pd	S	0.081358	1.380001
		0.268562	-0.577647
	P	0.079271	1.041155
		0.474528	-0.113252
	d	0.346085	0.536927
		1.308955	0.583735
		4.238151	0.078355
	d	0.1	1.0

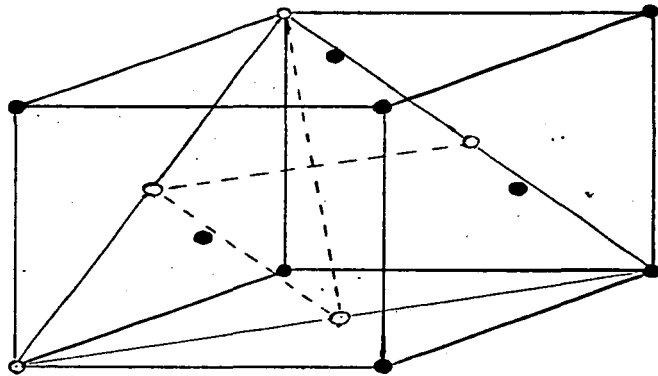


Figura 14. Plano (111) de la estructura cristalina FCC del paladio. Los (o) representan los átomos de las tres estructuras de trímeros discutidos: equilátero, lineal e isósceles.

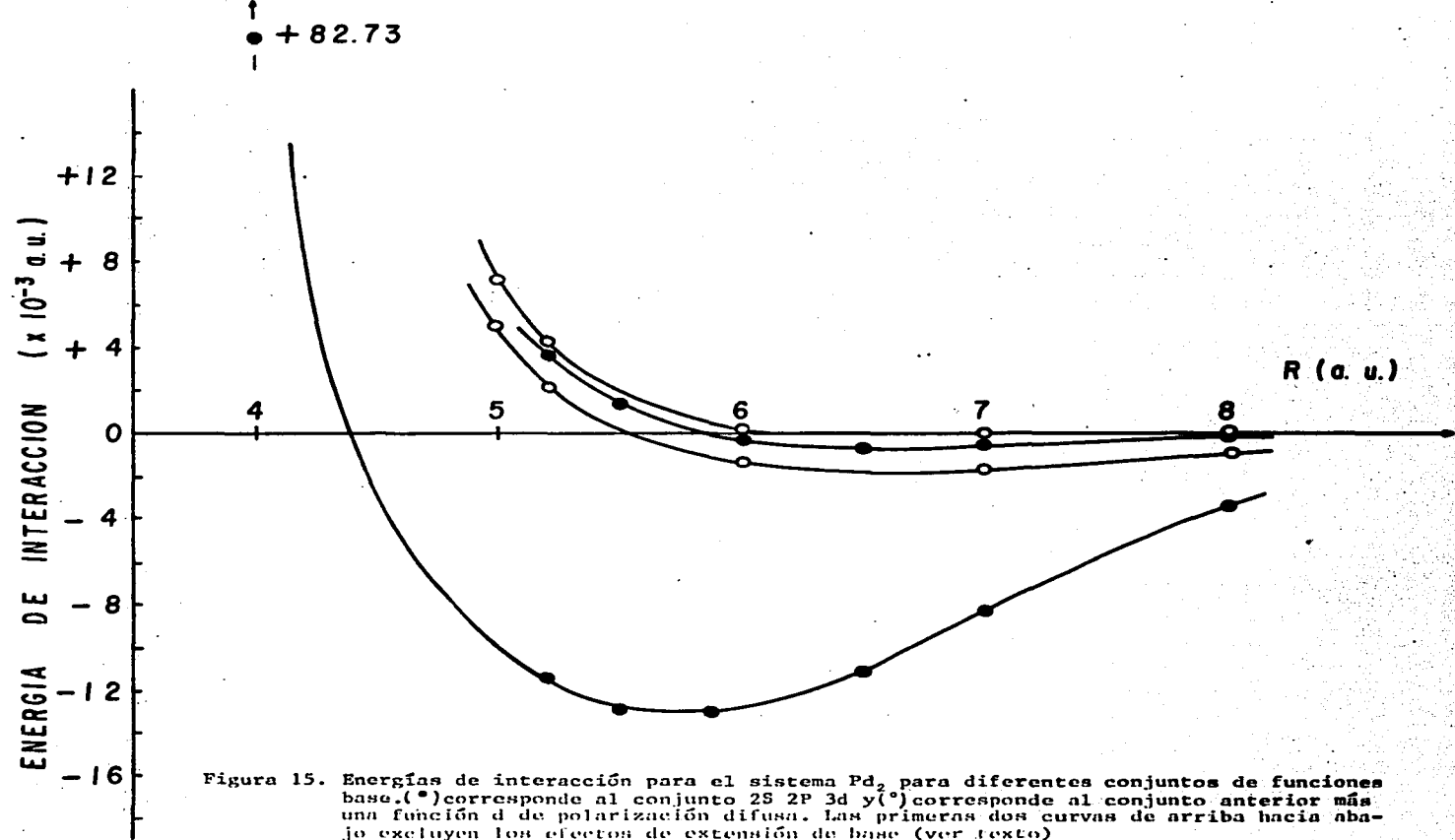


Figura 15. Energías de interacción para el sistema Pd_2 para diferentes conjuntos de funciones base. (*) corresponde al conjunto 2S 2P 3d y (°) corresponde al conjunto anterior más una función d de polarización difusa. Las primeras dos curvas de arriba hacia abajo excluyen los efectos de extensión de base (ver texto)

base 2s 2p 3d sin el orbital extra d. difuso. Este resultado es sorprendente si se considera la naturaleza de capa cerrada del estado base del paladio ($5s^0 3d^{10} : ^1S_0$) que se supone en los cálculos. Siguiendo a Schaefer^{28a}, para una situación semejante y a un nivel SCF-HF, se debía esperar una curva repulsiva para el dímero. De hecho, pese a haberse logrado aislar a muy bajas temperaturas¹⁵, el dímero Pd₂ no es muy estable. Por lo cual puede pensarse que el mínimo -- que presenta esta curva sea espureo. En efecto, la inclusión del orbital d difuso disminuye esta atracción, como se puede ver en la misma figura. Las otras dos curvas. incluidas dentro de la figura, requieren de la presentación de los resultados de error de superposición^{79a} (o efectos de extensión de la base^{79b}) dados en la figura¹⁶. Antes de analizar estos resultados. conviene revisar lo que se entiende por efectos de extensión de base⁷⁹.

Uno de los problemas que se presentan al calcular la energía o potencial de interacción por medio de la ecuación 15 (usada para determinar las dos curvas anteriores), son los llamados efectos de extensión de base^{79b}. Para dar una interpretación de estos efectos, consideremos la ecuación 15 en la forma general:

$$E = E_{AB} - E_A - E_B \quad \dots(23)$$

en donde E_A y E_B representan las energías SCF de los siste

temas aislados A y B (en este caso monómeros de paladio) - que se calculan usando la base de funciones construidas - exclusivamente para cada sistema, y E_{AB} es la energía total de los sistemas A y B en interacción, que se obtiene usando los conjuntos de funciones base de ambos sistemas A y B. Si los conjuntos base de A y B son incompletos y pequeños (como en el presente caso de base mínima), entonces conforme - los dos sistemas se aproximan los orbitales sobre B mejorarán las propiedades del sistema A y viceversa, dando como - resultado una pobre representación de la interacción real - entre estos sistemas. Si las energías de interacción son pequeñas, o del mismo orden de magnitud que las energías resultantes de las mejoras por efecto de la extensión de base^{79b}, este efecto puede ser desastroso en virtud del principio variacional.

Una manera de eliminar estos efectos en la energía de interacción es usar conjuntos idénticos de funciones base para los tres cálculos de energía que están presentes en la ecuación 23, es decir, para el sistema AB y los sistemas A y B aislados^{79c}. En la práctica esto se logra si se calcula la energía del sistema A(oB) en presencia de los orbitales vacíos (orbitales fantasma) del sistema B(o A) centrados a una distancia que corresponde a la del sistema AB. El cálculo de la energía para el sistema AB, se hace en la forma usual.

Volviendo al problema del dímero, la variación en la energía total para el monómero de paladio Pd en presencia de un centro fantasma de paladio (es decir, con orbitales vacíos de paladio en su vecindad) cambia considerablemente, como se puede ver en la figura 16. Usando estas nuevas energías para el monómero, se calculó la variación de la energía de interacción Pd-Pd y los resultados se han graficado en la figura 15. Evidentemente la atracción espúrea desaparece, especialmente cuando se incluye el orbital d difuso, mostrando una curva esencialmente repulsiva. Este resultado es importante para el estudio de los cúmulos de Pd₃ puesto que los términos de tres cuerpos son generalmente muy sensibles a los cambios en geometría y separación interatómica^{70c}.

En la tabla XVI se reportan las energías para los monómeros Pd, y los dímeros Pd₂, usados para eliminar los efectos de extensión de base en los trímeros estudiados. Los resultados para los trímeros Pd₃ con y sin efectos de superposición se muestran en la tabla XVII[†]. Los resultados obtenidos con la base 2s2p3d sin superposición, se dan como una mera frecuencia puesto que carecen de valor. La inclusión del orbital d difuso, para el triángulo equilátero, mejora los resultados, pero están lejos de ser confiables debido a su pobre descripción de la energía de interac

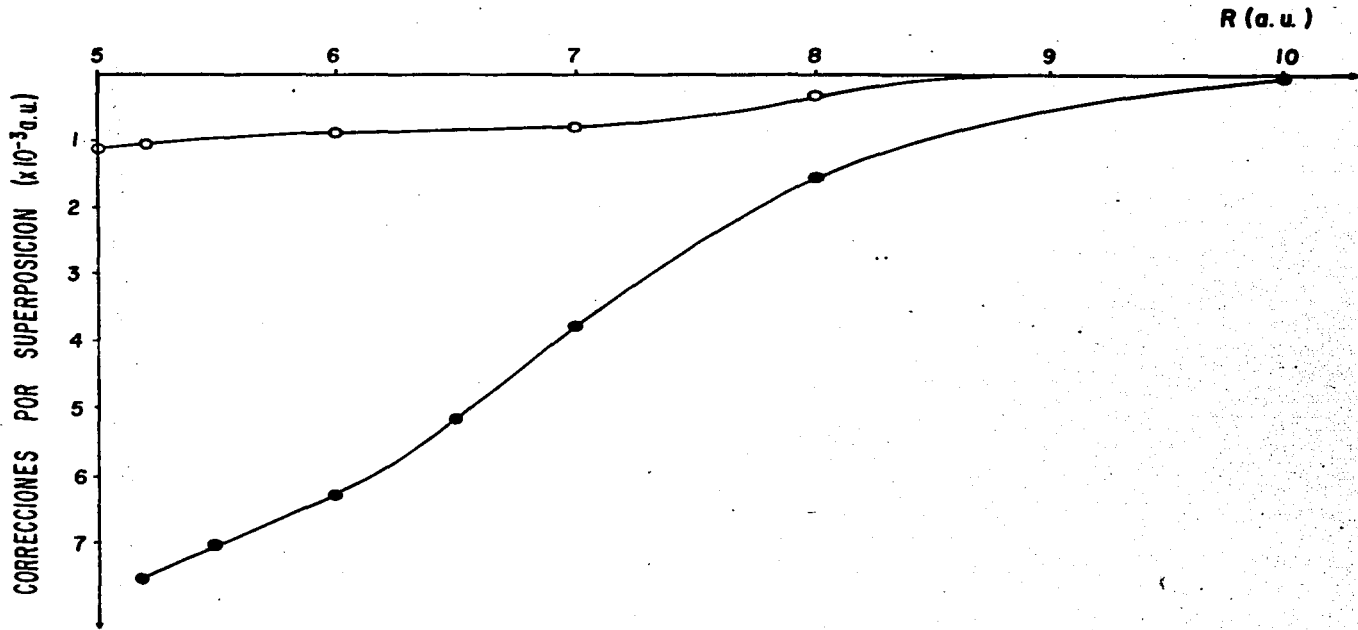


Figura 16. Correcciones por efectos de extensión de base a la energía de un átomo de paladio como una función de la distancia al centro fantasma(*) y (•) corresponden a los conjuntos de funciones base usados en la figura 14.

TABLA XVI. Energías del Pd y Pd₂ (en unidades atómicas) en presencia de orbitales fantasmas centrados en X. Los resultados corresponden a las geometrías equilateral, lineal e isósceles.

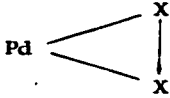
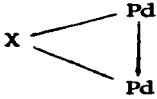
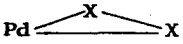
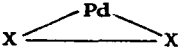
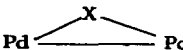
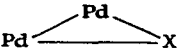
	- 29.485493
	- 58.967376
Pd — X — X	- 29.480225
X — Pd — X	- 29.484645
Pd — Pd — X	- 58.960648
Pd — X — Pd	- 58.960366
	- 29.480613
	- 29.486430
	- 58.960026
	- 58.963184

TABLA XVII. Energías totales de interacción E (3), aditivas --
 E(2,3) y no-aditivas E(3,3) (en unidades atómicas)
 para los cúmulos Pd₃.

Conjunto	Términos de la energía	Pd ₃ Estructuras		
		Equilateral	Isósceles	Lineal
Sin	E(3)	-0.0028436	-0.022057	-0.020453
orbitales d	E(2,3)	-0.034521	-0.024056	-0.023132
polarización	E(3,3)	+0.006085	+0.001999	+0.002679
Con	E(3)	+0.008082	-	-
orbitales d	E(2,3)	+0.006390	-	-
polarización	E(3,3)	+0.001692	-	-
Como en el	E(3)	+0.011029	+0.008585	+0.007628
primero mas	E(2,3)	+0.010830	+0.008918	+0.008528
correcciones por superpo- sición	E(3,3)	+0.000199	-0.000333	-0.000900

ción del dímero. Los resultados confiables son aquellos que excluyen los efectos de superposición. A este respecto, cabe mencionar que Kołos^{79a} ha mostrado que un conjunto de base mínima con correcciones por superposición, da energías que pueden ser superiores a los resultados que se obtienen - - por conjuntos de bases extendidas.

Por otro lado, los resultados de la tabla XVII también muestran los efectos que tienen en la energía no-aditiva - la inclusión de orbitales de polarización o, en términos generales, la extensión de la base, que se ha discutido -- anteriormente (sección A, capítulo V).

En base a lo discutido se concluye que los valores pa ra E(3,3), son los más pequeños de la tabla XVII. En este primer estudio de efectos no-aditivos para cúmulos de metales de transición, y considerando todas las aproximaciones involucrada, los números reportados solo pueden aceptar se como una descripción cualitativa del problema. Con esto en mente se puede intentar una comparación con cúmulos de - otros metales. La razón de no-aditividad a aditividad, Eno-ad, es del orden del 4%, la cual es evidentemente mucho menor - que aquella para clusters similares de litio⁵⁵ o magnesio⁶², para los cuales es del orden del 40%, y aún menor que aquella para el berilio (76%)⁷⁰. El cambio de signo del término de tres cuerpos al ir del triángulo equilátero al lineal es también notable, puesto que esta es una propiedad que se ha encontrado para trímeros de gases nobles pero no para otros

cúmulos metálicos⁶².

Aún cuando son necesarios más estudios sobre estos -
cúmulos, es interesante tratar de relacionar el alto gra-
do de insaturación de no-aditividad que presentan y su ca-
pacidad de quimisorción. Si la relación establecida para
los metales ligeros (Be y Li) entre la insaturación de -
efectos no-aditivos y la capacidad de adsorción puede -
ser extrapolada al paladio, entonces los presentes resul-
tados indican una alta capacidad de los cúmulos de paladio
para adsorber. Esta predicción está de acuerdo con resulta-
dos experimentales que muestran la alta capacidad de las -
superficies del paladio para la quimisorción de especies -
atómica y moleculares, en una proporción aun mayor que la
que se puede esperar para el berilio y el litio.

VI. EL SISTEMA PALADIO-ETILENO: Pd-C₂H₄

La posibilidad de producir y analizar experimentalmente cúmulos y complejos con un número deseado de ligandos en la forma descrita en el capítulo II, ha traído nuevas posibilidades para la participación de los enfoques teóricos en los campos de la ciencia de superficies, química organometálica y catálisis^{4a,15}. En particular, la producción de complejos de átomos de metales de transición de la forma M-Olefina (M = Ni, Pd, Pt, etc.), ha recibido una atención especial por investigadores teóricos y experimentales en virtud del papel que pueden desempeñar en la interfase de estos tres campos de la ciencia^{4a}. Como consecuencia de ello a últimas fechas han aparecido en la literatura una serie de estudios teóricos sobre estos sistemas a distintos niveles de aproximación; de entre ellos conviene destacar aquellos sobre Ni-C₂H₄^{27b} y Mn-C₂H₂^{28a}.

En esta sección se describe el análisis del sistema paladio-etileno Pd-C₂H₄, por el método de pseudopotenciales, con la intención de dar algunas perspectivas teóricas⁸¹ al estudio experimental que sobre este sistema realizaron Huber, Ozin y Power⁸², por la técnica de Aislamiento Matricial. En la siguiente sección se discuten las bases de las funciones empleadas para este propósito. En la sección B se muestran los resultados para las energías y funciones de onda de este sistema y, por último, en la sección C se

discuten y comparan los resultados obtenidos con aquellos dados por Ozin y colaboradores⁸² así como con otros estudios teóricos de sistemas semejantes.

A. Método

Como en el caso de los cúmulos de paladio, los cálculos se hicieron por el método de pseudopotenciales desarrollado por Durand y Barthelat⁵⁸ y descrito en el capítulo III. Los parámetros para el potencial efectivo (ecuación 14, capítulo III) del paladio están dados en la tabla XIV del capítulo anterior, y para los carbones del etileno en la tabla XVIII. Los conjuntos de funciones base empleados en estos cálculos son para el paladio aquellos que se emplearon para el cálculo de cúmulos y dados en la tabla XV del capítulo V, y para el etileno los dados en la tabla XIX. Estos conjuntos de funciones base fueron optimizados usando una versión modificada del programa Atom⁸³, y constituyen conjuntos de funciones de tipo gaussiano de base mínima.

Para el paladio y con el objeto de permitir la deformación de los orbitales d llenos en la interacción con el etileno, se han empleado como funciones de polarización funciones de tipo P y d (así como funciones de tipo s).

La inclusión de las funciones d de polarización en la

TABLA XVIII. Parámetros del pseudopotencial de los carbónes del etiléno.

Elemento	l	n	α	c
	0	-2	0.65084	1.15210
c	0	2	0.65084	-0.22676
	1	0	7.22229	-2.27844

TABLA XIX Exponentes y coeficientes de contracción de los conjuntos de funciones base que se han usado para los carbonos e hidrógeno del etileno.

Elemento	Orbital	Exponente	Coficiente
C	S	0.131706	0.426380
		0.389007	0.631849
		10.307732	-0.154874
H	S	0.200368	0.619510
		0.844816	0.462760
		3.992816	0.118658
H	S	0.168859	0.444635
		0.623913	0.535928
		3.42525	0.154329

descripción de esta interacción ha sido motivada por el trabajo de Swope y Schaefer^{28a}, quienes han probado que la participación de estas funciones son determinantes para ciertos estados del sistema manganeso-acetileno. En particular ellos han encontrado que para el estado 6B_2 , proveniente del estado excitado $4s\ 3d^6$ del manganeso, la inclusión de las funciones d difusas son necesarias para evitar la subestimación de la energía del sistema $Mn + C_2\ H_2$ (acetileno y el estado 6D del Mn); lo cual introduciría un mínimo ficticio en el potencial de interacción del orden de 21 Kcal/mol. Más adelante se mostrará que esto no ocurre en el sistema paladio-etileno.

Importante, debido a su posible relación con la aproximación de pseudopotenciales, es el comentario dado por Swope y Schaefer^{28a} sobre la contracción de los orbitales $3d$ del manganeso. Su radio $\langle r \rangle$ es sólo 0.2 bohrs mayor que los orbitales internos $3p$ y tres veces menor que los orbitales ocupados $4s$ más externos. Estas condiciones pueden introducir algunas dudas en la separación electrónica dada como electrones internos y de valencia para el manganeso (y posiblemente para el níquel). Se mostrará sin embargo que el paladio presenta una situación substancialmente diferente, en donde la configuración electrónica de valencia $4d^{10}$ que contiene los electrones más externos y un radio $\langle r \rangle$ mayor que el de los orbitales internos $4s$ y $4p$, pueden justificar esta separación.

Nota: Todos los cálculos fueron llevados a cabo por medio del programa PSHONDO⁸⁴.

B. Resultados.

La figura 17 muestra la geometría y el sistema de coordenadas usados en estos cálculos. La molécula de etileno está sobre el plano X-Y, con su eje de simetría paralelo al eje X; el átomo de paladio está sobre el eje Z. Esta geometría de coordinación Π , es una geometría comunmente usada en este tipo de estudio^{76,86,87}, y está sólidamente apoyada por evidencias experimentales^{27b}. La distancia inicial carbón-carbón fué de 1.36 Å y el ángulo hidrógeno-carbón-hidrógeno fué de 117°, con una distancia carbón-hidrógeno de 1.086 Å.

La figura 18 muestra los resultados que se han obtenido para la energía de interacción E como una función de R, la distancia del paladio al etileno (es decir al origen de la figura 17). Las dos curvas corresponden a los resultados obtenidos con y sin funciones d de polarización. De estas curvas se ve que, contrariamente a los resultados de Swope y Schaefer, para el estado 6B_2 del sistema manganeso-acetileno^{28a}, la inclusión de la función d difusa no cambia la conducta de la interacción, es decir no la hace repulsiva como en $Mn-C_2H_2$, sino por el contrario, la profundidad del pozo se incrementa, para dar una energía del orden de 12 Kcal/mol a una distancia R de aproximadamente 2.5 Å. Estos resultados son, sin embargo, más parecidos a aquellos reportados por Goddard y colaboradores^{27b} para el sistema $Ni-C_2H_4$, quienes por el método GVB-CI

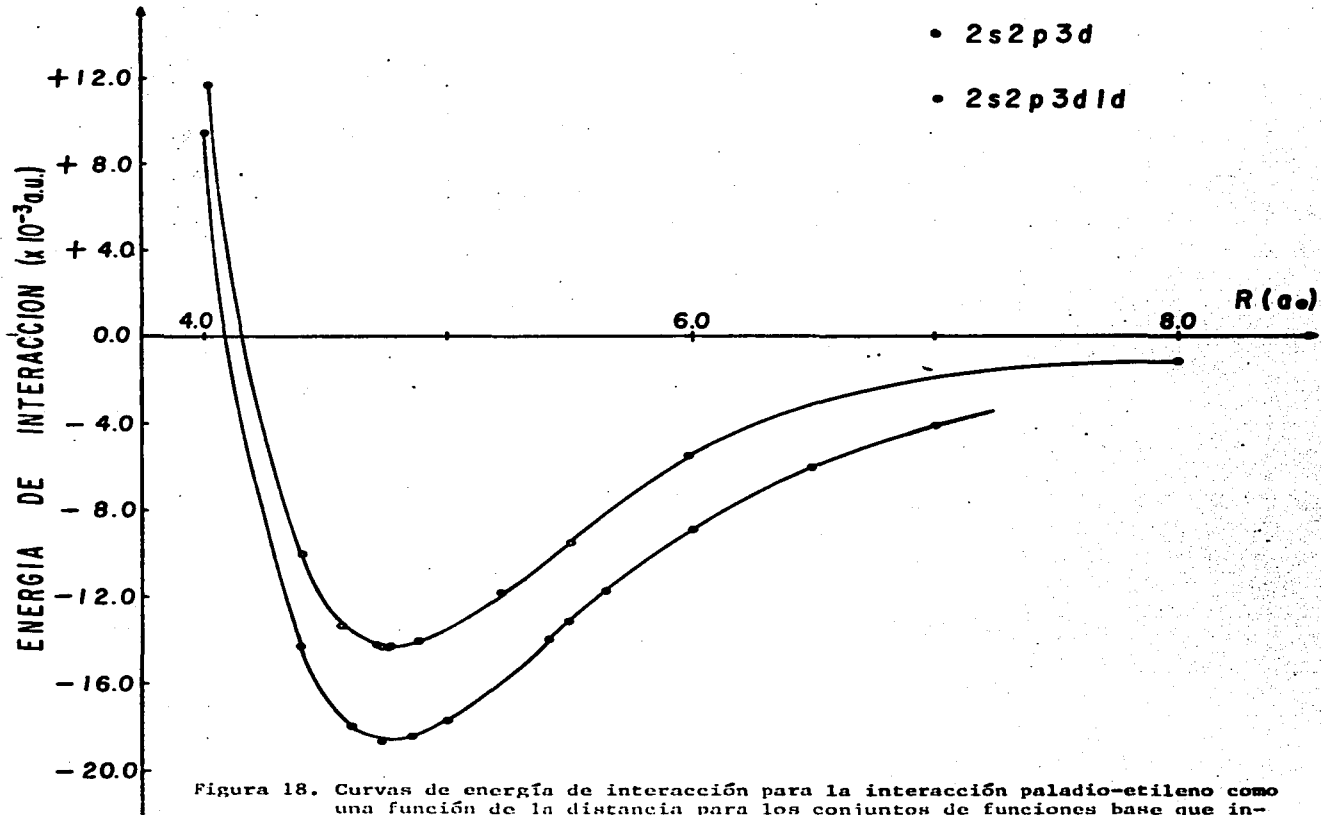


Figura 18. Curvas de energía de interacción para la interacción paladio-etileno como una función de la distancia para los conjuntos de funciones base que incluyen la función d de polarización difusa (•) y sin ella (°).

en la aproximación de pseudopotenciales, encontraron un potencial atractivo de aproximadamente 14 Kcal/mol a una distancia de 2.1 Å .

El resultado de 12 Kcal/mol para la interacción paladio-etileno resulta sorprendente, como en Pd-Pd discutido anteriormente, a la luz del comentario dado por Swope y Schaefer^{28a}, quienes han argumentado que la interacción entre una olefina y un átomo de metal de transición en un estado que refleje un estado de capa cerrada debería dar una repulsión dentro del esquema Hartree-Fock. Ellos, en efecto, muestran que la interacción de Mn-C₂H₂ en su estado base ⁶A₁ es repulsiva. Por otro lado, como hemos visto en el dímero Pd₂ (capítulo anterior), los errores de superposición o extensión de base⁷⁹ son considerables y su eliminación permite una apropiada descripción de la interacción Pd-Pd. Por ambos motivos se decidió hacer un análisis del efecto de superposición en este sistema.

Los resultados para la interacción Pd-C₂H₄, que excluyen los efectos de superposición, se dan en la figura 19. En esta figura se aprecia que la eliminación de tales efectos da como resultado la reducción de la energía de interacción, a una fracción de una Kcal/mol, a la distancia de equilibrio de 2.9Å. Aunque puede ser que estos resultados

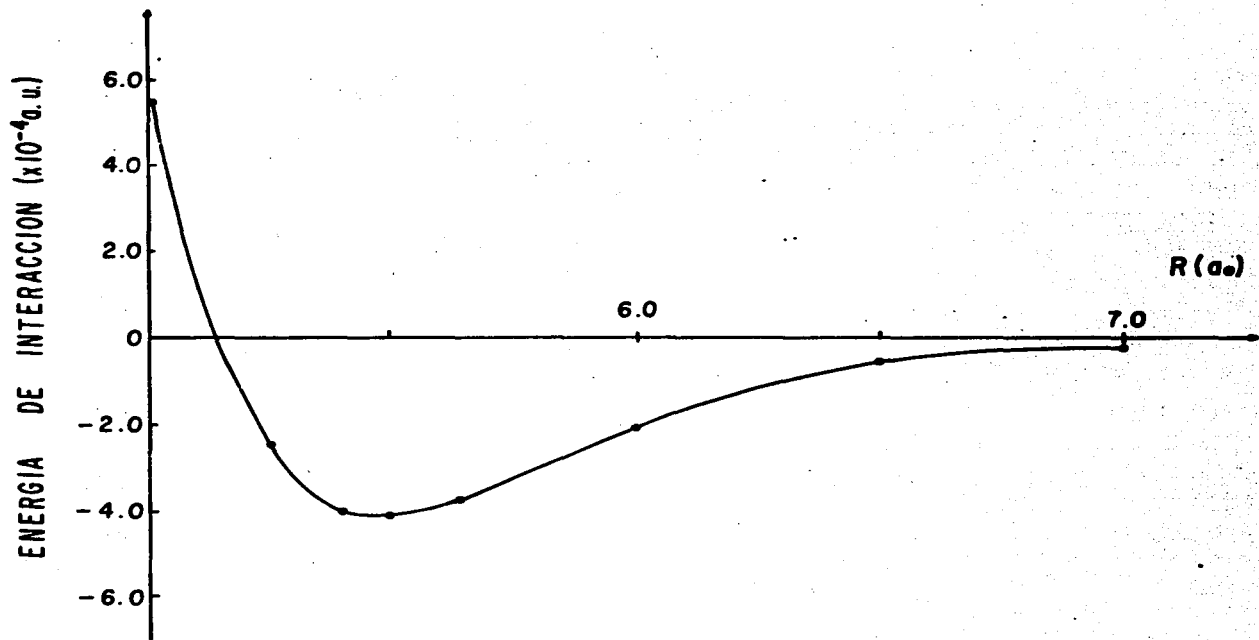


Figura 19. Curva de energía de interacción para el conjunto de funciones base que incluye la función d de polarización, corregida a través del método de orbitales fantasmas para eliminar los efectos de extensión de base.

esten subestimados, como se ha encontrado en otros sistemas¹⁷, ellos resultan estar en mejor acuerdo con los estudios SCF-HF para sistemas similares. Así, por ejemplo, -- como se ha señalado para el sistema Mn-C₂H₂, Swope y - - Schaefer^{28a} encontraron un efecto puramente repulsivo para el estado base y un estado ligeramente ligado para el primer estado excitado ⁸B₂, con una distancia de equilibrio de 2.7Å. Por otro lado, en un estudio SCF del complejo catalítico titanio-Aluminio⁷⁶ se reportó una débil interacción atractiva T_i-C₂H₄, con una distancia de equilibrio de 2.8Å .

Estos últimos resultados muestran que el potencial de interacción para el sistema Pd-C₂H₄ aquí obtenido es definitivamente, diferente al reportado por Goddard y colaboradores^{27b} para el sistema Ni-C₂H₄, obtenido por el método - GVB-CI bajo la aproximación de pseudopotenciales. Cabe señalar, sin embargo, que en otro estudio realizado por - - Upton y Goddard⁹⁰ sobre el mismo sistema N_i-C₂H₄ a un nivel HF, reportan una interacción atractiva sin dar su valor.

Para una comparación más completa con los resultados teóricos del sistema N_i-C₂H₄^{27b} se relajaron los parámetros internos del etileno en la presencia del paladio a la distancia de equilibrio. Primero se consideró el desplazamiento - simétrico de los átomos de hidrógeno desde el plano X-Y. El ángulo ⊕ es el ángulo entre este plano y los planos que - contienen los enlaces CH (⊕ está definido como positivo -

cuando los hidrógenos se aproximan al átomo de paladio). En la figura 20 se muestra la variación de la energía total del sistema con el ángulo Θ , para el caso en que se incluyen o excluyen las funciones d difusas. Para el primero no se observa un cambio apreciable en la energía total, mientras que en el segundo caso la configuración de energía mínima se logra para $-1 \leq \Theta < -2$; un resultado muy similar al obtenido para el sistema $N_1-C_2H_4$ en el cual la deformación es ligeramente mayor ($\Theta = -2^\circ$). Este resultado está en aparente concordancia con el hecho experimental de que las correspondientes frecuencia vibracionales para el etileno se ven menos afectadas en una interacción con el paladio que con el níquel^{27b,82}.

Manteniendo los valores óptimos de Θ ($\Theta = 0^\circ$ para el cálculo con funciones d difusa y $\Theta = -1^\circ$ sin tales funciones) se relajó la distancia r , de la separación carbón-carbón del etileno. Los resultados se muestran en la figura 21. De esta figura se ve que los valores óptimos en la energía total se alcanzan a las distancias de 1.40 y 1.415A para los cálculos con y sin funciones d difusa respectivamente. Estos resultados muestran que el efecto en el enlace carbón-carbón del etileno es mayor para el paladio que para el níquel^{27b} (para el cual $r = 1.36A$), como se verá en mayor detalle más adelante.

Con el propósito de lograr una mejor descripción del enlace $Pd-C_2H_4$, a continuación se analizarán los orbitales

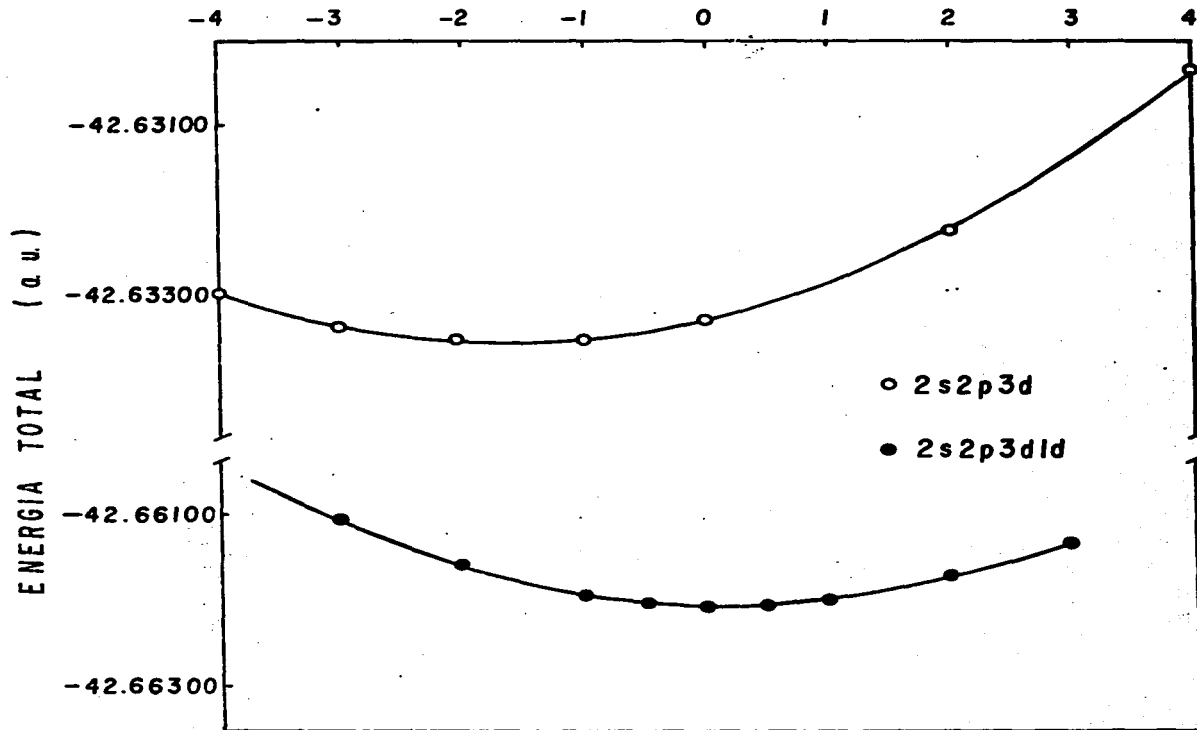
$\theta (^{\circ})$ 

Figura 20. Energía total del sistema paladio-etileno como una función del ángulo θ (ver texto) para los conjuntos de funciones base con y sin orbitales d de polarización.

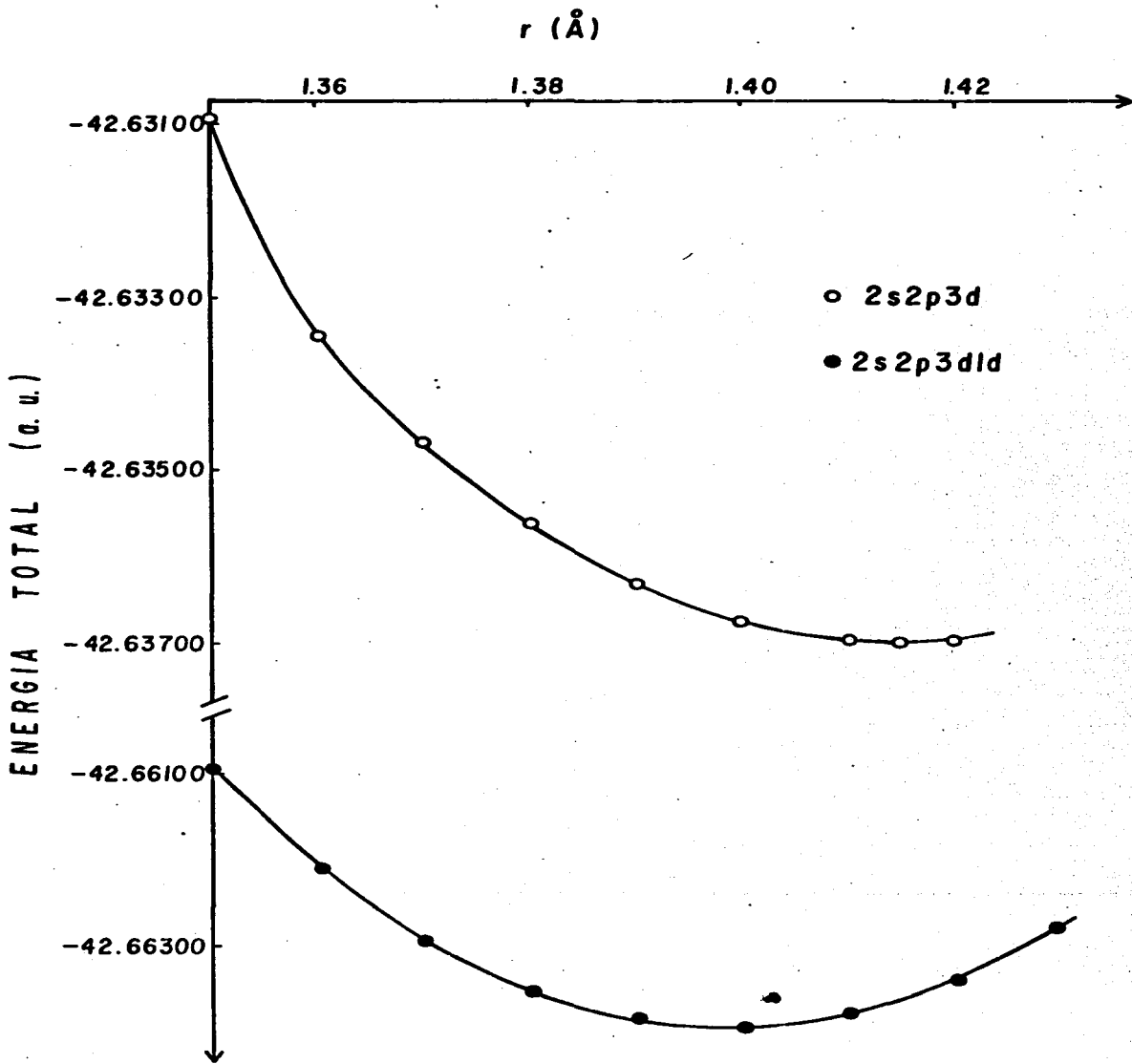


Figura 21. Energía total del sistema paladio-etileno como una función de la distancia r (c-c) para los dos conjuntos de funciones base .

moleculares del sistema. Las energías de los orbitales -- moleculares asociados a los electrones de valencia para el etileno, paladio y el sistema Pd-C₂H₄ se muestran en la figura 22. En este caso la diferencia entre los cálculos con y sin funciones d difusa es muy pequeña. Los orbitales 1b_{3u} y 1b_{2g} corresponden al llamado HOMO y LUMO, es decir a los orbitales π y π^* del etileno. Cuatro de los orbitales moleculares del sistema compuesto (Pd-C₂H₄) son de consideración. Estos son el 2a₁, 1a₂, 3a₁ y el 2b₁. En la tabla XX se muestran las contribuciones respectivas de los orbitales atómicos, en cada uno de ellos se muestran y se reportan los coeficientes correspondientes. Se puede decir que estos cuatro orbitales moleculares están asociados al enlace del paladio-etileno, aunque que con muy diferentes pesos relativos como lo muestra el -- análisis de traslape de orbitales. El orbital que más -- participa en el enlace es el 3a₁ mientras que el 2b₁, - 2a₁ y 1a₂ contribuye con un 34, 12 y 0.8% en relación al 3a₁, respectivamente. Con esto en mente resulta interesan te analizar la estructura de los orbitales moleculares - 2a₁ y 1a₂ como han sido identificadas en relación al enlace entre platino y etileno en estudios $X \alpha$ de -- complejos organometálicos^{86,87}.

De la tabla XX se ve que el orbital 2a₁ constituye un orbital de enlace de tipo σ , formado principalmente por el orbital σ del etileno y de contribuciones

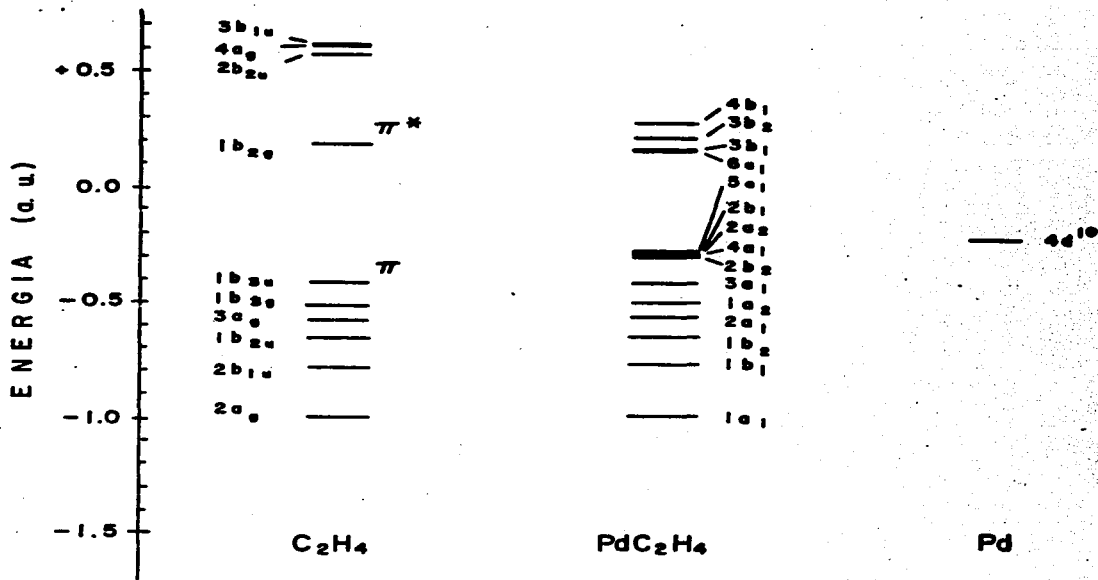


Figura 22. Energía de los orbitales moleculares para el átomo de paladio, la molécula de etileno y el sistema paladio-etileno.

marginales de los orbitales π del etileno y d_{z^2} , d_{x^2} , d_{y^2} y p_z del paladio. Para el orbital equivalente en el sistema $Pt-C_2H_4$, Norman⁸⁶ ha encontrado una muy importante contribución de este orbital al enlace del sistema. Hasta que punto este resultado es un caso particular para los complejos de platino o un artificio del método $X\alpha$ es algo que requiere una mayor investigación, en nuestro caso sólo se puede decir que la participación de los orbitales d del paladio en este orbital molecular es bastante pequeña. Por otro lado, el orbital $1a_2$ constituye un enlace del tipo σ entre el paladio y el etileno. Este orbital también ha sido observado en el enlace de $Pt-C_2H_4$ en un estudio por $X\alpha$ del anion de Zeise⁸⁷. Su muy pequeña contribución al enlace es evidente tanto en los resultados $X\alpha$ como en los presentes resultados.

La mayor contribución al enlace del sistema $Pd-C_2H_4$ proviene de los estados $3a_1$, y $2b_1$. El primero, como se ve de la tabla XX, constituye un enlace de tipo σ y está formado fundamentalmente por el orbital π del etileno y los orbitales d_{z^2} , d_{y^2} y d_{x^2} del paladio. Por otro lado, el orbital $2b_1$ es un orbital de enlace de tipo π y está formado principalmente por los orbitales π y d_{xz} del etileno y del paladio respectivamente.

Para mostrar en mayor detalle la naturaleza de la interacción entre el paladio y el etileno en la tabla XXI se muestra la población electrónica y los niveles de ener

TABLA XXI. Población electrónica y niveles de energía ϵ (en unidades atómicas) para los orbitales moleculares del PdC_2H_4 y los sistemas aislados Pd y C_2H_4 . Las poblaciones para los últimos están dados en parentesis mientras que para el sistema compuesto Pd_2H_4 aparece a la izquierda de estos.

Orbital	$\epsilon(\text{PdC}_2\text{H}_4)$				Pd		C		H		$\epsilon(\text{Pd}+\text{C}_2\text{H}_4)$
	s	p	d	Total	s	p	Total	s			
1a ₁	-1.0658	.014(-)	- (-)	.014(---)	.014(---)	.806(.77)	.086(.08)	.892(.85)	.076(.07)	-1.0584	
1b ₁	-0.8189	- (-)	- (-)	- (---)	- (---)	.432(.43)	.219(.22)	.651(.65)	.178(.18)	-0.8169	
1b ₂	-0.6702	- (-)	- (-)	- (---)	- (---)	- (---)	.671(.67)	.167(.67)	.167(.17)	-0.6693	
2a ₁	-0.6064	- (-)	.003(-)	.001(---)	.004(---)	.006(.01)	.761(.76)	.767(.77)	.115(.12)	-0.6064	
1a ₂	-0.5357	- (-)	- (-)	.001(---)	.001(---)	- (---)	.515(.52)	.515(.52)	.243(.24)	-0.5356	
3a ₁	-0.4287	.025(-)	.011(-)	.137(---)	.173(---)	- (---)	.917(1.0)	.917(1.0)	- (---)	-0.4219	
2b ₂	-0.3361	- (-)	- (-)	1.999(2.0)	1.999(2.0)	- (---)	- (---)	- (---)	- (---)	-0.3450	
4a ₁	-0.3359	- (-)	- (-)	1.980(2.0)	1.980(2.0)	- (---)	- (---)	- (---)	- (---)	-0.3450	
2a ₂	-0.3358	- (-)	- (-)	1.999(2.0)	1.999(2.0)	- (---)	- (---)	- (---)	- (---)	-0.3450	
2b ₁	-0.3353	- (-)	- (-)	1.989(2.0)	1.989(2.0)	- (---)	.005(---)	.005(---)	- (---)	-0.3450	
5a ₁	-0.3300	.008(-)	.009(-)	1.824(2.0)	1.841(2.0)	- (---)	.065(---)	.065(---)	- (---)	-0.3450	

gía para cada uno de los orbitales moleculares de la molécula PdC_2H_4 , y sus componentes aislados Pd y C_2H_4 . La conservación de la identidad de los niveles de energía al pasar de las componentes aisladas Pd y C_2H_4 al sistema compuesto PdC_2H_4 es muy notable. Esto se debe, en cierta manera, a la débil interacción entre el paladio y el etileno a la distancia de equilibrio. Además, está en acuerdo con las observaciones experimentales que reportan la identificación del etileno como una subunidad bien definida en la molécula PdC_2H_4 ⁸² y en complejos⁸⁸.

Por otro lado, en la misma tabla XXI se observan efectos de donación de carga del orbital π del etileno a los orbitales d del paladio. Esto se puede ver en el estado $3a_1$, el cual, como se mencionó anteriormente, está relacionado al enlace de tipo σ del sistema metal-olefina. -- Además se observa un pequeño efecto de retrodonación en el orbital $2b_1$, que proviene del orbital d_{xz} del paladio al orbital vacío π^* antienlazante del etileno. Este orbital $2b_1$ constituye el enlace π del sistema paladio-etileno y, como ha sido señalado por Rössh y colaboradores⁸⁷ para el $\text{Pt-C}_2\text{H}_4$, difícilmente puede contribuir a una doble ligadura puesto que su magnitud es sólo una fracción de la contribución σ (25% en los cálculos $\times \infty$ para el $\text{Pt-C}_2\text{H}_4$, y 34% en nuestros cálculos para el $\text{Pd-C}_2\text{H}_4$).

La tabla XXII muestra la población electrónica en cada átomo (gross population) para las moléculas PdC_2H_4 y --

TABLA XXII. Población electrónica para el sistema compuesto - PdC_2H_4 y los sistemas aislados Pd y C_2H_4 .

Sistema	Atómo	Población electrónica
PdC_2H_4	Pd	9.914
	C	4.487
	H	0.7789
Pd	Pd	10.0000
C_2H_4	C	4.4526
	H	0.7737

C_2H_4 , y el átomo de paladio. Este análisis de población electrónica muestra una pequeña transferencia de carga ($\sim 0.1e$) del paladio a los carbonos del etileno principalmente. Como resultado es de esperar que el paladio se comporte como una partícula positiva y puesto que los hidrógenos retienen su carga positiva, ello conduzca a un efecto repulsivo entre el metal y los átomos de hidrógeno; este hecho puede estar relacionado al movimiento ya discutido de los hidrógenos fuera del plano original de la molécula de etileno.

C. Discusión.

Es interesante comparar los resultados que se han analizado aquí, con aquellos experimentales de Ozin y colaboradores^{27b} para el sistema Pd-C₂H₄ aislado matricialmente -- (capítulo II). Sus estudios por espectroscopía infrarroja y ultra-violeta muestran una débil interacción entre el paladio y el etileno, posiblemente análogamente a lo descrito aquí. Los modos vibracionales ν (C-C) y δ (CH₂) que -- han reportado⁸² para el etileno tienen un corrimiento de $\Delta\nu = 110\text{cm}^{-1}$ y 20cm^{-1} respectivamente, producidos por la interacción con el paladio. El corrimiento al rojo del modo vibracional δ (CH₂) es pequeño y puede relacionarse con el ligero desplazamiento de los átomos de hidrógeno -- fuera del plano original de la molécula de etileno; el corrimiento del modo ν (C-C), considerablemente mayor que el anterior, puede relacionarse a la relajación de la distancia carbón-carbón debida a la acción del átomo de paladio. Por otro lado, de los resultados ultravioleta ellos concluyen que hay una transferencia de carga del paladio -- a la olefina, resultado que se ha observado en el presente trabajo del análisis de población (tabla XXII), en donde -- se ve una donación de carga de aproximadamente un décimo -- de carga electrónica del paladio al etileno.

De los resultados que se han obtenido (tablas XX y -

y XXI), es evidente que la interacción paladio-etileno - sigue la descripción del modelo "clásico" de Dewar-Chatt-Duncanson (DCD)⁸⁹ para la interacción de metales de transición con olefinas. En este modelo se supone la existencia de donación y retrodonación de carga, desde los orbitales π y π^* de la olefina a los orbitales d del metal, para formar enlaces del tipo σ y π respectivamente.

Entre los estudios que se han mencionado como sistemas M-olefina con M=Ni, Pd, Mn, Ti y Pt sólo aquel para el sistema Ni-C₂H₄^{27b}, sostiene que el enlace metal-olefina predicho por los cálculos no corresponde al modelo DCD. Sin embargo esos mismos resultados Ni-C₂H₄ han sido analizados en otro artículo⁹⁰ en el cual, Upton y Goddard describen un débil efecto de retrodonación del tipo propuesto por el modelo DCD. En términos generales se puede decir por lo tanto que los efectos DCD son cualitativamente apropiados para la descripción de la interacción metal de transición-olefina, aún cuando en un análisis cuantitativo pueden resultar tan pequeños que difícilmente apoyan la imagen de una doble ligadura en el enlace metal-olefina.

Los estudios teóricos sobre la interacción de una olefina con un metal de transición pueden separarse en dos grupos: en aquellos que involucran complejos de metales de transición^{85,87} y los denominados sistemas aislados

tales como el $\text{Ni-C}_2\text{H}_4^{27b}$ o el $\text{Mn-C}_2\text{H}_2^{28a}$. Todos estos estudios coinciden en que la magnitud de la interacción metal-olefina está determinada no sólo por la estructura electrónica del átomo metálico sino también por el resto de los ligandos de un complejo^{76,84}, o también por otros átomos metálicos de un cúmulo^{26b, 28a}.

Para los sistemas aislados como el $\text{Ni-C}_2\text{H}_4^{27b}$, $\text{Mn-C}_2\text{H}_2^{28a}$ y el $\text{Pd-C}_2\text{H}_4$ analizado aquí, la interacción debe estar determinada fundamentalmente por la estructura electrónica del átomo metálico. En este sentido resulta interesante comparar los valores esperados de los radios $\langle r \rangle$ de los orbitales electrónicos más externos de los metales de transición. La tabla XXIII muestra estos valores para los átomos de, Ti, Mn, Ni, Pd y Pt. En base a los valores reportados en esta tabla, se puede suponer que los estados 4s doblemente ocupados del Mn, Ni y Ti participarán más en la interacción con la olefina que los estados 3d. Como Swope y Schaefer han señalado^{28a} para el estado base del sistema $\text{Mn-C}_2\text{H}_2$, esto implicaría una repulsión del tipo capa cerrada-capa cerrada en el límite de Hartree-Fock restringido. Esto también puede suceder para el níquel en donde Goddard y colaboradores^{27b} sugieren que el grado de despoblación del estado 4S del níquel, permitido por la interacción de configuraciones, capacita la formación del enlace metal olefina. En consecuencia la participación de los orbitales d en esta interacción debe ser pequeña. Esto

TABLA XXIII. Números de ocupación y valores de expectación de los radios de los orbitales (en unidades atómos) para los estados base de átomos de metales de -- transición, tomados de la referencia 91.

Elemento	Capa	Número de Ocupación	r
Titanio	3s (1/2)	2	0.9877
	3p (1/2)	2	1.0487
	3p (3/2)	4	1.0566
	3d (3/2)	2	1.4022
	4s (1/2)	2	3.5073
Manganeso	3s (1/2)	2	0.8392
	3p (1/2)	2	0.8781
	3p (3/2)	4	0.8869
	3d (5/2)	1	1.1145
	3d (3/2)	4	1.1093
4s (1/2)	2	3.0851	
Niquel	3s (1/2)	2	0.7312
	3p (1/2)	2	0.7576
	3p (3/2)	4	0.7674
	3d (3/2)	4	0.9320
	3d (5/2)	4	0.9381
4s (1/2)	2	2.7909	
Paladio	4s (1/2)	2	0.9343
	4p (1/2)	2	1.0039
	4p (3/2)	4	1.0353
	4d (3/2)	4	1.4696
	4d (5/2)	6	1.5011
Platino	5s (1/2)	2	0.9407
	4f (5/2)	6	0.4998
	4f (7/2)	8	0.5067
	5p (1/2)	2	1.0168
	5p (3/2)	4	1.1145
	5d (3/2)	4	1.5547
	5d (5/2)	5	1.6317
6s (1/2)	1	2.9181	

también se refleja para el estado base del titanio en donde ha sido reportada⁸⁵ la ausencia del enlace π entre los orbitales d del titanio y el orbital π^* del etileno en el complejo inicial $\text{TiCl}_4 \text{ Al} (\text{CH}_3)_3^- \text{ C}_2\text{H}_2$.

El paladio muestra una estructura electrónica bastante diferente a la de los átomos de metales de transición - arriba señalados, como puede verse en la tabla XXIII. La subcapa 4d externa (casi degenerada en energía con la 5s vacía) permite una interacción más directa entre estos orbitales d y los orbitales π y π^* del etileno. Tal situación puede también corresponder parcialmente al platino con un estado 6s semi-lleño.

En conclusión, se puede decir que el sistema paladio-etileno sigue la descripción de Dewar-Chatt-Duncanson, para la interacción de una olefina con un metal de transición⁸⁹ con una débil energía de interacción y pequeños cambios en la estructura del etileno, resultados que están de acuerdo con la evidencia experimental para este sistema.

La comparación con los estudios teóricos sobre $\text{Ni}-\text{C}_2\text{H}_4$ por el método GVB-CI⁹⁰, y los cálculos ab-initio SCF sobre $\text{Mn}-\text{C}_2\text{H}_2$ ^{28a}, muestran que en el primero la energía de interacción es mucho menor para el paladio y en el segundo resultan estar en un acuerdo razonable. A este respecto Upton y Goddard^{27b} sostienen que los estudios con

una figuración, como los del presente estudio, subestiman las energías, mientras que Swope y Schaefer^{28a} consideran que las limitaciones implícitas en el método de pseudopotenciales pueden conducir a una sobre estimación de la misma. Con base en el presente estudio no puede decirse cual de los dos posturas conduce a mejores resultados y, por lo tanto, sólo se puede expresar el deseo de que se realicen más estudios a diferentes niveles de aproximación e incluyendo diferentes átomos de metales de transición.

VII.- CONCLUSIONES

Se han revisado algunas de las limitaciones del modelo del cúmulo metálico que se ha empleado para la interpretación de los procesos de quimisorción que ocurren en superficies metálicas. También se ha mostrado que la producción de cúmulos metálicos con un número deseado de ligandos, por los métodos de Aislamiento Matricial, ofrece la oportunidad de analizar experimentalmente la interacción cúmulo-adsorbato y de compararla con los modelos teóricos diseñados para describirla. Ejemplo de esto, y como un caso extremo, se ha analizado teóricamente en esta tesis el sistema Pd-C₂H₄ producido experimentalmente por esta técnica

De los métodos de la química cuántica que han sido empleados en la descripción de las propiedades de los cúmulos de átomos metálicos y su interacción con átomos y moléculas, los métodos SCF-LCAO-RHF y UHF han mostrado ser de gran utilidad en la determinación de varias de estas propiedades como, por ejemplo, la naturaleza del sitio de adsorción, los cambios en la distribución de carga y la energía de interacción cúmulo-adsorbato.

La posibilidad de extender este tipo de análisis

sis a metales de transición ha sido contemplado por la aplicación de métodos que no son semi-empíricos, como el método de pseudo potenciales.

Por otro lado, se ha mostrado que la capacidad de adsorción de la superficie de berilio (0001), -- puede estar relacionada con la energía de interacción del adsorbato con un cúmulo finito de berilio, cuando éste último esté saturado de no-aditividad. Esto ha sido provado para la adsorción de hidrógeno atómico y molecular. También se ha señalado que la capacidad de adsorción de la superficie (100) del litio es, probablemente, dependiente de la presencia de grupos de átomos insaturados de no-aditividad sobre esta superficie, lo cual resulta estar en acuerdo con la energía de enlace reportada para los sistemas Li-O. Estos resultados son compatibles con los hechos experimentales, que muestran la posibilidad de que las irregularidades en la superficie, sean las promotoras de la quimisorción y catálisis.

En base a estos resultados se puede pensar que el análisis de varios cuerpos puede constituir una técnica para la selección de las estructuras de pequeños cúmulos metálicos, que corresponden a aquellos grupos de átomos en una superficie que actúan como centros activos. Con estos clusters, así determinados,

se puede esperar una verdadera representación, a través de estos, de los procesos de quimisorción en superficies metálicas.

Por último, la convergencia del desarrollo en contribuciones de varios cuerpos a la energía de interacción de los cúmulos (ecuación 5, capítulo V) estudiados resulta ser lenta en el caso del litio, como ocurre en el berilio. Por otro lado, la razón de la energía no-aditiva a la aditiva resulta ser menor en los cúmulos de paladio y litio que para los cúmulos de berilio. Este hecho refleja una mayor importancia de los efectos no aditivos en el comportamiento de los cúmulos de berilio que en el caso del paladio o del litio.

REFERENCIAS.

1. A. Clark, "The Chemisorptive Bond" (Academic Press, New York 1974).
2. C.W. Bauschlicher, P.S. Bagus y H.E. Scheafer IBM J. Res. Develop., 22, 213 (1978).
3. K. Hermann y P. Bagus, Phys. Rev. B, 17, 4082 (1978).
4.
 - a) H.F. Shaefer III, Acc. Chem. Res., 10, 287 (1977).
 - b) E.L. Muettterties, T.N. Rhodin, E. Band, C.F. Brucker, y W.R. Pretzer, Chem. Rev., 72, 91 (1979).
 - c) G.A. Ozin, Acc. Chem. Res., 10, 21 (1977).
 - d) M. Moskovits, Acc. Chem. Res., 12, 229 (1979).
 - e) T. Rhodin y G. Ertl, "Nature of the Surface Chemical Bond" (North Holland Press, Amsterdam 1979).
5. E. L. Muettterties, Science, 196 (4292), 839 (1977).
6. R. Ugo, Catal. Rev. 11, 225 (1975).
7. J.T. Yates, Chem. Eng. News. 52, 19 (1974).
8. P. Chini, G. Longoni, y V.G. Albano, Adv. Organomet. Chem., 14, 285 (1976).
9.
 - a) C.V. Pittman y R.C. Ryan, Chemtche, 8, 170 (1978).
 - b) M.G. Thomas, W.R. Pretzer, B.F. Beier, F.J. Hirsekorn, y E.L. Muettterties, J. Am. Chem. Soc., 99, 743 (1977).
 - c) M.G. Thomas, B.F. Beier y E.L. Muettterties, J. Am. - Chem. Soc., 98, 1296 (1976).

d) G.C. Demitras y E.L. Muettterties, J. Am. Chem. Soc.,
99, 2796 (1977).

10. E.L. Muettterties, Bull. Soc. Chim. Belg. 84, 959 (1975).
11. V.W. Day, S.S. Abdel-Meguid, S. Dabestani, M.G. Thomas, W. R. Pretzer y E.L. Muettterties, J. Am. Chem. Soc. 98, 8289 (1976).
12. V.G. Albano, A. Ceriotto, P. Chini, G. Ciani, S. Martinego, y W.M. Anker, J. Chem. Soc. Chem. Commun, 859 (1975).
13. S. Martinego, G. Ciani, A. Sironi, y P. Chini, 175th National Meeting of the American Chemical Society, Anaheim, Calif. marzo 13-17, 1978, No. INOR-073.
14. C.W. Bauschlicher, "A Model Study in Chemisorption: Atomic Hydrogen on Beryllium Clusters", Ph. D., Tesis, Universidad de California, Berkeley, 1976.
15. G.A. Ozin, Cat. Rev., 16, 191 (1977).
16. M. Moskovits y J.E. Hulse, J. Phys. Chem., 81, 2004 (1977).
17. E. Band y E.L. Muettterties, Chem. Rev., 78, 639 (1978).
18. R.P. Eischens y W.A. Pliskin, Adv. Catal., 10, 1 (1958).
19. M. Moskovits y J.E. Hulse, Surf. Sci., 78, 397 (1978).
20. H. Metiu y W.E. Palke, J. Chem. Phys, 69, 2574 (1978).
21. G.S. Painter, Phys. Rev. B, 17, 662 (1978).

22. a) K.J. Klabunde, *Acc. Chem. Res.*, **8**, 393 (1975).
b) K.J. Klabunde, S.C. Davis, H. Hattori y Y. Tanaka, *J. Catal.*, **54**, 254 (1978).
c) K.J. Klabunde, D. Ralston, R. Zoellner, H. Hattori y Y. Tanaka, *J. Catal.*, **55**, 213 (1978).
23. a) A.M. Bass y H.P. Broida, "The Formation and Trapping of Free Radicals" (Academic Press, New York, 1960).
b) B. Meyer, "Low Temperature Spectroscopy" (American Esvier Publishing, New York 1971).
c) M. Moskovitz y G.A. Ozin, "Cryochemistry" (Wiley, New York 1976).
d) H.E. Hallam, "Vibrational Spectroscopy of Trapped Specics" (John Wiley & Sons, 1973).
24. J. García - Prieto, "Transiciones Electrónicas de Especies Atómicas Aisladas en Matrices de Gases Raros Solidificados", trabajo presentado como parte de los requisitos para la obtención del grado de M. en C., UNAM, 1978.
25. a) W. Weltner, *Ber. Bunsenges Phys. Chem.*, **82**, 80 (1978).
b) D.E. Milligan y M.E. Jacox en "Spectroscopy" Vol. 3, Serie de Fisico-Químico, MTP International Review of Science (1972).
c) G.A. Ozin en "American Chemical Society Metal cluster Symposium, Anaheim, C.A., marzo (1978).
26. a) M. Moskovits y J.E. Hulse, *J. Chem. Soc., Faraday Transactions II*, **73**, 471 (1977).

- b) G.A. Ozin y H. Huber, Inor. Chem., 17, 155 (1978).
- c) G.A. Ozin, Coord. Chem.Rev., 28, 117 (1979).
27. a) W.A. Goddard III, S.P. Walch, A.K. Rappé, T.H. Upton, y C.F. Melius, J. Vac. Sci. Technol, 14, 416 (1977).
- b) G.A. Ozin, W.J. Power, T.H. Upton and W.A. Goddard III, J. Am. Chem. Soc., 100, 450 (1978).
- c) C.F. Melius, J.W. Moskowitz, A.P. Mortola y M.B. Baillie y M.A. Ratner, Surf. Sci. 59, 279 (1976).
28. a) W.C. Swope y H.F. Schaefer III, Molec. Phys. 34, 1037 (1977).
- b) W.C. Swope y H.F. Schaefer III, J. Am. Chem. Soc., 98, 7962 (1976).
- c) R.P. Messmer en "The Physical Basis for Heterogeneous Catalysis", ed. por E. Drauglis y R.I. Jaffee (Plenum Press, New York 1975).
- d) O. Novaro y J. García - Prieto, por publicarse.
29. T.B. Grimley, J. Vac. Sci. Tech., 8, 31 (1971).
30. a) T.B. Grimley y C. Pisani, J. Phys. C7, 2831 (1974).
- b) T.B. Grimley y E.E. Mola, J. Phys. C9, 3437 (1976).
- c) A. Van Der Avord. H.E. Graaf y R. Berns, Chem. Phys. Let, 48, 407 (1977).
31. H.F. Schaefer, "The Electronic Structure of Atoms and Molecules: A Survey of Rigorous Quantum Mechanical Results". (Addison - Wesley Publishing Co., Inc., Reading, MA, 1972).

32. H.F. Schaefer editor "Methods of Electronic Structure Theory" (Plenum Press, New York and London 1977).
33. a) A.J. Bennett, B. McCarroll y R.P. Messmer, Phys. Rev. B3, 1397 (1971).
b) A.J. Bennett, B. McCarroll y R.P. Messmer, Surf. Sci., 24, 191 (1971).
34. R.P. Messmer, S.K. Knudson, K.H. Johnson, J.B. Diamond y C.Y. Yang, Phys. Rev. B, 13, 1396 (1976)
35. a) A.B. Anderson, J. Chem. Phys., 64, 4046 (1976).
b) A.B. Anderson y R. Hoffmann, J. Chem. Phys., 61, 4545 (1974).
c) H. ITOH, J. Phys., 38, C2-23 (1977).
d) R.O. Jones, P.J. Jennings y G.S. Painter, Surf. Sci., 53, 409 (1975).
36. I.N. Levine "Quantum Mechanics and Molecular Electronic Structure", Quantum Chemistry Vol. I (Allyn and Bacon, Boston 1970).
37. R.F. Marshall, R.J. Blint, A.B. Kunz, Phys. Rev. B, 13, 3333 (1976).
38. a) C.C.J. Roothaan, Rev. Mod. Phys. 23, 69 (1951).
b) C.C.J. Roothaan, Rev. Mod. Phys. 32, 179 (1960).
c) M. Hehenberger, TH449, Q.T.P. Williamson Hall, U. de Florida, Gainesville, Flo. 32611, E.U. (1977). Implementado en la B6500 de la UNAM por G. del Conde y P. Velazco.

39. P.O. Lowdin y B. Pullman editores "Molecular Orbitals in Chemistry, Physics, and Biology" (Academic Press, New York, London 1964).
40. F.L. Pilar "Elementary Quantum Chemistry" (Mc Graw-Hill 1968), pag. 368.
41. G. Berthier, en ref. 39.
42. G. del Conde, J. García - Prieto y O. Novaro, trabajo presentado en el XIV Congreso Mexicano de Química Pura y Aplicada, Monterrey N.L. (1979).
43. J. Almlöf, Proc. Seminar Comp. Problems, Quantum Chem. 2nd. Strasbourg, France 1972, pag. 14. Implementado en la B6500 de la UNAM por G. Hojer, F. Martin - Polo, M. Costas y G. del Conde.
44. S. Huzinaga, J. Chem. Phys, 42, 1293 (1965).
45. H.H. Hulburt y J.O. Hirschfelder, J. Chem. Phys. 35, 1901 (1961).
46. P.W. Atkins "Molecular Quantum Mechanics" (Clarendon Press, Oxford 1970), parte III.
47. C.G. Das y A.C. Wahl, J. Chem. Phys., 44, 87 (1966).
48. D.J.M. Fassaert, H. Verbeek y A. van der Avoird, Surf. Sci., 29, 501 (1972).
49. P.O. Löwdin en "Quantum Theory of Atoms, Molecules and Solid State" (Academic Press, N. Y. 1966).

50. Ref. 40, pag. 695.
51. Ref. 40, pag. 369.
52. a) R.C. Baetzold, J. Chem. Phys., 55, 4363 (1971).
b) G. Blyholder, Surf. Sci., 42, 249 (1974).
53. Programa escrito por G. del Conde y J. García - Prieto
Facultad de Química UNAM (1979).
54. A.T. Amos y G.G. Hall, Proc. Roy. Soc. (London), A263, 483
(1961).
55. G. del Conde, J. García - Prieto y O. Novaro, aceptado para
su publicación en Phys. Rev. B.
56. J.M. Ziman, Solid St. Phys., 26, 1 (1971).
57. M. Horn y J.N. Murrell, J. Chem. Soc., Faraday Trans. II,
70, 769 (1974).
58. Ph. Durand y J.C. Barthelat, Theor. Chim. Acta (Berl.) 38,
283 (1975).
59. a) J.C. Barthelat, Ph. Durand y A. Serafini, Mol. Phys.
33, 159 (1977).
b) A. Serafini J.C. Barthelat y Ph. Durand, Mol. Phys.
36, 1341 (1978).
c) Ch. Teichteil, J.P. Malrieu y J.C. Barthelat, Mol. Phys.,
33, 181 (1977).

60. J.P. Daudey, O. Novaro y M. Berrondo, Chem. Phys. Let. 62, 26 (1979).
61. a) C.W. Bauschlicher, D.H. Liskow, C.F. Bender y H.F. Schaefer, J. Chem. Phys., 62, 4815 (1975).
b) C.W. Bauschlicher, C.F. Bender y H.F. Schaefer, Chem. Phys., 15, 227 (1976).
c) C.W. Bauschlicher, P.S. Bagus y H.F. Schaefer, IBM J. Res. Develop. 22, 213 (1978).
62. J.P. Daudey, O. Novaro, W. Kołos y M. Berrondo, J. Chem. Phys., 71, 15 Nov. (1979).
63. J. García - Prieto y O. Novaro, J. Chem. Phys. 71, 3137 (1979).
64. L.V. Azároff "Elements of X-Ray Crystallography" (McGraw-Hill, Inc. 1968).
65. J. T. Hurd y R.O. Adams, J. Vac. Sci. Technol. 5, 183 (1968).
66. P.S. Bagus, C.M. Moser, P. Goethals y G. Verhaegen, J. Chem. Phys., 58, 1886 (1973).
67. M. Yoshimine, J. Chem. Phys., 57, 1108 (1972).
68. R.W.G. Wyckoff, "Crystal Structures", 2nd ed. (Interscience, New York 1964), Vol. II.
69. G. Ertl, en "The Nature of the Surface Chemical Bond" editado por G. Ertl y T.N. Rhodin (Nort-Holland, Amsterdam 1979).

70. a) O. Novaro y W. Kołos, J. Chem. Phys. 67, 5066 (1977).
b) W. Kołos, F. Nieves, y O. Novaro, Chem. Phys. Lett. 41, 431 (1976).
c) L.W. Bruch, O. Novaro y A. Flores, J. Chem. Phys., 67, 2371 (1977).
71. J.N. Murrell, Chem Phys. Let., 55, 1 (1978).
72. J.W. Kress, J.J. Carberry y G.C. Kuczinsky, Mol. Phys., 36, 717 (1979).
73. Estudios por interacción de configuraciones (CI) para Li_n^- O están siendo planeados en colaboración con P.S. Bagus.
74. P.S. Bagus, G. del Conde y D.W. Davis, Farady, Discuss., 62, 321 (1977).
75. J. García - Prieto y O. Novaro, trabajo presentado en el Tercer Congreso Internacional de Química Cuántica en Kyoto Japon (1979).
76. O. Novaro, E. Blaisten-Barojas, E. Clementi, G. Giunchi y M. E. Ruiz, J. Chem Phys., 68, 2337 (1978).
77. H. Upton y W.A. Goddard III, J. Am. Chem. Soc., 100, 5659 (1978).
78. a) Ozin, W.J. Power, T.H. Upton y W.A. Goddard III, J. Am. Chem. Soc. 100, 4750 (1978).
b) H. Basch, M.D. Newton y J.W. Moskowitz, J. Chem. Phys., 68, 4159 (1978).

79. a) W. Kołos, Theoret. Chim. Acta, 51, 219 (1979).
b) N.S. Ostlund y D.L. Merrifield, Chem. Phys. Lett., 39, 612 (1976).
c) S.F. Boys y F. Bernardi, Mol. Phys., 19, 553 (1970).
80. Powder Diffraction File 5-681, 1971, publicado por Joint Comitee on Powder Diffraction Standards.
81. J. García - Prieto y O. Novaro, enviado para su publicación al Molec. Phys.
82. H. Huber, G.A. Ozin y J.W. Power, Inorg. Chem. 16, 779 (1977).
83. B. Ross, C. Salez, A. Veillard y E. Clementi, IBM Res. J. 518 (1968). J. C. Barthelat y J.P. Doudey, manual PSATOM, UNAM (1978).
84. a) M. Dupuis, J. Rys y H.F. King, J. Chem Phys. 65, III (1976).
b) J.P. Daudey, enviado a Quantum Chemistry Program Exchange.
85. G. Guiunchi, E. Clementi, M.E. Ruiz y O. Novaro, Chem. Phys. Lett., 49, 8 (1977).
86. J.G. Norman, Inorg. Chem. 16, 1328 (1977).
87. N. Rösch, R.P. Messmer y K.H. Johnson, J. Am. Chem. Soc., 96, 3855 (1974).

88. F.R. Hartly, Chem. Rev. 69, 799 (1969).
89. a) M.J.S. Dewar, Bull. Soc. Chim. Fr., (18, 79 (1951).
b) J. Chatt y L.A. Duncanson, J. Chem. Soc., p 2939.
(1953).
90. T.H. Upton, W.A. Goddard, J. Am. Chem. Soc., 100, 321 (1978).
91. C.C. Lu, T.A. Carlson, F.B. Malih, T.C. Tucker y C.W. Nestor,
Atomic Data, 3, 1 (1971).