



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

ESTRUCTURA ELECTRONICA DE Ni₉-H
DURANTE EL PROCESO DE LA QUIMISORCION:
EL CASO "ATOP"



SECRETARIA DE EDUCACION PUBLICA
FACULTAD DE QUIMICA

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

Q U I M I C O

P R E S E N T A :

MARIA DE LOS ANGELES CUAN HERNANDEZ

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

MEXICO, D. F.

1989



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

Introducción	Ag
	1
CAPITULO I. Factores Catalíticos	2
I.1 Generalidades	3
I.2 Fisiorción y Quimisorción	4
CAPITULO II.	
ANTECEDENTES	8
II.1 Estructura electrónica de Ni_0	11
II.2 Estructura electrónica de Ni_0-H	17
II.3 Energía de Quimisorción	21
II.4 Analisis del enlace químico en la quimi- sorción adsorbato (H) - sustrato (Ni_0)	25
Conclusiones	36
Referencias	39

INTRODUCCION

La importancia económica que tienen los procesos catalíticos ha sido el motor que ha impulsado en los últimos años el desarrollo de una serie de técnicas experimentales así como métodos teóricos, que hacen posible el estudio de las características de los cúmulos y superficies magnéticas de metales de transición: sistemas catalizadores por excelencia.

Experimentalmente el desarrollo de técnicas espectroscópicas como la dispersión de electrones de baja energía (LEED), pérdida de energía de electrones (EELS), difracción de Helio, etc., nos permitió caracterizar el estado magnético de diferentes superficies metálicas; por otra parte con el empleo de la espectroscopia de masas a altas temperaturas, combinada con técnicas de aislamiento molecular, se ha determinado el tamaño del cúmulo que muestra una mayor actividad catalítica respecto a la disociación de especies moleculares como el hidrógeno o el nitrógeno. Sin embargo, poco se conoce acerca de la geometría del cúmulo o los mecanismos de disociación en términos de la estructura electrónica.

Como consecuencia de lo anterior, se han empezado a estudiar con herramientas teóricas de la mecánica cuántica tanto superficies como cúmulos de metales de transición y la interacción de estos con diferentes adsorbatos.

El objetivo fundamental de este trabajo consiste en calcular la estructura electrónica del cúmulo de átomos de níquel con un átomo de hidrógeno empleando el método Celular de Dispersión Múltiple en la aproximación "σβ" para los efectos de intercambio-correlación. Los resultados obtenidos de la energía total, energías orbitales y distribución de carga para el sistema Ni-H, harán posible un análisis de los principales cambios que ocurren en la estructura electrónica durante las etapas primarias de quimisorción. La idea central en esta ocasión es estudiar la génesis y naturaleza del enlace químico superficie-adsorbato.

Adicionalmente se determinara la energía de enlace, longitudes de enlace y posibles estados de transición de carga, con relación a los procesos catalíticos.

La primera parte de este trabajo contiene una descripción de los aspectos fenomenológicos de la quimisorción, ahí mismo se discute sobre el fenómeno catalítico, se habla acerca de la magnetización superficial. El problema que nos concierne se aborda en la segunda parte, donde se reportan algunos resultados, obtenidos previamente, de la estructura electrónica del cúmulo de átomos de níquel y la forma en que este cúmulo se hace interaccionar con un átomo de hidrógeno, en la coordenada de reacción "atop", esta coordenada la modelamos colocando al hidrogeno arriba del átomo central del cúmulo de níquel. Finalmente, se presentan los resultados obtenidos, la discusión de ellos y las conclusiones de este estudio de la quimisorción.

2) Fisisorción y Quimisorción

Cuando el catalizador es un sólido en su superficie se pegan materiales extraños que luego pueden sufrir reacciones químicas; a esto se le llama adsorción.

El material que se adsorbe sobre la superficie es el adsorbato mientras que al soporte o superficie se le denomina adsorbente o sustrato¹.

Las moléculas se pegan a la superficie de dos formas. Pueden ser fisisorbidas o quimisorbidas.

En la fisisorción o adsorción física, hay interacciones débiles, de tipo van der Waals, entre la superficie y la molécula adsorbida. En este caso la cantidad de energía despendida cuando una molécula se fisisorbe es del orden de la entalpía de condensación; con frecuencia se observan cambios de entalpía de unos 20 kJ mol^{-1} . Estas energías son insuficientes para romper el enlace; por tanto, en la fisisorción, la molécula conserva su identidad aunque puede alargarse o doblarse por la proximidad de la superficie. Una molécula fisisorbida vibra en su pequeño pozo de potencial y como la energía de esta interacción es baja, se separará de la superficie, es decir, la molécula solo permanecerá sobre la superficie un breve lapso de tiempo.

En la quimisorción o adsorción química, la energía de unión involucrada es mucho mayor que la de fisisorción, suelen ser del orden de 200 kJ mol^{-1} . Las moléculas se pegan a la superficie como resultado de la formación de un enlace químico genuino adsorbato-sustrato. Aunque es de hacer notar que la naturaleza de estos enlaces químicos es diferente a la de los enlaces convencionales que ocurren en las moléculas mismas: covalentes, iónicos ó alguna mezcla de ellos. Como ya se mencionó, uno de los objetivos de este trabajo consiste en analizar la naturaleza del enlace químico, durante la quimisorción, en términos de la estructura electrónica.

Algunas especies quimisorbidas como el hidrógeno, exhiben una preferencia por ciertos tipos de sitios de adsorción por toda la superficie, sin embargo, tienden a localizar su estabilidad ocupando preferentemente aquellos sitios de mayor coordinación (NC) alto, en este caso el NC se define como el número de átomos de la superficie más cercanos al adsorbato. Por ejemplo en la superficie (100) del níquel centrado en las caras (fcc) se ha encontrado, experimentalmente, que el sitio de mayor estabilidad tiene un NC de cuatro: un átomo de hidrógeno equidista e interactúa directamente con cuatro átomos de níquel, a este tipo de sitio se le denomina "center". Este concepto de se ha llevado a cabo mediante difracción de neutros², con esta técnica se ha determinado que la capa de hidrógeno quimisorbido se encuentra a una altura de 0.9-1.0 Å de la superficie (100) de níquel. Y suponiendo que estos átomos de hidrógeno ocupan sitios tipo "center" como también lo sugieren, fuertemente, las observaciones espectroscópicas tipo EELS³ se obtendría una longitud de enlace, R_{eq} , de 1.95-2.0 Å para H^+ quimisorbido. Este valor está en la misma orden de magnitud que la quimisorción del deuterio sobre la superficie (100) del níquel (fcc)⁴, pero en este caso el deuterio está a sólo 0.5 Å de la superficie. Por otra parte, experimentos calorimétricos dan una energía de unión, D_0 , de 63 Kcal/mol⁵ para la quimisorción de hidrógeno en níquel; la frecuencia, ν , asociada a esta adsorción química es de 597 cm^{-1} ⁶.

En resumen la adsorción de hidrógeno en níquel (fcc), ocurre en los sitios tipo "center" de la superficie (100) con los siguientes parámetros "moleculares":

(i) $R_{eq} = 1.95-2.0\text{ Å}$ ³,

(ii) $D_0 = 63\text{ kcal/mol}$ ⁵ y

(iii) $\nu = 597\text{ cm}^{-1}$ ⁶.

Otros sitios que ocurren con frecuencia son el denominado "bridge" con un N° de dos y el "stop" con un N° de uno. La determinación experimental de los parámetros cinéticos correspondientes a estos sitios es muy difícil. Sin embargo, concuerdo en que el orden de estabilidad es el siguiente: "center" > "bridge" > "stop". A continuación se muestran esquemáticamente los diferentes sitios en donde ocurre la quimisorción en la superficie de Ni (100) (figura 1).

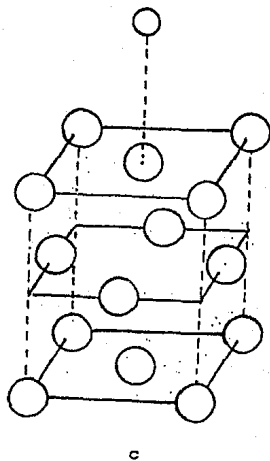
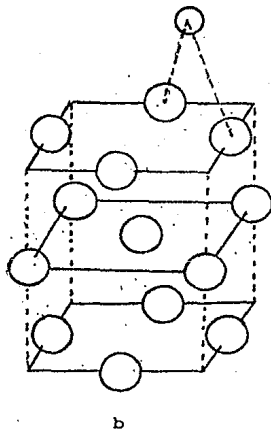
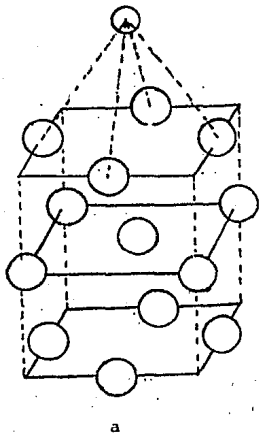


FIGURA 1. Diferentes sitios en donde ocurre la quimisorción en la superficie Ni (fcc):
 a) "center", b) "bridge" y c) "atop".

CAPITULO II

ANTECEDENTES.

Los cúmulos que constan de tan solo unos cuantos átomos, dispuestos en geometrías altamente simétricas, se usan frecuentemente como modelos, por los químicos teóricos, para estudiar algunas propiedades de naturaleza local de algunas superficies de los metales de transición. Las superficies más interesantes son las de la familia de los metales ferromagnéticos, Fe, Co, Ni, Pd, etc; y las propiedades más fascinantes son aquellas que tienen que ver con la estructura electrónica local de dichos sistemas bidimensionales y son:

(i) La gran variedad de ordenamientos magnéticos que ocurren en la superficie. Por ejemplo, se ha encontrado experimentalmente que la magnetización superficial es mayor que la magnetización en el seno del metal, y más aún, la magnetización superficial es diferente de cero para algunos metales que no poseen ordenamientos magnéticos en el seno del material, como ocurre en el caso del cromo²¹.

(ii) Los efectos de quimisorción que experimentan dichas superficies magnéticas en una gran variedad de reacciones químicas.

En este aspecto, el empleo de cúmulos pequeños para modelar la quimisorción superficie-adsorbato es justificable ya que la formación de enlaces químicos es siempre un fenómeno local.

Actualmente existen dos grandes áreas de métodos teóricos, a primeros principios, para el estudio de la quimisorción sobre superficies metálicas de elementos de transición.

En la primera Área se encuentran los métodos más convencionales: los denominados Más Intermedios de Configuraciones (SCF-CI). Sin embargo, debido a que la configuración electrónica de los átomos de transición es del tipo " $d^n s^2$ ", bien de tipo " $d^{n+1} s$ ", el número de configuraciones moleculares es de determinantes de Slater resultantes es enorme; en consecuencia estos métodos presentan grandes dificultades para su aplicación práctica. Actualmente solo se practica seriamente en átomos pequeños que consten de átomos de configuraciones "fáciles", usualmente del tipo " $d^{10} s$ ". La aplicación de estos métodos ab initio a casos de configuraciones "difíciles", " $d^{n+1} s$ ", involucra algunas simplificaciones que en algunos casos pueden ser extremadamente drásticas. Una de estas últimas técnicas es la denominada potencial efectivo de core, ECP¹⁰, y las simplificaciones empleadas son:

i) La configuración dominante del Átomo en el cúmulo es la " $d^{n+1} s$ ", no obstante que la configuración del átomo en el estado basal sea del tipo " $d^n s^2$ ". Esta aproximación es excelente en sistemas que involucran átomos de cobre; pero empieza a tener algunas dificultades en el níquel, ya que en este elemento las configuraciones " $d^9 s^2$ " y " $d^{10} s$ " son casi degeneradas. Mientras que en cúmulos de cobalto ó fierro dicha aproximación es muy drástica.

ii) Se supone que las electrones tipo "d" del cúmulo no participan en el enlace con el ligandato. Más adelante en el desarrollo de este trabajo veremos, que esta es una aproximación extraordinariamente fuerte como, los propios autores del método ECP reconocen. Adicionalmente, esta aproximación de antemano no permite estudiar efectos magnéticos durante la quimisorción.

En la segunda Área se encuentran los métodos teóricos basados en funcionales de la densidad. Dado que en estos esquemas los términos de intercambio y correlación son de naturaleza estadística, la aplicación de ellos a sistemas de muchos electrones es más sencilla. Pero el problema central en estos métodos es que no se conoce, a la fecha, el funcional de

Este método, al considerar ψ en términos de "resolución" sobre algunas aproximaciones, la simplificación más esencial consiste en aplicar un funcional de interacción-correlación local evaluado para un gas homogéneo de electrones libres^{11,24}. Esto es el lugar del Método χ_{α}^{24} . Si se corrige por la no-homogeneidad de la distribución electrónica en átomos, moléculas y sólidos sería necesario introducir un parámetro, β , adicional²⁵. Esto constituye el esquema $\chi_{\alpha\beta}$. Para la resolución de la ecuación de Schrödinger del cúmulo se suelen emplear técnicas de dispersión múltiple. Todos estos ingredientes constituyen el Método Celular de Dispersión Múltiple- $\chi_{\alpha\beta}$, y es la herramienta que emplearemos en el presente trabajo. Cabe recordar que este método incluye explícitamente a todos los electrones del cúmulo aunque con las simplificaciones arriba mencionadas.

1. ESTRUCTURA ELECTRONICA DE Ni_2

Este trabajo es una continuación del realizado anteriormente por Megallanes; quien llevó a cabo la convergencia del cálculo para un cubo metálico en espacio libre, con la finalidad de estudiar la distribución de la magnetización superficial en níquel (fcc). El cálculo constó de los nueve átomos de Níquel que se localizan en los dos planos de la celda cúbica centrada en las caras (fcc). La simetría puntal del sistema es C_{4v} (Figura 2).

Las distancias interatómicas Ni-Ni empleadas en este cálculo corresponden al parámetro de red del cristal de níquel en la fase fcc. Los resultados obtenidos para la estructura electrónica del cubo Ni_2 en espacio libre, presentan las siguientes características principales:

i) Los valores propios del níquel central son los que ocurren a energías más profundas; esto confiere una gran estabilidad y es una consecuencia del estado altamente enlazante en el que se encuentra dicho átomo central ya que interactúa directamente con todos los átomos del cubo.

ii) A menor profundidad se encuentra un conjunto de orbitales de carácter "d" pertenecientes al segundo plano. Un análisis de población revela que los electrones en estos orbitales están compartidos con el átomo central. O sea que esta "banda" de valores propios es responsable del enlace químico Ni(1)-Ni(2). La distribución de los valores propios pertenecientes a este segundo plano es diferente para las diferentes representaciones irreducibles del sistema.

iii) El conjunto de valores propios de más alta energía corresponde a los orbitales de carácter "d" pertenecientes al primer plano. La distribución de estos valores propios es uniforme en las representaciones E, E_2 , E_2' y E_1 (Figura 3).

La anterior distribución de estados monoelectrónicos es consistente con el NC de los diferentes tipos de átomos. Así, el NC de un átomo dado en el cúmulo de Ni es el carácter enlazante de los orbitales que describen a ese átomo en el sistema.

(b) El cúmulo presenta una distribución anisotrópica de la magnetización, presentándose a la vez una fuerte competencia entre enlace químico y momentos magnéticos (ver tabla 1).

El desdoblamiento debido a la polarización del espín, o sea a los efectos de intercambio sigue el orden esperado: $Ni(1) > Ni(2) > Ni(c)$; en este último caso, $Ni(c)$, han dominado los efectos de enlace químico sobre los magnéticos.

c) Una densidad de estados, DOS, obtenida mediante una aproximación por gaussianas²², para el cúmulo de Ni, se presenta en la figura 4; en este DOS se puede apreciar que el nivel de Fermi cae en una región de alta DOS. Esto implica que los ordenamientos magnéticos en la superficie son inestables.

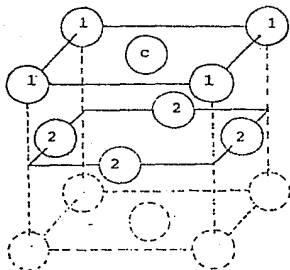


FIGURA 2. Unidad de Ni_2O_3 tomado a partir del empaquetamiento fcc del cristal. Las esferas punteadas no se incluyen; en el plano superior el átomo central, c, y de los vértices son diferentes por simetría, O_4 , en este trabajo los átomos etiquetados con "1" constituyen el primer plano, los marcados con "2" forman parte del segundo plano mientras que el etiquetado con "c" es el átomo central.

CUMULO
 NIOQUEL-9

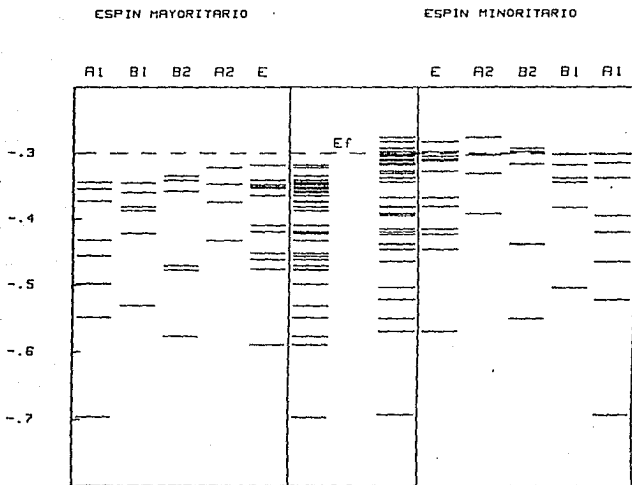


FIGURA 3. Espectro de valores propios del sistema Ni_9 .

Sistema	No. de Coordinación	Magnetización
Atomo libre	0	2.000
Ni ₂	1	1.000
Ni _p	3	0.563
Ni _c	5	0.415
Ni _p	6	0.180
Ni (bulto)	12	0.580
Ni (promedio)		0.440

TABLA 1. Magnetización en varios sistemas de átomos de níquel calculados con el método celular $\alpha\beta$ excepto el átomo libre.

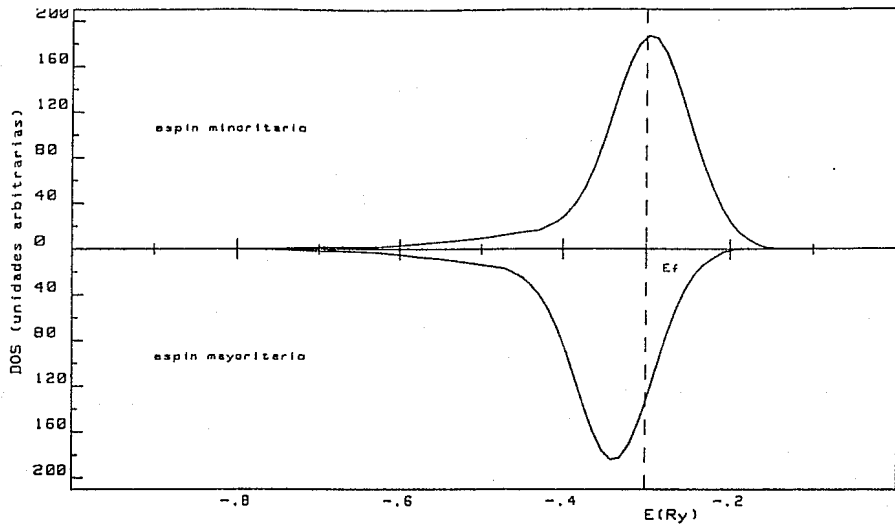


FIGURA 4. DENSIDAD DE ESTADOS EN EL CUMULO Ni₃

Con base en la información descrita anteriormente, se llevó a cabo el desarrollo del presente trabajo tomando como "materia prima" el cúmulo de Ni_4 ya convergido y se continuó el cálculo haciéndolo interactuar con un átomo de hidrógeno en la posición "atop", esta coordenada de reacción la modelamos colocando al hidrógeno justo arriba del átomo central del cúmulo de níquel (figura 5). La elección de esta geometría conserva la simetría C_{4v} del sistema Ni_4 .

El cálculo fue realizado con el método Celular $X\alpha\beta$, el cual no se discutirá aquí ya que ha sido ampliamente discutido en otros trabajos^{8,9,10}.

Para la inicialización de este nuevo cálculo es necesario asignar un radio a cada una de las celdas, atómicas (Ni y H) y exterior, estos valores se muestran en la tabla 2. La elección de los radios de los átomos de Níquel corresponden, respecto a la configuración de esferas tangentes¹¹ más un 15% de celularidad, el valor óptimo de esta propiedad mediante los criterios de mínima carga intersticial es de aproximadamente 40%¹¹; sin embargo en el caso particular del Níquel, un 15% de celularidad es suficiente para una buena descripción de la carga electrónica, ya que la mayoría de los electrones están altamente localizados, por ser de tipo "d". Respecto al hidrógeno, el valor de $1.2 a_0$, que es un valor intermedio, entre a_0 y el valor esperado, $3/2 a_0$, de un tamaño de esfera que contiene a un 77% de la nube electrónica, esto garantiza una buena descripción del hidrógeno en el cúmulo.

Dado que la simetría del cúmulo es C_{4v} ¹², se emplearon combinaciones lineales de orbitales atómicos (CLOA), pertenecientes a este grupo puntual. Estas CLOA simetrizadas se obtuvieron con un programa de teoría de grupos: "GROUP THEORY"²⁶.

Y con esto está listo el cálculo para rigores el proceso de autoconsistencia con el estado total de dispersión múltiple $X_{\text{eq}}^{\text{eq}}$. Como se ha dicho anteriormente, se tuvo el estímulo de H_2 ya convergido y se continuó el cálculo haciéndolo interactuar con un átomo de hidrógeno a diferentes distancias en posición "atop" para encontrar la distancia de equilibrio a la cual ocurre la quimisorción. Los cálculos se llevaron a la autoconsistencia, para cada una de las distancias, hasta que la diferencia entre el potencial de salida y el de entrada era menor del 0.001 por ciento.

Para cada una de las diferentes distancias internucleares H-Ni, se obtuvieron resultados de energía total (tabla 3), orbitales moleculares y análisis de distribución de carga (tabla 6). Con esta información se puede determinar la distancia de equilibrio a la cual ocurre la quimisorción del hidrógeno, los efectos de transferencia de carga y se puede analizar, adicionalmente, los cambios de la estructura electrónica del sistema durante la quimisorción. Los resultados se exponen a continuación.

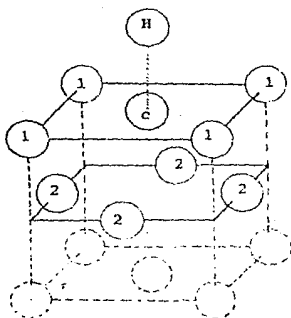


FIGURA 3. Cuenta de H_2 , el hidrógeno se aproxima a la superficie de níquel(100) en la coordenada de reacción "atop" o sea, directamente sobre el átomo de níquel central.

Atomo	Coordenadas			Radio (A)
	x	y	z	
Esfera exterior	0.0000	0.0000	0.0000	4.6638
Hidrogeno	0.0000	0.0000	2.8431	0.6480
Ni (central)	0.0000	0.0000	0.7800	1.4283
Ni (1 ^o plano)	-1.7550	-1.7550	0.7800	1.4283
Ni (1 ^o plano)	1.7550	-1.7550	0.7800	1.4283
Ni (1 ^o plano)	1.7550	1.7550	0.7800	1.4283
Ni (1 ^o plano)	-1.7550	1.7550	0.7800	1.4283
Ni (2 ^o plano)	0.0000	-1.7550	-0.9750	1.4283
Ni (2 ^o plano)	1.7550	0.0000	-0.9750	1.4283
Ni (2 ^o plano)	0.0000	1.7550	-0.9750	1.4283
Ni (2 ^o plano)	-1.7550	0.0000	-0.9750	1.4283

TABLA 2. Coordenadas y radios atómicos asignados al cúmulo de Ni₅-H.

3) ENERGIA DE QUIMISORCIÓN.

A diferentes distancias H-átomo (Tabla 3), se obtuvieron valores autoconsistentes de la energía total. Esta información permite determinar los parámetros "moleculares" del sistema: (i) Energía de Unión (E_T) (ii) Longitud de Enlace (R_{H-Q}) y (iii) Frecuencia de Vibración. En la figura 6 se muestra el comportamiento de la energía total en función de la distancia H - Ni_p. La curva exhibe un mínimo a la distancia de 2.06 Å, a esta distancia la E_T es de -27120.325 Ry, mientras que en el límite de especies separadas Ni_p + H, la E_T es de -27120.053 Ry, lo que corresponde a una energía de quimisorción de 20.32 Kcal/mol.

En otros trabajos teóricos realizados también para la quimisorción del hidrógeno en una superficie de Miquel Rostte et al.¹³ utilizando métodos semi-empíricos (MINDO/SR), para Ni₁₄-H, parametrizados con datos experimentales, obtienen:

Sitio activo	Energía de unión (Kcal/mol)	Longitud de enlace (Å)	NC
"atop"	40.8	1.55	3
"bridge"	63.3	1.75	3
"center"	66.0	1.95	4

Umrigar y Wilkins¹⁴ utilizando funcionales de la densidad, obtienen:

Sitio activo	Energía de unión (Kcal/mol)	Longitud de enlace (Å)
"atop"	59.00	1.430
"bridge"	68.17	0.952
"center"	71.94	0.317

Siegbahn et al.¹⁵ estudia la quimisorción del hidrógeno en Ni (100) con varios átomos de níquel, simulando diferentes simetrías, el mejor resultado que obtiene es para Ni₄₁ (16,9,16),

de 0.010 Å, el átomo de hidrógeno se encuentra a 0.9 Å de la superficie, y 0.1 Å de la línea z , obteniendo una energía de unión con el potencial de campo pseudopotencial (SCF) Huzarow-Eckl. de 47.8 kcal/mol, con la técnica de (CCP) obtiene un mejor resultado, $D_0 = 51.1$ kcal/mol. a 0.292 eV, a la altura a la cual se encuentran los hidrógenos es de 0.92 Å para la posición "center".

Por lo que se puede observar que con los diferentes métodos utilizados se obtienen resultados muy diversos, esto se debe a que los cálculos realizados dependen de la simetría del cálculo y de los parámetros utilizados. Pero hay acuerdo entre técnicos y experimentales que el orden de estabilidad para la adsorción del hidrógeno sobre la superficie de níquel es "center" > "bridge" > "atop". Con las técnicas de tipo ab initio en los cálculos de pseudopotenciales^{1,2} se ha obtenido la energía de quimisorción aproximada al valor experimental. Ya se había mencionado que experimentalmente es muy difícil² obtener la energía de unión y la posición, debido a que el hidrógeno exhibe una gran movilidad sobre la superficie del material, sin embargo es indudable que es el sitio "center"⁴ el preferido por el hidrógeno en la quimisorción.

DISTANCIA $Ni_C - H$ (Å)	E_T (Ry)
1.96	-27120.113
1.98	-27120.114
2.06	-27120.125
2.12	-27120.119
2.27	-27120.074
2.33	-27120.072
2.38	-27120.070
2.51	-27120.069
2.65	-27120.066
2.78	-27120.065
2.91	-27120.063
3.04	-27120.061
3.19	-27120.058

TABLA 3. Energías totales autoconsistentes para el sistema $Ni_C - H$, a diferentes distancias internucleares $Ni_C - H$.

ESTADO BASAL DE LA QUIMISORCIÓN
 $\text{Ni}_9\text{-H}$

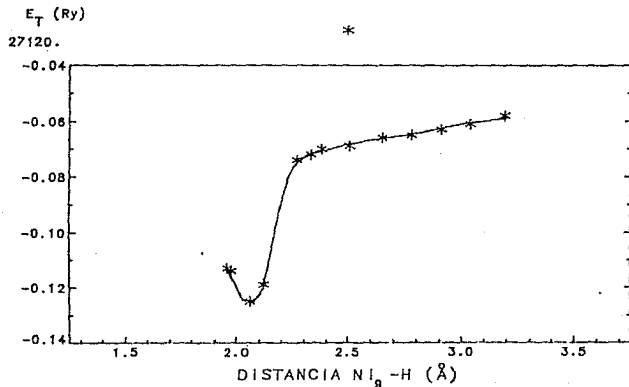


FIGURA 6. Energía total autoconsistente en función de la distancia internuclear $\text{Ni}_9\text{-H}$.

4) ANALISIS DEL ENLACE QUIMICO EN LA QUIMISORCION ADSORRATO(H)-SUSTRATO (Ni_2).

Una vez encontrada la distancia de equilibrio a la cual ocurre la quimisorción se hizo el análisis de como se encontraban distribuidos los estados a la distancia de 2.06 Å y ver como era su distribución electrónica (figura 7). En este mapeo se encontró que los orbitales moleculares que contienen la interacción H- Ni_2 pertenecen a la simetría A1, de acuerdo al grupo puntual al que pertenece este sistema. Reportamos todos los orbitales moleculares de la simetría A1 en la tabla 4. Del análisis de éstos orbitales moleculares se puede observar que el enlace del hidrógeno con el cúmulo se lleva a cabo, preferentemente, con los estados de espín minoritario del sistema, se puede ver que hay tres estados de este espín que contribuyen a la quimisorción, mientras que del espín mayoritario el hidrógeno interactúa significativamente con el cúmulo solo a través del estado a -0.533 Ry, la contribución de cada uno de los restantes orbitales moleculares de espín mayoritario es muy pequeña, pero la suma de ellos es significativa, por lo tanto podemos concluir que el enlace H- Ni_2 está totalmente deslocalizado en los orbitales moleculares A1 de ambos espines.

En la figura 9 se reporta al orbital que contiene la máxima contribución de carácter "d" en la unión Ni_2-H ; la gráfica representa las densidades de carga radiales centradas en los sitios atómicos del níquel central y del hidrógeno respectivamente, el enlace en este orbital molecular es: $d_{z^2}(Ni_2) - s(H)$, y la densidad electrónica se encuentra altamente localizada en la región internuclear Ni_2-H . En las simetrías B1, B2, B3 y E se encuentran los orbitales moleculares de los átomos del primer y segundo plano; los cuales siguen conservando la misma distribución de niveles que ocurría en el cúmulo de Ni_2 , sólo que la energía de estos orbitales moleculares, en Ni_2-H , sufre una disminución, alrededor de 0.1 Ry, como se puede observar al comparar la figura 3 y 7. O sea que la quimisorción del H estabiliza al cúmulo de Ni_2 . Y cuando se le DOE para este

sistema con respecto al sistema Ni_2 , se puede ver en la figura 3, que el hidrógeno afecta drásticamente esta distribución: la banda de espín minoritario en el Ni_2 se encuentra más ocupada, esto es debido a que ha formado un enlace con el hidrógeno la DOS de ambos espines se mueven a energías más profundas, como se puede observar en la figura 4.

Ruette et al¹⁶, con métodos semiempíricos (MINDO/SR), utilizando un cúmulo de Ni_{14} como modelo de la superficie (100) de ni_2 (fcc), obtienen que en la disociación de H_2 primero ocurre la fisión y luego la adsorción del H atómico por el cúmulo. Debido a la parametrización de estos métodos, dichos investigadores introducen, en su cálculo, un factor de relación para los orbitales "d", ya que suponen que este tipo de electrones no tienen una participación directa en el enlace con el H. En este esquema semi-empírico el enlace H-cúmulo es esencialmente de carácter "s". Por otra parte Mortensen et al¹⁷ obtienen que los orbitales "d" tienen una participación directa, aunque pequeña, en el enlace cúmulo-H; Siegbann and Blasberg¹⁸ con el método SCF-CI encuentra además que los orbitales "4p" no se pueden suprimir ya que también tienen participación tanto en la disociación de la molécula de H_2 como en el enlace cúmulo-H. Heine y Davenport¹⁹ efectuaron un cálculo para $Ni(001)$ en donde encuentran que los orbitales "s" y "d" están involucrados directamente en el enlace Ni-H en el proceso de la adsorción.

En este trabajo se obtiene que hay una participación en el enlace Ni_2-H de los orbitales "s", "p" y "d"; siendo de mayor carácter el de tipo "s", un 10% el "d" y con una muy poca contribución el "p". Estas conclusiones están reportadas por el siguiente análisis.

Se efectuó un análisis de carga²⁰, con los esquemas Casa y Marplús y con el Berritz Vela²⁴. De los resultados de este análisis, (figura 10), se observa que hay una transferencia de carga, aunque pequeña, del cúmulo hacia el hidrógeno el comportamiento de esta transferencia dista mucho de ser lineal o de tener una estructura sencilla. Ruette¹⁹ también obtiene esta

momento magnético se reduce en cada caso y concluyeron que:

- (i) El electrón extra del átomo de hidrógeno hace que se orienten sus componentes de espín, reduciendo el momento magnético.
- (ii) La reducción del momento magnético va acompañada de la orientación de las componentes de espín de los electrones de orbitales "d" de los átomos de níquel, aunque éstos no se encuentren directamente involucrados en el enlace y
- (iii) Los orbitales de antienlace cercanos al nivel de Fermi son los que forman interacciones con el hidrógeno y esto también reduce la magnetización.

Por lo que se puede concluir que en el proceso de la quimisorción del hidrógeno sobre níquel disminuye drásticamente la magnetización de la superficie.

Con el análisis de carga se obtuvo para los diferentes tipos de átomos las siguientes configuraciones electrónicas:

ATOMO	CONFIGURACION ELECTRONICA
Hidrógeno	$1s^{0.7433}$
Ni(central)	$4s^{0.7082} \quad 3d^{0.7547} \quad 4p^{0.0725}$
Ni(1° plano)	$4s^{0.8433} \quad 3d^{0.8772} \quad 4p^{0.2309}$
Ni(2° plano)	$4s^{0.6457} \quad 3d^{0.8000} \quad 4p^{0.3615}$

De donde se puede observar que el enlace químico en el proceso de la quimisorción se lleva a cabo a través de los orbitales "4s", "4p" y "3d" como Siegbhan y Blomberg¹⁰ ya habían propuesto, pero no habían podido calcular, con sus técnicas ab-initio, todas las contribuciones, particularmente las

presencia de los estados tipo "d". A la luz de los resultados obtenidos en este trabajo se puede concluir que los estados tipo "d" se participan en el enlace químico óxido - hidrógeno. Adicionalmente, el relajamiento de la capa "3d" nos permite analizar los efectos competitivos de enlace químico vs magnetización que ocurren en este proceso. Nuestro resultado teórico del cambio de la magnetización del óxido debido a la fijación del hidrógeno concuerda razonablemente con observaciones experimentales^{14,19}.

Ni-H atop
Dist Ni-H=3.9

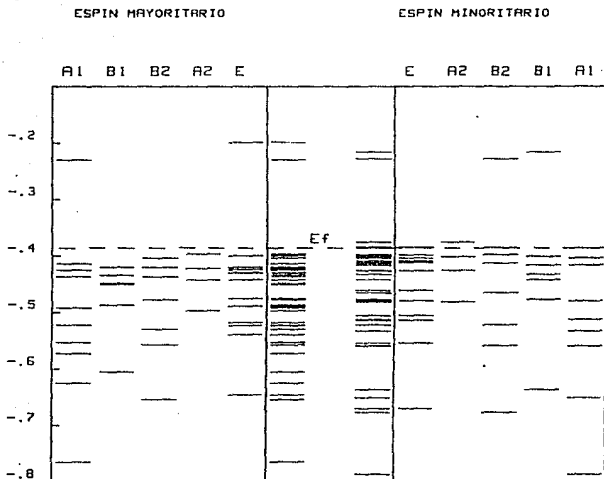


FIGURA 7. Espectro de valores propios del sistema Ni_g - H.

ε (eV)	ESPIN	OCUPACIÓN	CENTRAL			1er. PLANO			2do. PLANO			HIBRIDADO		Int.
			s	p	d	s	p	d	s	p	d	s	p	
-0.787	↑	1	0.281	0.023	0.000	0.029	0.014	0.010	0.069	0.024	0.013	0.005	0.000	2 × 10 ⁻⁴
-0.652	↑	1	0.002	0.022	0.752	0.026	0.003	0.007	0.002	0.005	0.032	0.011	0.000	6 × 10 ⁻⁵
-0.560	↑	1	0.045	0.068	0.004	0.001	0.006	0.044	0.034	0.001	0.123	0.030	0.000	5 × 10 ⁻⁴
-0.533	↑	1	0.008	0.062	0.049	0.007	0.000	0.006	0.003	0.005	0.127	0.096	0.000	1 × 10 ⁻³
-0.513	↑	1	0.000	0.014	0.003	0.004	0.000	0.022	0.004	0.000	0.183	0.014	0.000	6 × 10 ⁻⁴
-0.480	↑	1	0.008	0.019	0.055	0.000	0.007	0.077	0.004	0.000	0.171	0.038	0.000	7 × 10 ⁻⁴
-0.416	↑	1	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.189	0.000	0.003	0.035	0.000	0.000	6 × 10 ⁻⁴
-0.404	↑	1	0.002	0.000	0.016	0.000	0.000	0.191	0.002	0.000	0.043	0.000	0.000	6 × 10 ⁻⁴
-0.386	↑	0	0.000	0.007	0.035	0.000	0.033	0.152	0.005	0.002	0.015	0.004	0.000	4 × 10 ⁻³
-0.766	↑	1	0.281	0.020	0.000	0.030	0.013	0.011	0.069	0.024	0.015	0.012	0.000	3 × 10 ⁻⁴
-0.626	↑	1	0.001	0.000	0.651	0.007	0.003	0.009	0.000	0.004	0.045	0.039	0.000	5 × 10 ⁻⁴
-0.573	↑	1	0.038	0.045	0.000	0.000	0.006	0.037	0.015	0.003	0.062	0.146	0.000	1 × 10 ⁻³
-0.554	↑	1	0.000	0.041	0.011	0.007	0.000	0.070	0.000	0.002	0.155	0.086	0.000	9 × 10 ⁻⁴
-0.523	↑	1	0.000	0.007	0.073	0.003	0.000	0.070	0.007	0.000	0.176	0.032	0.000	1 × 10 ⁻³
-0.492	↑	1	0.003	0.006	0.124	0.000	0.000	0.075	0.007	0.000	0.176	0.013	0.000	3 × 10 ⁻⁴
-0.435	↑	1	0.000	0.000	0.008	0.004	0.000	0.189	0.000	0.003	0.040	0.000	0.000	4 × 10 ⁻⁴
-0.425	↑	1	0.000	0.001	0.007	0.001	0.000	0.192	0.002	0.000	0.040	0.008	0.000	5 × 10 ⁻⁴
-0.414	↑	1	0.001	0.002	0.120	0.000	0.002	0.146	0.007	0.001	0.024	0.072	0.000	2 × 10 ⁻³
-0.230	↑	0	0.091	0.007	0.001	0.015	0.022	0.017	0.009	0.031	0.015	0.002	0.000	7 × 10 ⁻²

Tabla 4. Análisis de la Distribución Electrónica de los Orbitales Moleculares,

A1, responsables de la Interacción H - Ni_g.

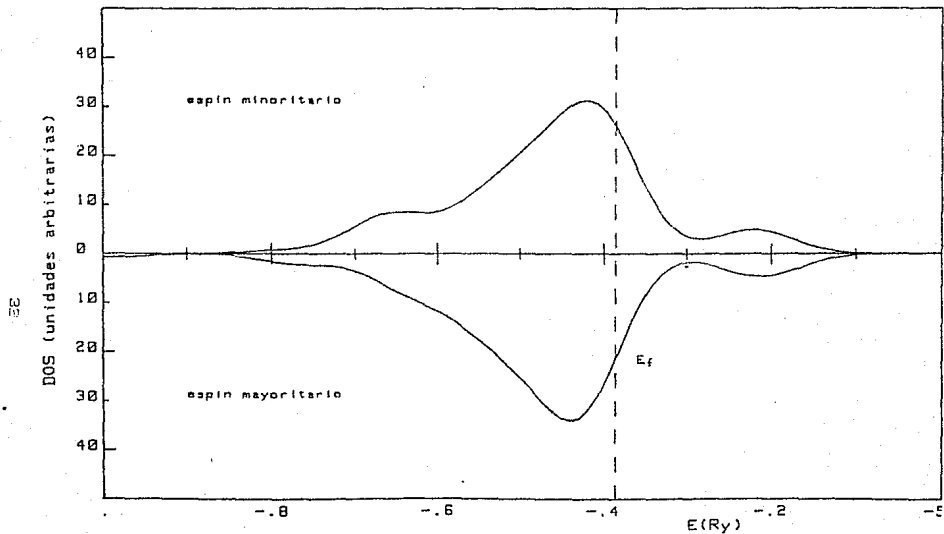


FIGURA 8. DENSIDAD DE ESTADOS EN EL CUMULO Ni₉-H

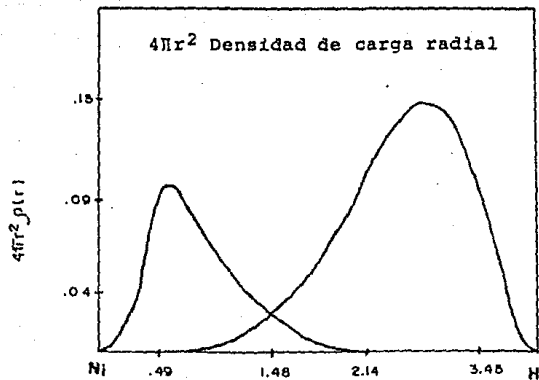


FIGURA 9. Distancia Internuclear $\text{Ni}_c - \text{H}$ (bohrs).

TRANSFERENCIA DE CARGA DEL CUMULO AL HIDROGENO
 Ni_9-H

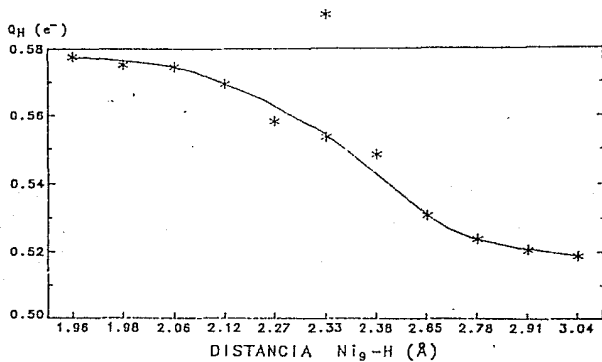


FIGURA 10. Comportamiento de la transferencia de carga en función de la distancia sustrato (Ni_9) - adsorbato (H).

Ni_p-H

ATOMO	ESPIN	s	p	d
Hidrogeno	↑	0.04165	0.00028	0.00000
	↓	0.73350	0.00024	0.00000
↑ + ↓		0.77515	0.00052	0.00000
↑ - ↓		-0.69184	0.00004	0.00000
Ni _c	↑	3.57054	1.43275	6.58958
	↓	3.95416	0.36170	4.12705
↑ + ↓		6.72510	12.79425	8.75667
↑ - ↓		0.01678	0.07105	0.50257
Ni (1° plano)	↑	3.45742	5.11906	4.67751
	↓	3.38872	5.10938	4.64077
↑ + ↓		6.84654	12.22844	9.01848
↑ - ↓		0.06870	0.00968	-0.26346
Ni (2° plano)	↑	3.33752	6.18022	4.40533
	↓	3.29090	5.16059	4.51184
↑ + ↓		6.62851	12.35179	8.91717
↑ - ↓		0.04659	0.02863	-0.10651

TABLA 5. Análisis de carga por espín y por componente de momento angular "l" para cada uno de los diferentes átomos en el sistema Ni_p-H ("atop") a la distancia de 2.91 Å.

ATOMO	ESPIN	s	p	d
Hidrogeno	↑	0.00375	0.00284	0.00000
	↓	0.43958	0.00204	0.00000
	↑ + ↓	0.74333	0.00488	0.00000
	↑ - ↓	-0.43583	0.00022	0.00000
Ni ₂	↑	3.24603	6.02651	4.63706
	↓	3.24214	5.44572	4.12768
	↑ + ↓	6.70817	12.47223	8.76474
	↑ - ↓	0.02389	0.08109	0.50938
Ni (1° plano)	↑	3.44733	6.11959	4.63939
	↓	3.39617	6.11567	4.63937
	↑ + ↓	6.84350	12.23526	9.27876
	↑ - ↓	0.05116	0.00391	-0.00002
Ni (2° plano)	↑	3.24147	6.19214	4.26759
	↓	3.30420	5.16936	4.52042
	↑ + ↓	6.54567	11.36150	8.78801
	↑ - ↓	0.06323	0.02278	-0.25282

TABLA 6. Análisis de carga por espín y por componente de momento angular "l" para cada uno de los diferentes átomos en el sistema Ni₂-H ("atop") a la distancia de 2.05 Å.

Cúmulo Ni _p	Magnetización (spa)
Ni (1° plano)	0.415
Ni (2° plano)	0.563
Ni (central)	0.180
Ni (promedio)	0.440

TABLA 7. Distribución de la magnetización en Ni_p.

Cúmulo de Ni _p - H	Magnetización (spa)
Ni (1° plano)	-0.217
Ni (2° plano)	-0.095
Ni (central)	0.604
Ni (promedio)	0.009
Hidrógeno	0.236

TABLA 7a. Distribución de la magnetización en Ni_p-H.

CONCLUSIONES

En este trabajo se ha demostrado que con un cálculo sencillo, de un cúmulo de nueve átomos de níquel con el método Celular de Dispersión Múltiple XCG, ha sido posible estudiar los cambios que ocurren en la estructura electrónica durante el proceso de quimisorción del hidrógeno. Dada la sencillez del modelo los valores calculados de la energía de unión, 20.32 kcal/mol, y de la longitud de enlace, 2.06 Å, son razonables; pero sobre todo, éste estudio nos ha permitido efectuar un análisis de las diferentes contribuciones al enlace químico superficie-adsorbato; ya que la unión que se forma en la quimisorción del hidrógeno sobre níquel no es de tipo convencional, sino que es una combinación de:

- i) Enlace metálico; porque se encuentra deslocalizado.
- ii) Enlace covalente; que se manifiesta en la interacción del H con el orbital d_{z^2} del níquel central (figura 7).
- iii) Enlace iónico; ya que hay una transferencia de carga de parte del cúmulo de níquel hacia el hidrógeno (figura 8).

Finalmente, debido a que éste cálculo resultó muy interesante y se obtuvieron buenos resultados, se han empezado a estudiar sistemas más complicados como son el caso "bridge" y el "center".

REFERENCIAS

- ¹ Atkins P.W. Fisicoquímica. segunda edición. Fondo Educativo Interamericano, S.A. de C.V. 1985.
- ² Rieder K.H. y H. Wilsch. Surface Science. 131,249(1982).
- ³ Andersson S, Chem. Phys. Letters. 55,185(1978).
- ⁴ Stensgaard y Jacobsen F. Phys. Rev. Lett. 55,185(1985).
- ⁵ Ertl G. in The Nature of the Surface Chemical Bond. Eds. T.N. Rhodin and Ertl (North-Holland, Amsterdam). (1979) ch.5
- ⁶ Stensgaard I y Jacobsen F. Phys. Rev. Lett. 54,711(1985)
- ⁷ Magallanes D.V. Magnetización Superficial de materiales ferromagnéticos: Ni(100). México 1986. 71h. Tesis(C) UNAM. Facultad de Química.
- ⁸ Garritz A, Gázquez J.L., Castro M y Keller J. Int. J. of Quantum Chem. 15,731(1979).
- ⁹ Keller J. J. Phys. C, Solid State Physics. 4,3141(1971).
- ¹⁰ Keller J. Int. of Quantum Chem. 9,583(1975).
- ¹¹ Castro Martínez, Miguel. Optimización Múltiple (Xoß Celular) y algunas aplicaciones. México, 1977. 105p. Tesis UNAM. Facultad de Química.
- ¹² Cotton F.A. Chemical Applications of Group Theory. Second Edition. Wiley-Interscience.1971.
- ¹³ Ruelle F., Blybrider G y Head J.D. Surface Science. 137,491(1984).
- ¹⁴ Umrigar C. y Wilkins J.W. Phys. Rev. Lett. 54,1551(1985).
- ¹⁵ Panas I., Siegbahn P. y Walhlgren U. Model Studies of the Chemisorption of Hydrogen and Oxygen on Nickel Surfaces. II Atomic Chemisorption on Ni(100). Por publicar.
- ¹⁶ Ruelle F., Hernández A y Ludeña E. Surf. Sci. 151,103(1985).
- ¹⁷ Martensson A.S., Nyberg C. y Adersson S. Phys. Rev. Lett. 57,2045(1986).
- ¹⁸ Siegbahn E.M. y Margareta R.A. Blomberg. J. Chem. Phys. 81,2103(1984).
- ¹⁹ Weinert M. E. y Davenport J.W. Phys. Rev. Lett. 54,1547(1985).
- ²⁰ Fournier R. y Salahub D.R. International Journal of Quantum Chemistry, XXIX,1077(1986).

- ²¹ Magnetic Properties of Low-Dimensional Systems. Springer-Verlag. Falicov L.M. y Morán Lopez J.L. 1985.
- ²² Fernando Estrada Gonzalez. Estructura Electrónica de las Fases Ferromagnéticas: Co(hcp), Co(fcc) y Ni(fcc). México 1989. 73p. Tesis(O) UNAM. Facultad de Química.
- ²³ Cases y Karplus. Chem. Phys. Lett. 39,33(1976).
- ²⁴ Garritz y Vela. Chem. Phys. Lett/ 73,84(1980).
- ²⁵ Slater. The Self-consistent Field for Molecules and Solids. McGraw-Hill Book Company. Vol.4.1971.
- ²⁶ Bouman T. D. and Goodman G. L. GPTHEORY: a Fortran Computer Program for Determining Molecular Symmetry Properties. Illinois University. Edwardsville. 107p. April 1971.