

10561 1



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA 2ej
DE MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUAUTITLAN

FALLA DE ORIGEN

MODELACION TEORICA
DE LA OXIDACION CATALITICA DEL CO
SOBRE PEROVSKITAS $LaMO_3$
($M = Cr^{3+}, Mn^{3+}, Fe^{3+}, Co^{3+}, Ni^{3+}, Cu^{3+}$).

T E S I S
PARA OBTENER EL GRADO DE:
MAESTRO EN CIENCIAS
(F I S I C O Q U I M I C A S)
P R E S E N T A :
ESTHER AGACINO VALDES

DIRECTORES DE TESIS :
DR. JAIME KELLER TORRES
DR. PABLO DE LA MORA Y PALOMAR ASKINASY

MEXICO, 1995



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.



UNIVERSIDAD NACIONAL
AVANZANDO
MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES-CUAUTITLAN

COORDINACION GENERAL DE ESTUDIOS DE POSGRADO

CARTA DE VOTOS APROBATORIOS

**Coordinación General de Estudios de Posgrado
FES - Cuautitlán
Presente.**

Por medio de la presente nos permitimos comunicar a usted que revisamos la tesis titulada "MODELACION TEORICA DE LA OXIDACION CATALITICA DEL CO SOBRE PEROUSKITAS LaMO3 (M = Cr(3+), Mn(3+), Fe(3+), Co(3+), Ni(3+), Cu(3+))."

que presenta el (la) alumno (a) ESTHER AGACINO VALDES

con Núm. de cuenta 9381259-3 N° Exp. 100932001

para obtener el grado de MAESTRO EN FISICOQUIMICA (METODOS Y METROLOGIA)

Considerando que dicha tesis reúne los requisitos necesarios para ser discutida en el Examen de Grado correspondiente, otorgamos el voto aprobatorio.

Atentamente
"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"

_____ a _____ de _____ de 19 _____

NOMBRE DE LOS SINODALES

PRESIDENTE: DR. JAIME KELLER TORRES

VOCAL: DR. PABLO DE LAMORA Y PALOMARASKINASY

SECRETARIO DR. RAFAEL BAQUERO

1er. SUPL. DR. MIGUELCASTRO

2do. SUPL. M.C. VICTOR MANUEL GONZALEZ ROBLES

*A mis padres,
ejemplo de consagración a la vida profesional*

*A mis hijos, Daguito y Dayamí,
porque ante la separación,
se empinaron y fueron una retaguardia importante;
porque a la altura de su juventud,
ya atesoran en su corazón elevadas cualidades humanas;
por el orgullo de haberles dado el ser*

*A Victor Vivanco, por haber llegado a mi vida
en el momento que mas lo necesitaba,
para transformar lo cotidiano en sublime*

*Isla mía, Isla fragante, flor de Islas,
tenme siempre, náceme siempre,
deshoja una por una todas mis fugas,
y guárdame la última
bajo un poco de arena soleada...
A la orilla del golfo, donde todos los años
hacen su misterioso nido los ciclones!*

*("Canto de amor a Cuba")
Dulce M^a Loynaz*

Agradecimientos

Agradezco, en primer lugar, a mis dos asesores, el Dr. Pablo de la Mora y el Dr. Jaime Keller, el apoyo económico, la comprensión y los conocimientos que en todo momento he recibido y por la posibilidad que tuve, al trabajar con ellos, de adentrarme en el Campo del Estado Sólido y de la Catálisis Heterogénea. En particular, agradezco al Dr. Keller la confianza que siempre ha tenido en mí, y al Dr. de la Mora, su amistad.

Agradezco, en segundo lugar, al Dr. Rafael Acevedo (fallecido) y al Dr. Luis Alberto Montero, profesores cubanos, las puertas que me abrieron en el desarrollo de mis conocimientos, lo cual definió en gran medida mi camino en el orden profesional: el primero, me adentró en el mundo de la Química Física, para después colocarme en el camino de la Química Teórica; el segundo me ayudó a transitar por ese camino y me mostró que la Química del Estado Sólido podía ser una alternativa interesante para un Químico Teórico.

En tercer lugar, un agradecimiento a mis compañeros y profesores de la Maestría; a su coordinador, el M. en C. Víctor M. González por hacerme avanzar de meta en meta; a mis profesores por los conocimientos transmitidos y por el espíritu de respeto y colectividad con que trabajamos; a mis compañeros Anita, Hildegarh, Lupita, Leti, Chelis, Rafa y Gabriel, porque trabajando uno para todos y todos para uno, hicimos equipo y salimos adelante... ¿Qué quedó? una sincera amistad. Particularmente para Anita un agradecimiento, porque juntas aprendimos que la verdadera amistad no tiene fronteras ni de distancia, tiempo o creencias, y que lo importante en la vida es no perder la fe. Igualmente, al M. en C. Adolfo Obaya y a la Sra. Irma Aragón les agradezco la ayuda y orientación de todo tipo prestada, lo cual se valora mucho cuando estamos lejos de nuestra tierra.

Agradezco al Dpto. de Física de la Facultad de Ciencias, las facilidades brindadas para trabajar en sus instalaciones de cómputo y poder realizar todos los cálculos que requirió esta investigación; en especial al Fis. Cesar Zepeda, responsable de cómputo.

Agradezco al Centro de Investigaciones Teóricas de la FES Cuautitlán a través de la Dra. Suemi Rodríguez, el Sr. Rafael Manzo, el Prof. Rodolfo Huerta, y la Sra. Ana M^o Ochoa, el apoyo brindado en la etapa final de este trabajo de tesis. En especial, a la Dra. Suemi la ayuda brindada, sobre todo en momentos donde se requería de un optimismo que me supo transmitir.

Agradezco a los Drs. Rafael Baquero y Miguel Castro y al M. en C. Víctor M. González: el haber accedido ha participar como tribunal en este exámen de grado y por las sugerencias y recomendaciones hechas a la tesis.

Agradezco a mis compañeros del Dpto. de Química del Instituto Superior Pedagógico "E.J. Varona" de la Ciudad Habana y en especial al Dr. Alfredo Álvarez, su Rector, el haberme dado la posibilidad de realizar los estudios de posgrado cuya primera etapa es esta tesis.

Agradezco a mis amigos acá en México, el espacio que me dan, y los momentos de alegría compartidos y en especial, a la Sra. Consuelo Irazoque, por su hospitalidad, sus consejos y sus pláticas.

RESUMEN

Los óxidos tipo perovskitas, además de la importancia tecnológica que en un momento determinado tuvieron por su posible aplicación como catalizadores también han sido muy estudiados como modelo de superficie catalítica en reacciones de catálisis heterogénea.

Es conocido que la acción de un catalizador en una reacción química es bajar la barrera de energía de la misma, llevándola por el camino que involucre el estado de complejo activado menos energético; sin embargo, en la Catálisis Heterogénea, este fenómeno está relacionado además, con el debilitamiento de los enlaces entre los átomos de la superficie que forman el centro activo y el reforzamiento de aquellos entre la Superficie y las moléculas reaccionantes, como resultado de lo cual se produce un proceso de transferencia de carga, que puede ser una evidencia de la existencia de un proceso activado, esto es, de quimisorción. Tanto la formación del estado precursor Superficie-adMolécula como el proceso de transferencia de carga entre ellos, deben favorecerse en dependencia de las energías y simetrías de los correspondientes orbitales interactuantes; por ello, un estudio de ésta interacción a nivel de las estructuras electrónicas de las Superficies Catalíticas y la adMolécula puede resultar útil para enriquecer la teoría sobre los procesos de quimisorción y encontrar alguna correlación con la Actividad Catalítica.

A tal efecto, en el presente trabajo fue modelado el proceso de Oxidación Catalítica del CO sobre superficies $LaMO_3$ para $M = Cr^{3+}, Mn^{4+}, Fe^{3+}, Co^{3+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}$ a nivel de estructura electrónica, utilizando el Método de Hückel Extendido en la variante de sólidos con un cálculo tipo amarre fuerte, y considerando el teorema de Bloch.

De ésta forma, la tesis se estructura en 5 capítulos. En el primer capítulo se exponen los aspectos relativos a las Teorías Cinéticas clásicas de la Catálisis Heterogénea y las cuestiones actuales que, a la luz del desarrollo de la Ciencia de las Superficies han venido a enriquecer o constatar el esquema actual sobre el Mecanismo de la Catálisis Heterogénea. En el segundo capítulo se describen las evidencias experimentales y teóricas resultantes de los intensos estudios de la oxidación del CO, primero sobre superficies de metales de transición, tomados como antecedente importante y más tarde sobre superficies $LaMO_3$, las cuales se extendieron por más de una década. El tercer capítulo desarrolla de forma cronológica las bases de la Mecánica Cuántica en su aplicación al cálculo de moléculas y su extensión a sólidos, para finalmente describir y analizar críticamente las ventajas del uso método utilizado, sin desconocer sus limitaciones.

En el cuarto capítulo se analiza, desde un punto de vista químico-cuántico la Estructura de bandas y Densidades de Estado de las Superficies estudiadas, tomando como prototipo la del $LaNiO_3$. El proceso de optimización de estas superficies según requerimientos definidos para acercar el modelo lo más posible a la realidad, así como la definición e identificación de estados superficiales también fueron descritas. Finalmente, en el capítulo cinco se discuten los resultados relativos al proceso de interacción Superficie-adMolécula, en términos de Estructura de Bandas, Densidades de Estado, Cargas Orbitales y Ordenes de Enlace (COOP: Crystal Orbital Overlap Population), quedando establecido que (i) La formación de carbonato como estado precursor mejora el proceso de quimisorción al facilitar el rompimiento del enlace $M-O$; (ii) El proceso de interacción genera estados superficiales que determinan las geometrías más favorecidas del Estado Precursor; (iii) Existe un doble mecanismo de transferencia de carga tipo CO-metal, solo que un O, actúa como intermediario y además, las vías de transferencia electrónica no son puramente σ o π , producto de la formación de estados hibridizados $t_{2g}-e_g$; (iv) Las curvas de Densidades de Estado, pueden ser un parámetro importante en la predicción de actividades catalíticas y (v) El centro activo incluye, no solo los Oxígenos superficiales, sino además el Metal de Transición.

INDICE

INTRODUCCION	1
CAPITULO 1. Teoría de la Catalisis Heterogénea	
1.1 Introducción Histórica	3
1.2 Desarrollo de las Teorías Clásicas sobre las Velocidades de Reacción	6
1.3 Teoría de la Catalisis Heterogénea	12
1.3.1 Mecanismo de la Catalisis Heterogénea: Adsorción, Desorción y Quimisorción	14
1.3.2 Teoría de los Centros Activos	16
1.3.3 La Ciencia de las Superficies: Surgimiento y Contribución a la Teoría de la Catalisis Heterogénea	18
CAPITULO 2. Fenomenología de la Oxidación Catalítica del CO sobre perovskitas LaMO, para M = Cr³⁺, Mn³⁺, Fe³⁺, Co³⁺, Ni³⁺, Cu³⁺.	
2.1 Antecedentes: Quimisorción sobre Metales y Óxidos de Metales	21
2.2 Estructura de los óxidos tipo perovskitas LaMO,	25
2.3 Estudios Experimentales	26
2.4 Estudios Teóricos	31
CAPITULO 3. La Teoría de Hückel Extendido y sus Aplicaciones	
3.1 Generalidades	34
3.2 La Teoría de Hückel Extendido en Moléculas	49
3.3 La Teoría de Hückel Extendido en Sólidos	56
3.4 Interacción Orbital en Procesos de Quimisorción	62
CAPITULO 4. Estudio de Superficies LaMO,	
4.1 Estructura Electrónica del Sólido	74
4.2 Diseño del modelo de Superficie: LaNiO, como prototipo	84
4.3 Estructura de Bandas de la Superficie	85
4.4 Diseño y Optimización de una Superficie Catalítica: LaNiO, como prototipo	94
CAPITULO 5. Modelación Catalítica de la Quimisorción del CO a CO₂	
5.1 Optimización del Estado Precursor: LaNiO, como prototipo	99
5.2 Estructura de Bandas y Análisis de la Composición Orbital: LaNiO, como prototipo	104
5.3 Análisis de las Curvas de Densidad de Estado	109
5.4 Elucidación del Mecanismo de Transferencia de Carga	111
5.5 Actividad Catalítica a nivel de Interacción Orbital en la Serie: M = Cr ³⁺ , Mn ³⁺ , Fe ³⁺ , Co ³⁺ , Ni ³⁺ , Cu ³⁺	114
CONCLUSIONES	117
APENDICE	119
BIBLIOGRAFIA	122

GLOSARIO DE ABREVIATURAS

- CA:** Complejo Activado
COOP: Población de Traslapo de Orbitales Cristalinos (Crystal Overlap Orbital Population)
DE: Densidades de Estado
EB: Estructura de Bandas
EHM: Método de Hückel Extendido (Extended Hückel Method)
ECSA: Espectroscopía Electrónica para Análisis Químico
EXAFS: Espectroscopía de Absorción Extendida de Rayos X
HF: Hartree Fock
HOMO: Orbital Ocupado de mayor Energía (High Occupied Molecular Orbital)
HREEL: Espectroscopía de pérdida de Energía Electrónica de Alta Resolución
LEED: Difracción de Electrones de baja Energía (Low Electron Energy Diffraction)
LUMO: Orbital Desocupado de menor Energía (Low Unoccupied Molecular Orbital)
SCF: Campo Autoconsistente (Self Consistent Field)
OA: Orbital Atómico
OC: Orbital Cristalino
OM: Orbital Molecular
OM-CLOA: Orbital Molecular como Combinación Lineal de Orbitales Atómicos
OS: Orbitales de Slater
PA: Producto Antisimétrico
S: Sólido
SL: Superficie Libre (sin oxígeno apical)
SO: Superficie Oxigenada (con oxígeno apical)
TB: Teoría de las Bandas
TC: Teoría de las Colisiones
TCA: Teoría del Complejo Activado o de las Velocidades Absolutas
TEV: Teoría del Enlace de Valencia
TOF: Teoría de Orbitales Frontera
TOM: Teoría de Orbitales Moleculares
UPS: Espectroscopía Fotoelectrónica de Radiación Ultravioleta (UV Photoelectron Spectroscopy)
XAFS: Espectroscopía de Absorción Final de Rayos X
XPS: Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (X Rays Photoelectron Spectroscopy)
XRD: Difracción de Rayos X (X Rays Diffraction)

LISTADO DE VARIABLES DEL CAPITULO 1

A: Factor de Frecuencia en la Ecuación de Arrhenius
 E_a : Energía de Activación
 E_F : Energía de Fermi
 ΔG : Variación de la Energía Libre de Gibbs
 ΔH : Variación de la Entalpía de Reacción
 k : Constante Específica de Velocidad de Reacción
 k_B : Constante de Boltzmann
P: Factor Estérico o de Probabilidad
R: Constante de los Gases
 ΔS : Variación de Entropía Reacción
T: Temperatura Absoluta
Z: N° de Colisiones

LISTADO DE VARIABLES DEL CAPITULO 3

α : Función de Espín con valor propio asociado $-\frac{1}{2}\hbar$
 β : Función de Espín con valor propio asociado de $+\frac{1}{2}\hbar$
 η : Función de Espín
 δ_{ij} : Delta de Kronecker
E, e , ϵ , ϵ : Energías
 Ψ , ψ , Φ , ϕ , κ : Funciones de Onda
 \mathcal{F} : Operador de Fock
 \mathcal{H} , h : Operador Hamiltoniano
 h : Constante de Planck
 \hbar : Constante de Dirac
 J_{ij} , α_{ij} , α_{ij} : Operador o Integral de Coulomb
 K_{ij} , H_{12} : Operador o Integral de Intercambio
 k : Vector de Onda
 p : Orden de Enlace
 q : Carga
 r_{AB} : Distancia Internuclear
 r_{ij} : Distancia electrón-electrón
 S_{ij} , $S_{\mu\nu}$, S_{12} : Integral de Trastape
 t : Coeficiente de Mezcla de Orbitales

INTRODUCCION

A partir de la década de los 70, junto con la prosperidad que brindaba el desarrollo industrial de las grandes ciudades, se comenzó a afrontar un serio problema de contaminación del aire, al detectarse que densas nubes de gases, cubrían muchas de las grandes ciudades; tales nubes eran el resultado de los residuos que industrias, plantas generadoras de electricidad y vehículos de transporte terrestre enviaban a la atmósfera. Es así como la contaminación del medio ambiente y la calidad del aire pasaron a ser un *problema social global*, el cual, además de afectar la salud del hombre, generaba cambios climáticos bruscos, producto de la acumulación de gases como CO , NO_x , SO_x , CH_4 , y ciertos hidrocarburos, así como fluorocarbonos clorados y determinados compuestos organometálicos, estos últimos resultado del desarrollo de tecnologías sintéticas; dentro de estos cambios climáticos encontramos la lluvia ácida, el efecto de invernadero, el agujero de ozono, la descongelación de los casquetes polares (con el consiguiente aumento del nivel del mar) y variaciones severas de temperatura a nivel global.

Es por ello que en la actualidad, el análisis de la calidad del aire constituye (o debe constituir) motivo de preocupación de las autoridades y todas aquellas personas vinculadas de alguna manera con la ciencia y la industria. A tal efecto, han sido establecidas regulaciones acerca de los niveles permisibles de existencia de ciertos gases en la atmósfera, así como estrategias y proyectos de investigación dirigidos a eliminar de alguna manera la presencia de tales gases en cantidades dañinas.

Particularmente, la emisión de gases de los escapes de los vehículos de transporte terrestre ha sido analizada y se han establecido niveles permisibles de emisión de gases tóxicos a la atmósfera¹. Estas regulaciones han podido cumplimentarse gracias al diseño de *los catalizadores anticontaminantes o convertidores catalíticos*.

Los catalizadores anticontaminantes son ciertos materiales que pueden ser metales nobles, mezclas de estos con otros metales, o también óxidos simples o mixtos, los que aportan una superficie sobre la cual se lleva a cabo un proceso de quimisorción que oxida el CO a CO_2 , reduce los óxidos de nitrógeno y azufre, y oxida los hidrocarburos resultantes de procesos de combustión incompleta.

Las principales características de estos catalizadores son su alta resistencia a la temperatura y al envenenamiento, su amplio espectro de acción, alta actividad catalítica, selectividad y larga vida. Los catalizadores anticontaminantes más usados son los constituidos por metales nobles como el Pt , Pt/Pd , Pt/Rh , Pd/Rh , $Pt/Pd/Rh$, en ocasiones soportado sobre cordelita, alúmina o ciertas aleaciones compuestas por Fe , Cr , Al o CeO_2 . Diferentes diseños han sido realizados con el objetivo de optimizarlos desde el punto de vista tecnológico²; la tecnología de estos catalizadores ha sido un éxito pero aun se continúa la búsqueda de mejores catalizadores.

Aunque han sido reportados como muy activos los metales del grupo del platino³, siempre

existieron intentos de sustituirlos por óxidos mixtos que combinaban bajo costo con una relativa actividad catalítica. Dentro de estos óxidos se encuentran las perovskitas ABO_3 , siendo A , un metal alcalino, alcalino térreo o de tierras raras y B por lo general, un metal de transición; a pesar de que las perovskitas, en su momento ofrecieron una alternativa económica interesante, su alta sensibilidad al envenenamiento con azufre constituyó un serio impedimento para su aplicación. La importancia actual viene determinada por su utilidad como modelo prototipo de catalizadores en la catálisis heterogénea¹, lo anterior, debido a su gran versatilidad (esto es, la gran variedad de iones A y B que pueden formar parte de ellas), por la variedad de estados de oxidación que pueden presentar los átomos B y por lo misterioso e incitante que siempre ha sido el estudio del papel de los electrones d de los metales de transición en las propiedades físicas y químicas de estos, y en específico de su actividad catalítica.

Particularmente, la oxidación del CO sobre un catalizador tipo perovskita a temperaturas entre $100^\circ C$ y $300^\circ C$ ha sido sugerida como un ejemplo de catálisis que por su sencillez resulta útil para cualquier estudio teórico del fenómeno de la catálisis heterogénea. De esta forma, resultó interesante para nosotros investigar la correlación estructura electrónica-actividad catalítica en perovskitas ABO_3 , para $B = Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu$. La exclusión del vanadio y la incorporación del cobre, permitiría estudiar seis materiales de estructura electrónica semejante tres a tres.

Investigar el fenómeno de la catálisis heterogénea significa dar respuesta a muchas incógnitas que tienen que ver con la reactividad de las superficies, los enlaces entre los átomos en las mismas y su interacción con las moléculas del adsorbato. En este campo, nuevos conceptos han sido sugeridos en los últimos tiempos para describir el complejo mecanismo de la catálisis heterogénea, dentro del cual la naturaleza y número de los sitios activos, el proceso de transferencia de carga Superficie Catalítica-Adsorbato y el proceso de rompimiento y formación de nuevos enlaces juegan un papel esencial; ello demanda la necesidad de un estudio teórico que complemente y a la vez se sustente, en los resultados experimentales que se han obtenido en los últimos años, por el desarrollo vertiginoso que han tenido las técnicas de caracterización de superficies, las que ya permiten monitorear la acción del catalizador al nivel atómico molecular.

Llegar a ello, partiendo de la estructura electrónica de la superficie o del sistema superficie-adsorbato, significa comenzar a hablar en el lenguaje de la Física y la Química del Estado Sólido, de la Ciencia de las Superficies, y adentrarnos en la Teoría de las Bandas sin abandonar algunas teorías químicas sobre enlace y reactividad, de gran valor metodológico conceptual, como lo son la Teoría de Orbitales Moleculares y la Teoría de Orbitales Frontera. Sobre la base de este enfoque, trataremos de describir el mecanismo de rompimiento y formación de enlaces, el carácter activado del proceso de quimisorción y la reactividad de las superficies catalíticas, dadas por la naturaleza de sus sitios activos.

Para ello utilizaremos el *Método de Hückel Extendido*, ampliado por el propio R. Hoffmann y M-H. Whangbo a sólidos y superficies en los años 80. Este método, visto con reserva por muchos teóricos, puede ser una muy útil herramienta para el químico, si éste lo trabaja con pleno conocimiento de sus limitaciones, pero aprovechando su accesibilidad para el estudio del enlace químico a nivel de interacción orbital.

El objetivo de la presente investigación es *modelar la oxidación catalítica del CO sobre perovskitas $LaMO_3$ ($M = Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu$), realizando un estudio químico cuántico a nivel de interacción orbital que permita poder explicar ciertos aspectos del mecanismo de la catálisis heterogénea y encontrar alguna correlación estructura electrónica-actividad catalítica.*

CAPITULO 1. Teoría de la Catálisis Heterogénea

1.1 Introducción histórica

El desarrollo de las ideas sobre la catálisis ha tenido como escenarios tanto las investigaciones en el campo de la ciencia química como de la tecnología química.⁶

Así, la primera descripción puramente química de un proceso catalítico en la que se plantea la formación de un estado intermedio, fue dada por B. Désormes y N. Clément, para la formación de H_2SO_4 en el proceso de cámaras de plomo, iniciándose así el estudio de los efectos catalíticos.

En los años siguientes fueron reportados el estudio de la hidrólisis del almidón a glucosa en presencia de ácido por G.S. Kirchhoff en 1814 y el estudio de la oxidación de compuestos orgánicos en presencia de superficies metálicas por H. Davy en 1817 y E. Davy en 1820; ello sentó las bases para el descubrimiento en 1822 por J.W. Dobereiner de que el dióxigeno y el dihidrógeno se combinaban en presencia de platino dividido, evidencia que utilizó para construir una lámpara que producía una llama, a partir de tal reacción. Posteriormente fue encontrado que el platino también ayudaba a la oxidación del CO y el etanol.

En 1836, J.J. Berzelius definió el fenómeno y lo denominó *catálisis*, sugiriendo la existencia de fuerzas catalíticas que gobernaban el desarrollo de tales procesos.

En la industria, durante el siglo XIX, la tecnología basada en la catálisis tuvo como escenarios importantes la producción de H_2SO_4 , álcalis y blanqueadores. En 1831 P. Phillips intentó preparar H_2SO_4 , pasando SO_2 y aire a través de platino incandescente; aunque la reacción produjo SO_3 , el proceso no fue un éxito comercial. Pero con el desarrollo de la industria de los desecantes se renovó el interés por la oxidación catalítica del H_2SO_4 , y es así como R. Messel en 1875 desarrolla el proceso de producción del oleum en presencia de platino. Por su parte, la demanda de la producción de cloro como blanqueador lleva a H. Deacon en 1860 a ensayar la obtención de cloro por oxidación del ácido clorhídrico en presencia de cloruro de cobre(II) que luego fue llamado proceso Deacon.

El uso del níquel como catalizador fue iniciado por L. Mond quien observó en 1890 que las válvulas de níquel eran corroídas por gases conteniendo CO ; introdujo así una reacción del aire con carbon incandescente, la que liberaría un gas bajo en valor combustible pero que por la facilidad y bajo costo del proceso fue de amplio uso en la industria; le siguió P. Sabatier quien en 1897 desarrolló la hidrogenación de un compuesto orgánico insaturado sobre níquel para dar hidrocarburos saturados.

En el campo de la *ciencia*, desde mediados del siglo XIX se fueron diferenciando tres ramas importantes de la Físicoquímica; de ellas la termodinámica y la cinética química permitieron esclarecer las diferencias entre extensión y velocidad de las reacciones químicas, quedando bien definidos conceptos como el de velocidad, orden y molecularidad de una reacción,

por las contribuciones de L. Wihelmy en 1850 y M. Berthelot algo después; C.M. Guldberg y P. Waage en 1867 y J.H. Van't Hoff en 1877.

El siglo XX trajo para la *industria*, un desarrollo grande en la rama de los plásticos, textiles sintéticos, elastómeros y aceites lubricantes y comestibles entre otros, lo que produjo demandas importantes de compuestos orgánicos como materias primas, en diferentes ramas de la industria; tales sustancias orgánicas se obtenían del petróleo y el gas natural.

La producción catalizada de metanol, a partir de CO y H_2 , en presencia de ZnO/Cr_2O_3 fue introducida en 1923 y es así como a partir de 1931 comienza el estudio sistemático de la química de hidrocarburos derivados del petróleo; dentro de este estudio, la preparación de hidrocarburos líquidos de alto peso molecular dio paso a un periodo de 30 años en el cual la tecnología de la catálisis se desarrolló vertiginosamente al comenzar su aplicación en la conversión de aceites para motores, el craqueo de largas cadenas de hidrocarburos a productos de bajo peso molecular y las reacciones de alquilación para producir gasolinas de alto octanaje y sustancias orgánicas de importancia comercial; fue incrementado el uso de óxidos como catalizadores y comenzó la utilización de metal aluminio-silicatos.

También fueron importantes en este siglo, los procesos comerciales ligados a la fijación de nitrógeno atmosférico a la tierra; las demandas en la industria de fertilizantes y la manufactura del ácido nítrico precisaron de la producción en gran escala de amoníaco y ello llevó a considerar la síntesis del amoníaco a partir de dinitrógeno y dihidrógeno como vía para producir amoníaco de forma más eficiente; en 1909, F. Haber añade exitosamente hierro como catalizador a esa mezcla de gases, después de haber probado una gran cantidad de materiales; la principal contribución de Haber fue la identificación de un buen catalizador para la síntesis del amoníaco, lo cual fue una prueba más de que la ciencia y la tecnología de la catálisis surgían como campos de acción importantes dentro de la Química.

La crisis energética de principio de los años 70 renovó el interés por la búsqueda de tecnologías para la producción de químicos y combustibles usando carbón, materia orgánica y gas natural, más que el propio crudo; surgen así nuevas generaciones de catalizadores, junto con una transición de la era del petróleo a la del gas natural.

Paralelamente a ello, como ya se apuntó, comenzó la preocupación por los problemas de la contaminación que generaba la industrialización y la transportación terrestre; la búsqueda de tecnologías que ayudaran a la protección del medio ambiente, saneando las aguas y la atmósfera, fueron otras direcciones donde la catálisis heterogénea encontró gran aplicación.

En este mismo periodo, la ciencia moderna de las superficies fue aplicada intensivamente para explorar la acción de los catalizadores al nivel molecular, caracterizar las superficies activas y esclarecer detalles de los pasos elementales de los mecanismos de reacción. Todo ello con el objetivo de mejorar el diseño de los catalizadores en cuanto a selectividad y actividad catalítica, ayudando al desarrollo de nuevos catalizadores para nuevas reacciones químicas.

Es así como en los últimos 20 años, la ciencia de las superficies ha jugado un papel de avanzada, en la comprensión del mecanismo de la catálisis heterogénea a nivel molecular y en la definición de nuevos conceptos.

En el campo de la *ciencia*, para la cinética química en general y la teoría de la catálisis en particular, el periodo de 1915-1940 fue muy fructífero tanto al nivel empírico como teórico. En estas direcciones pueden destacarse los trabajos de I. Langmuir, P.H. Emmet y C.N. Hinshelwood, A. Sherman y H. Eyring en relación con estudios cinéticos de velocidades de

adsorción y cálculos de energías de activación; J.K. Roberts y H.S. Taylor en la definición de la quimisorción como un proceso activado diferenciado del proceso de fisisorción y los trabajos de este último en la teoría sobre la existencia de sitios activos.

En la elaboración de las teorías de las velocidades de reacción, debe mencionarse el primer intento, hecho por H. Eyring y M. Polanyi en 1931 de construir una superficie de energía potencial, y de esta forma evaluar la energía de activación a partir de propiedades atómicas y moleculares; ello se basó en el esquema de F. London sobre el carácter adiabático de las reacciones químicas, lo que permitió evaluar la energía potencial de un sistema de tres y cuatro átomos en función de las distancias interatómicas; surgen así, los conceptos de estado de transición o activado y el de camino de reacción.

En la actualidad, un conjunto de nuevas direcciones han sido definidas para la *Ciencia y la Tecnología de la Catálisis*, dentro de las cuales podemos citar:

-Producción de químicos y combustibles líquidos del gas natural, conocido como activación de los alcanos y donde la conversión de metano, etano y propano usando como catalizadores, óxidos metálicos de metales alcalinos (*Li, K*), alcalino térreos (*Mg, Ca*), de transición (*Mn, Ni*) y nobles (*Pd*), así como superácidos y zeolitas han sido reportados como buenos; las reacciones de deshidrogenación oxidativa y oligomerización a productos de 4 y 6 átomos de carbono han sido las más estudiadas y se prevén grandes avances en esta dirección.

-Reducción de *NO*, por reacción con *CO*, hidrocarburos ligeros o *NH₃*; estos óxidos son producto de las emisiones de gases de los escapes de los vehículos automotores y de las plantas generadoras de electricidad y ejercen una acción contaminante fuerte. Han sido ya ensayados óxidos de metales de transición y metales nobles soportados sobre materiales de alto desarrollo superficial como los propios óxidos o la zeolita.

-Nueva generación de catalizadores de 100% de selectividad por analogía con catalizadores biológicos en reacciones como oxidaciones parciales, hidrogenaciones, isomerizaciones y polimerizaciones.

-Nueva generación de catalizadores selectivos para la síntesis estereoespecífica de drogas y biomoléculas.

-Demandas en la preparación de peróxido de hidrógeno para múltiples aplicaciones como agente oxidante, entre las que se encuentra el ser posible sustituto del cloro en la purificación de las aguas; en este sentido, el desarrollo de rutas catalíticas para su síntesis directa de dihidrógeno y dióxígeno pasa a ser un reto importante.

-Celdas de combustión, cuyas principales limitaciones han sido el bajo poder generador de carga; a ello podría ayudar, un proceso químico que con la ayuda de un catalizador electrodo-supercel mas activo, hiciera mas eficiente la conversión de energía química en electricidad.

-Disociación fotoquímica de agua y dióxido de carbono, la cual es ya un campo activo de investigación y requiere de catalizadores adecuados que hagan mas eficiente la producción fotocatalizada de dihidrógeno y dióxígeno así como la de carbono.

Indudablemente, los avances en el diseño de sistemas catalíticos con una elevada actividad y selectividad, posibilitarán en un futuro poder *dirigir* los procesos químicos; pero ello dependerá, de los adelantos que, tanto en las técnicas experimentales de análisis de superficies catalíticas, como en los métodos de estudio teórico del fenómeno de la catálisis heterogénea se alcancen.

1.2 Desarrollo de las Teorías Clásicas sobre las Velocidades de Reacción

El establecimiento de las teorías clásicas de la catálisis heterogénea tuvo sus orígenes en la propuesta de S. Arrhenius⁹ en 1889, surgida para explicar la influencia de la Temperatura en la velocidad de inversión de la sacarosa.

Señaló Arrhenius la existencia de un equilibrio entre moléculas pasivas y activas de las sustancias reaccionantes, siendo estas últimas, las que poseían la energía necesaria para dar el producto de la reacción.

Ello fue expresado por la conocida ecuación empírica:

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (1)$$

donde k es la constante específica de velocidad de reacción o velocidad específica, A se denomina Factor de Frecuencia o N° de colisiones y E_a , Energía de Activación de la reacción, R la constante de los Gases y T la Temperatura Absoluta. El carácter empírico de la ecuación anterior, motivó que se dedicaran grandes esfuerzos al esclarecimiento de la naturaleza de la Energía de Activación y el Factor de Frecuencia con la certeza de que ello sería la fuerza motriz del desarrollo de posteriores sistemas teóricos.

Energía de Activación

El primer cálculo consistente de la Energía de Activación, a partir de parámetros moleculares de los reaccionantes, fue realizado por F. London, quien sugirió que podría considerarse a las reacciones químicas como sistemas adiabáticos en el sentido en que no involucran transiciones electrónicas; sobre esta base, representó el estado del electrón por una función Ψ y evaluó tal función a través del curso de una reacción química, utilizando el formalismo de la Mecánica Cuántica. Realizando ciertas aproximaciones, derivó una ecuación que permite calcular la variación de la Energía Potencial de un sistema de tres átomos hidrogenoides X , Y y Z , en función de las distancias interatómicas; la reacción pudiera representarse como:



obteniéndose la ecuación siguiente, conocida como ecuación de London¹⁰:

$$E = J_{XY} + J_{YZ} + J_{XZ} - \left[\frac{1}{2} \left[(K_{XY} - K_{YZ})^2 + (K_{YZ} - K_{XZ})^2 + (K_{XZ} - K_{XY})^2 \right] \right]^{1/2} \quad (2)$$

donde J_{XY} , J_{YZ} y J_{XZ} son las integrales de Coulomb de los electrones correspondiente a los átomos X - Y , Y - Z , y Z - X respectivamente y K_{XY} , K_{YZ} y K_{XZ} son las correspondientes energías de intercambio o resonancia.

Los valores de estos parámetros dependen de las distancias entre los átomos, y la solución de las correspondientes integrales dio una *Superficie de Energía Potencial* en la que se presenta la variación de la Energía Potencial en función de las distancias interatómicas.

Aun en el caso mas simplificado de que X , Y y Z sean átomos de hidrógeno y que el esquema de acercamiento fuese lineal, encontrar la configuración correspondiente al mínimo de energía para cada distancia relativa entre los átomos es un procedimiento de gran dificultad que involucraría la solución exacta de las integrales anteriormente mencionadas. La posibilidad de una solución aproximada fue considerada en 1931 por H. Eyring y M. Polanyi¹¹, al utilizar un método semiempírico para el cálculo de las integrales de Coulomb y Resonancia.

la figura 1-1 muestra el *Diagrama de Superficies de Energía Potencial* calculado. La línea de puntos en la figura 1-1 señala el camino mas probable (menos energético) que seguirá la reacción; éste se denomina *camino* o *coordenada de reacción* y pasa a través de dos valles y una meseta o punto de silla.

Si nos desplazamos a lo largo de la coordenada de reacción, la separación entre Y y Z aumenta y con ello la energía potencial del sistema se incrementa primero lentamente y luego mas rápidamente. Toda vez que X se va acercando, existe una distancia crítica o de *colisión* donde la energía traslacional de X se convertirá en energía vibracional del enlace $Y-Z$: si la energía convertida es suficiente, el enlace YZ vibrará desde su posición de equilibrio hasta la distancia correspondiente al estado de *Complejo Activado* ubicado en la

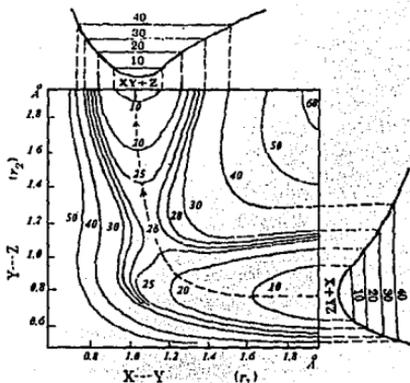


Figura 1-1. Superficie de Energía Potencial



Figura 1-2. Energía Potencial en la coordenada de reacción.

estructurales y energéticas del estado de transición y la sección transversal total en las superficies de energía potencial en sistemas sencillos. En este sentido se ha mostrado la importancia de los estados vibracionales y rotacionales en relación con la existencia de efectos topológicos¹¹, el ajuste cada vez mayor de los cálculos teóricos con las mediciones experimentales nos habla de la validez de los postulados fundamentales de la *TC.A.*

Factor de Frecuencia

La determinación del Factor de Frecuencia, tuvo otra evolución histórica. La primera interpretación consistente de *A* fue dada por W.C.McC. Lewis en 1928, como un factor asociado al *N*° de colisiones entre las moléculas reaccionantes de un gas; ésta hipótesis dio lugar a la *Teoría de las Colisiones (TC)*. Según ésta teoría, la velocidad de reacción es proporcional (a) a la frecuencia con la que colisionan las especies reaccionantes entre sí (la cual puede ser evaluada por la Teoría Cinético Molecular de los Gases) y (b) a la probabilidad de que la colisión sea suficientemente energética para que la reacción tenga lugar. De acuerdo con la Ley de Distribución de Boltzmann, la proporción de tales colisiones a una temperatura *T* es $\exp(E_a/RT)$. Así, para una reacción entre dos especies *X* y *Y*, la velocidad específica *k* según la *TC* toma la forma de la ecuación de Arrhenius:

$$k = Z \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-3} \text{ seg}^{-3} \quad (3)$$

donde *Z* es la frecuencia de colisión:

$$Z = \sigma_{X,Y} \left[8\pi k_B T \left(\frac{m_X + m_Y}{m_X m_Y} \right)^{1/2} \right] \quad (4)$$

$\sigma_{X,Y}$ es la sección eficaz de colisión molecular de *X* y *Y*, m_X y m_Y las masas respectivas y k_B la constante de Boltzmann.

Sin embargo, la prueba de la validez de tal resultado, se daría evaluando la Energía de Activación experimentalmente mediante la ec.(1) y comparando ese valor con el obtenido por la ec.(3) en la cual se calcularía *Z*, usando diámetros moleculares derivados de datos experimentales, tales como mediciones de viscosidad; por esa vía fueron encontradas un buen número de reacciones que se llevaban a cabo de forma mucho más lenta que lo esperado por la *TC*. Al parecer, existía algún factor, no considerado dentro de las hipótesis de las colisiones, la cual incluía además, la hipótesis sobre la activación de las moléculas reaccionantes como requerimiento necesario para la formación del producto de la reacción.

Tal factor fue denominado *Factor estérico o de probabilidad*, y simbolizado por *P*. En un primer momento, este factor mediría el grado de desviación del valor experimental de la

velocidad específica de una reacción, respecto al valor predicho por la TC.

De manera que la ec.(3), incluyendo el factor de probabilidad, se formularía como:

$$k = P Z \exp\left(-\frac{E_d}{RT}\right) \quad (5)$$

Cierta claridad en la naturaleza de este factor pudo comenzar a vislumbrarse al analizar la cinética de las reacciones reversibles.

Para una reacción reversible: $X + Y \rightleftharpoons XY$ puede formularse una expresión de la ec.(5) para el proceso directo (k_d) y otra para el proceso inverso (k_i).

De manera que el cociente k_d/k_i el cual, por definición, es igual a la constante de equilibrio del proceso quedaría formulado como sigue:

$$K = \frac{k_d}{k_i} = \frac{P_d Z_d}{P_i Z_i} \exp\left(-\frac{(E_d - E_i)}{RT}\right) \quad (6)$$

donde $E_d - E_i = \Delta H$, la variación de entalpía de la reacción (ver fig.1-1); si los tamaños y las masas de las moléculas reaccionantes y productos no difieren mucho, los valores de Z_d y Z_i , tampoco deben diferir mucho, por lo que su cociente daría cerca de la unidad; y si además tenemos en cuenta que, según el formalismo de la Termodinámica Química la constante de Equilibrio de una reacción puede formularse como: $K_{eq} = \exp(-\Delta G/RT)$ y que $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, entonces tendremos que según la TC y para una reacción reversible quedaría:

$$K = \exp\left(\frac{\Delta S}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right) = \frac{P_d}{P_i} \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right) \quad (7)$$

Como es sabido, ΔG es la variación de energía libre de la reacción y tiene que ver con la espontaneidad de la reacción; $T\Delta S$ es un factor entrópico y tiene que ver con problemas de orientación relativa de las especies reaccionantes. ΔH es la energía en forma de calor absorbida o liberada durante el proceso.

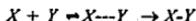
De (7), el factor P quedó asociado a un término de naturaleza entrópica, relacionado con el mejor acomodo de los átomos de las especies reaccionantes en el momento de la colisión; entonces, sustituyendo P por el factor entrópico en (5) y considerando como una reacción

elemental¹, la transformación de reaccionantes a complejo activado. $X + Y \rightarrow X^{\ddagger} \rightarrow Y$, obtenemos la siguiente ecuación:

$$k = Z \exp\left(\frac{\Delta S^{\ddagger}}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H^{\ddagger}}{RT}\right) \quad (8)$$

De manera que la formación del CA dependerá de la energía libre de activación (ΔG^{\ddagger}), la cual incluye no solo el factor térmico (ΔH^{\ddagger}), que en este caso es la energía de activación, sino también el factor entrópico (ΔS^{\ddagger}). Los tres términos de la ecuación anterior nos dicen que en la formación del complejo activado, deben existir tres requerimientos necesarios para que una "colisión" sea efectiva: (a) energético, dado por la necesaria activación de las moléculas reaccionantes, (b) geométrico, dado por la sección eficaz de choque y (c) estérico, dado por el mejor acomodo de éstas especies. La TC no podía ir mas allá en su sistema conceptual, por lo que la búsqueda del mecanismo por el cual las moléculas podían activarse, y la necesidad de encontrar una expresión para calcular el factor P , llevó a tratar de interpretar el factor de frecuencia por la Teoría del Complejo Activado o de las Velocidades Absolutas. Tratando de asociar el factor de frecuencia A con la frecuencia de vibración de los enlaces de las moléculas reaccionantes¹⁴, se dedujo una expresión para la velocidad específica de reacción, que armonizara con el concepto de Complejo Activado sugerido por el esquema de London, Eyring, Evans y Polanyi, para ello se usó el formalismo de la Mecánica Estadística. No es el objetivo de éste capítulo hacer la deducción de las expresiones asociadas a las diferentes teorías de las velocidades de reacción², sino extraer de cada una de ellas, aquellas ideas claves que permitan mostrarnos, la naturaleza de un principio empírico enunciado continuamente por los experimentalistas: *El Principio de la Activación de los enlaces*. Por ello, en este caso solo esbozaremos el punto de partida y el resultado final que conllevó a tal formulación.

La TCA considera que toda reacción química simple transcurre en un mecanismo de dos etapas. En la primera etapa las especies reaccionantes se encuentran en equilibrio con el complejo activado y en la segunda etapa se produce la transformación desde el estado de complejo activado a los productos de la reacción; de ahí que podamos plantear:



Considerando que el paso determinante es el primero, se formula la constante de equilibrio para el mismo en términos de las funciones de partición de reaccionantes y complejo activado,

¹ Una reacción elemental es aquella que se desarrolla en un solo paso, esto es, en un único acto químico de "colisión".

² Para cualquier interés en este sentido, consultar ref(8).

para más adelante relacionarla con k a través de la ley empírica de acción de masas en la cual $v = k C_X C_Y$; entonces podemos obtener que:

$$k = \frac{k_B T}{h} \frac{F_{CA}}{F_X F_Y} \exp\left(-\frac{E_a^0}{RT}\right) \quad (9)$$

donde F_{CA} , F_X y F_Y son las funciones de partición por unidad de volumen del CA y las moléculas reaccionantes y E_a^0 es la energía de activación en el $0K$; F_X y F_Y pueden ser obtenidas de datos espectroscópicos y la función de partición del complejo activado así como la energía de activación en el $0K$ (E_a^0) pueden derivarse de la superficie de energía potencial del sistema. Para el caso general en que X y Y son moléculas no lineales, la sustitución de las funciones de partición F_i de las moléculas, por las contribuciones para los diferentes grados de libertad traslacionales, rotacionales y vibracionales será:

$$A = \frac{k_B T}{h} \frac{f_v^S}{f_t^3 f_r^3} \quad (10)$$

Nótese que ya en la expresión anterior, se muestra de forma explícita la necesidad de que la "colisión" cumpla con determinados requerimientos energéticos que lleven a la formación del complejo activado. *La configuración más favorecida del complejo activado será aquella cuya geometría proporcione el estado más estable energéticamente.*

1.3 Teoría de la Catálisis Heterogénea¹

Como ilustramos al inicio del capítulo, la historia de la catálisis heterogénea, permite evaluar el papel determinante que, en el desarrollo de la Ciencia y la Tecnología han jugado las reacciones que transcurren por un mecanismo de catálisis heterogénea. Estas son reacciones en fase gaseosa o condensada que ocurren a mayor velocidad, cuando los reaccionantes se *adsorben* sobre una superficie sólida que actúa como catalizador.

La Teoría de las Velocidades Absolutas de Reacción o Teoría del Complejo Activado, puede ser igualmente aplicada a estos casos. El CA se considera igualmente en equilibrio con las sustancias reaccionantes y su formación implica una interacción previa de la o las moléculas reaccionantes, de manera que adquieran la energía y configuración apropiada.

Puede demostrarse que, como resultado de la deducción de la velocidad específica de reacción para una reacción en fase gaseosa (homogénea) y la misma reacción sobre una superficie catalítica (heterogénea):

$$\frac{v_{het.}}{v_{hom.}} = \frac{C_s}{F_s} \exp\left(\frac{\Delta E}{RT}\right) = 10^{-12} \exp\frac{\Delta E}{RT} \quad (11)$$

donde $\Delta E = E_{k_{het.}} - E_{k_{hom.}}$; considerando $V_{k_{het.}} > V_{k_{hom.}}$ como ha sido observado, deberá emplearse una superficie muy grande, del orden de 10^{13}cm^2 , a la vez que la Energía de activación del proceso heterogéneo sea menor. Se conjugan entonces dos factores, de los cuales, el más interesante para nosotros es el último.

¿Qué mecanismo es el que hace disminuir la energía de activación de un proceso catalítico heterogéneo respecto al correspondiente proceso homogéneo en fase gaseosa?

La curva de energía potencial a lo largo de la coordenada de reacción mostrada en la figura 1-4 compara la energía de activación de la reacción homogénea y la heterogénea. Obsérvese que la diferencia en las energías de activación de ambos procesos equivale al calor de adsorción, lo que se ha interpretado como una mayor afinidad entre los reaccionantes y el catalizador. De manera que a mayor calor de adsorción mayor fortaleza de los enlaces entre los reaccionantes y la superficie del catalizador. Podemos decir entonces que, *la formación de enlaces relativamente fuertes entre ciertos átomos de las moléculas reaccionantes y ciertos átomos de la superficie del catalizador debilita ciertos enlaces en las moléculas reaccionantes y se requerirá entonces de menor energía de activación para la formación del complejo activado.*

Resumiendo, podemos decir que:

- La velocidad de una reacción química depende de la efectividad de la "colisión".
- El término colisión fue definido por la TC como choque entre las moléculas reaccionantes; la TCA lo interpretó como acercamiento entre las moléculas reaccionantes a distancias suficientemente pequeñas como para dar lugar a la formación de un Estado de transición o Complejo Activado.
- La efectividad de una colisión, según la TC, depende de tres requerimientos: Energético, Geométrico y Estérico.
- La efectividad de una colisión en la TCA está asociada con la conversión de Energía de traslación de la molécula que se aproxima a formar un nuevo enlace (X) en energía de vibración del enlace que va a romperse (Y-Z), lo cual conduce a la formación del Complejo Activado (X-Y-Z) y de ahí al producto de la reacción.

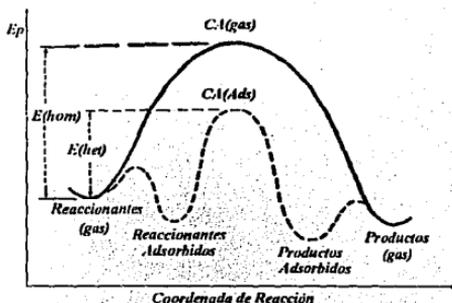


Figura 1-4. Perfil de Energía Potencial para la Catálisis Heterogénea.

- La formación del *CA* está asociada con un proceso de *activación de enlaces en el que unos se rompen y otros se forman*.
- Queda entonces justificado, por las Teorías Clásicas de las Velocidades de Reacción, el importante papel que juega el proceso de *debilitamiento y reforzamiento de enlaces* en la formación del Complejo Activado.
- En una *Catálisis Heterogénea*, donde las moléculas reaccionantes se encuentran adsorbidas a superficies que actúan como catalizador, la velocidad de la reacción es mayor que la de la reacción sin catalizador, porque la energía de activación, necesaria para formar el complejo activado es menor. Esto equivale a un proceso de activación de enlaces con menor requerimiento energético, en la medida en que los enlaces *admolécula-superficie*, ayudan a debilitar los enlaces entre los átomos de la admolécula y entre los átomos de la superficie que interaccionan con la admolécula.

Formulamos entonces la siguiente hipótesis: *En el proceso de modelación catalítica de una reacción química, el cálculo de las poblaciones electrónicas orbitales de los átomos (cargas) y entre los átomos (ordenes de enlace) que están involucrados en el proceso de rompimiento y formación de enlaces puede ser importante en la determinación del estado precursor más favorecido.*

1.3.1 Mecanismo de la Catálisis Heterogénea: Adsorción, Desorción y Quimisorción

Una reacción que ocurre sobre una superficie presenta un mecanismo general en 5 etapas cuyo paso más lento determina la velocidad del proceso global. Estas etapas son:

- (1) Difusión de los reaccionantes gaseosos a la superficie.
- (2) Adsorción de los gases.
- (3) Reacción sobre la superficie.
- (4) Desorción de los productos.
- (5) Difusión de los productos liberados de la superficie al seno de la fase gaseosa.

Existen dos razones para afirmar que es muy poco probable atribuir a los pasos (1) y (5) de difusión la categoría de pasos determinantes de la reacción, más aún cuando la reacción transcurre en fase gaseosa. En primer lugar, el coeficiente de temperatura de la velocidad de la reacción sería semejante al de difusión de los gases; sin embargo, la velocidad de difusión de los gases no varían exponencialmente con la temperatura, sino en proporción a su raíz cuadrada. En segundo lugar, las reacciones superficiales tienen por lo general energías de activación del orden de 125 kJ y los procesos de difusión presentan valores mucho menores.

En cambio los procesos (2) y (4) de adsorción y desorción, pueden competir con el paso (3) de reacción en lentitud y solo las correspondientes energías de activación pudieran ser indicadores de cual es el paso determinante en el mecanismo de la reacción.

Es conocido que existen dos tipos de adsorción de gases sobre sólidos. El primero, conocido como adsorción de Van der Waals o fisisorción, involucra fuerzas de naturaleza física como las fuerzas de dispersión o fuerzas de London; el segundo tipo está asociado a un proceso químico de ruptura y formación de nuevos enlaces y se conoce como quimisorción. La fisisorción

produce variaciones de entalpia de 20 kJ mol^{-1} ; mientras que en una quimisorción la variación de entalpia es del orden de 40 a 400 kJ mol^{-1} (de gas adsorbido); de esta forma podemos afirmar, que los procesos de quimisorción son procesos activados y por tanto lentos, como afirmó en su momento H.S. Taylor¹⁵. El diagrama de energía potencial que se muestra en la figura 1-5, ilustra el carácter activado de la adsorción química en comparación con la adsorción física.

Nótese que en el proceso de acercamiento de una molécula de un gas a una superficie a una determinada distancia surge una pequeña atracción, evidenciada por una zona de decrecimiento de la energía potencial (curva I); pero un mayor acercamiento produciría una repulsión, a menos que se produjera una asociación química Molécula del gas-Superficie, lo que llevaría a describir el sistema según la curva II, cuyo mínimo de energía potencial correspondería al estado de adsorción activada. Nótese la diferencia entre los calores de adsorción en ambos casos.

El tránsito de la adsorción física a la quimisorción se produce en el punto de intersección de ambas curvas (pto.A) y la energía E_a es la energía de activación del proceso de quimisorción; ΔH_F y ΔH_Q representan los calores de adsorción de los procesos de fisisorción y quimisorción respectivamente. *Es evidente entonces que a bajas temperaturas, la adsorción física es el proceso dominante, mientras que la quimisorción se torna importante con el incremento de la temperatura. Ello indica que éste último, es un proceso que requiere de una cierta energía mínima para que se realice.*

Si el proceso de quimisorción es un proceso activado, debe suponerse la existencia de un estado de transición o complejo activado. En efecto, cálculos realizados por A. Sherman y H. Eyring¹⁶ para la quimisorción del hidrógeno sobre carbón, permitieron establecer la mejor geometría del CA. Los mismos autores también reportaron la quimisorción del hidrógeno sobre níquel¹⁷, encontrando una relación, tanto con las distancias interatómicas entre los átomos de la superficie del níquel, como con la orientación de los planos del cristal. Similares resultados fueron encontrados por O. Beeck y co.¹⁸ para la hidrogenación del etileno sobre níquel.

Si consideramos el proceso de adsorción como una simple reacción bimolecular entre una molécula en fase gaseosa y un átomo del sólido, visto como un punto fijo de la superficie, pueden existir centros de diferente actividad, cada uno de los cuales originan una barrera de energía de activación correspondiente al CA de adsorción. Para un sitio de adsorción, aceptemos que la expresión según la TCA, para la velocidad de adsorción del gas sobre la superficie puede representarse por:

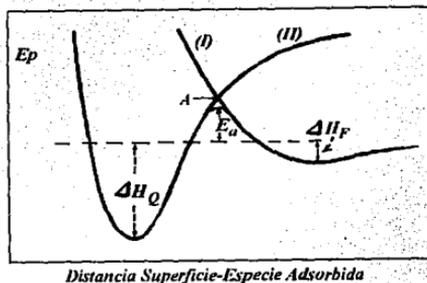


Figura 1-5. Curvas de Energía Potencial para la Adsorción Química y Física.

$$v_a = c_g c_s \frac{k_B T}{h} \frac{f_r}{F_g f_s} \exp\left(\frac{\epsilon_o}{k_B T}\right) \quad (12)$$

donde los subíndices g y s corresponden a las moléculas del gas adsorbidas y a los centros activos sobre la superficie respectivamente y f_r , es la función de partición del CA, que no incluye el grado de libertad traslacional a lo largo de la coordenada de reacción, el cual se encuentra representado por el término en $k_B T/h$; ϵ_o es el calor de adsorción evolucionado, por molécula en el OK. El cociente f_r/f_s , da la fracción del total de centros reactivos que están comprometidos en la formación del CA, y que será aproximadamente igual a la unidad para una capa de sustrato adsorbida e inmóvil en la que cada molécula de sustrato utilizará un centro reactivo.

Puede demostrarse que el considerar una capa adsorbida móvil, lleva a una ecuación en la que estaría ausente el término exponencial, por lo que puede concluirse que bajo estas condiciones el proceso de adsorción no sería activado. De esta manera, en un proceso de fisisorción, las especies están móviles por la superficie, mientras que en un proceso de quimisorción están sujetas a ella.

La validez del esquema de la catálisis heterogénea visto desde la óptica de la *Teoría de las Velocidades Absolutas o Teoría del Complejo Activado* ha sido comprobada por comparación de datos experimentales y teóricos; en este sentido se destacan los trabajos de P.H. Emmett¹⁹, para la adsorción de nitrógeno e hidrógeno sobre fierro-óxido de aluminio como catalizador.

Análisis similares pueden ser realizados para el proceso de desorción, encontrándose que la desorción de una capa inmóvil es también un proceso activado. No obstante se ha demostrado³ que por lo general en un proceso de adsorción-desorción el paso determinante es el de adsorción.

La teoría cinética de los procesos heterogéneos está basada en la aplicación de la isoterma de Langmuir. Esta ecuación se dedujo suponiendo una superficie homogénea sobre la que se adsorbía una monocapa de adsorbato y despreciando posibles interacción entre las moléculas del adsorbato. Las desviaciones de tal comportamiento, permitieron comprobar la heterogeneidad de las superficies, consistentes en átomos que por determinadas causas están más arriba del nivel medio de estas, formando picos cristalinos con valencias libres; esta variabilidad de sitios con diferentes potenciales de adsorción, permitió además constatar la hipótesis de H.S. Taylor sobre la existencia de sitios activos, que expondremos mas adelante.

Las isotermas de adsorción describen la dependencia de la fracción de recubrimiento (θ) respecto de la presión a una temperatura fija²⁰. Correcciones a la isoterma de Langmuir debidas a Brunauer, Emmett y Teller tuvieron en cuenta la formación de multicapas y llevó a la formulación de la isoterma de BET. Otras isotermas como la de Temkin o la de Freundlich han tratado de incluir la no equivalencia entre los sitios activos. Las isotermas de adsorción fueron en una etapa una herramienta importante en la caracterización de los sitios activos de superficies catalíticas y la evaluación de la actividad de estas.

1.3.2 Teoría de los Centros Activos

La consideración de que la variabilidad de la superficie, esto es la existencia de una superficie no uniforme podía también producir una variabilidad de calores de adsorción llevó en 1925 a la formulación por H.S. Taylor²¹ de la Teoría de los Centros Activos. Estableció Taylor que una superficie consistía de regiones de diferentes grados de insaturación, o mejor, átomos con cierta potencialidad para formar enlaces químicos por insuficiente saturación de sus valencias; átomos aislados en picos o bordes de la superficie eran centros más insaturados que aquellos situados en el orden cristalino normal del sólido, y por consiguiente más receptivos a la adsorción de moléculas de sustrato, por lo que los calores de adsorción serían mayores. Por consiguiente, tales sitios se saturarían primero y se observaría entonces un descenso gradual de los calores de adsorción de un proceso dado, al margen de los efectos de interacción molecular existentes en la superficie.

La constatación experimental de tal aseveración, estuvo avalada por trabajos como el de O Beeck y co.¹⁶ en 1933, y el de C.N. Hinshelwood y C.R. Prichard²² en 1925. En este último, para la reacción de H_2 y CO_2 sobre platino a $1000^\circ C$ se demostró, no solo que la cinética de la reacción estaba determinada por la adsorción de las moléculas sobre ciertos puntos preferenciales, sino que el CO_2 se adsorbía más fuertemente, lo que indicaba cierta selectividad en los átomos de la superficie a interactuar con las moléculas de sustrato; esto último evidencia que en la catálisis heterogénea existe, además de un fenómeno no localizado, asociado con la topología de la superficie otro fenómeno localizado que pudiera estar asociado a la estructura electrónica del sustrato y la superficie catalítica.

Aunque la concepción de Taylor es puramente cualitativa, representó un paso importante en el desarrollo de la teoría de la catálisis.

Posteriormente fueron derivados otros esquemas conceptuales de carácter termodinámico y cinético, así como modelos matemáticos²³ basados en las ideas de Taylor, con el objetivo de caracterizar los sitios activos en relación con las condiciones de preparación del catalizador. Dentro de estos esquemas vale la pena destacar la *Teoría Multipléctica de la Catálisis* y la *Teoría de los Conjuntos Activos*. Particularmente resulta importante mencionar algunos aspectos de la primera, ya que la segunda se aplica fundamentalmente a catalizadores sobre portadores.

En la primera se establecen dos principios: el principio de la correspondencia geométrica entre los centros activos de la superficie del catalizador y las moléculas de sustrato y el principio de la correspondencia energética dado por la afinidad entre ambos. Se define un *centro activo* como un conjunto de centros de adsorción dispuestos en la superficie en correspondencia geométrica con la estructura de la molécula de sustrato; de esta manera, durante la adsorción se forma un complejo multipléctico que depende del número de centros de adsorción que forman el centro activo; es a partir de este complejo multipléctico que tiene lugar la redistribución de los enlaces para la posterior formación de los productos de la reacción. Aunque la teoría presentó inconsistencias en su momento, presenta valor heurístico, al sugerir por vez primera en forma de postulados metodológicamente fundamentados, la importancia tanto de la geometría como de la naturaleza de los centros activos en la interacción *superficie-adsorbato*.

De acuerdo a lo anterior, en nuestra opinión, la caracterización de los sitios activos en una superficie implica, por una parte, el estudio de su geometría, esto es, su posición cristalográfica en la superficie del cristal, planos expuestos, etc... y por otra parte un estudio de la naturaleza de los sitios activos, esto es, la naturaleza de los átomos o grupos de átomos que forman el sitio activo: sus estructuras electrónicas, radios y ciertas propiedades atómico-moleculares, como el

carácter ácido base y la electronegatividad, entre otros.

Pudieramos entonces decir que la estructura y naturaleza de los sitios activos son dos factores que influyen en la actividad catalítica de una superficie. El primero puede ser considerado como un factor externo que facilita un acomodo más favorable de la molécula de adsorbato en su interacción con los átomos de la superficie y una interconversión más efectiva de las energías rotacional-vibracional en traslacional. El segundo, de carácter interno tiene que ver con la activación y reordenamiento de los enlaces y debe ser analizado a nivel de interacción orbital y de transferencia de carga electrónica; este planteamiento justifica el que ambos factores constituyan dos direcciones de investigación importantes en la actualidad, y que lejos de excluirse, se complementen.

No obstante, la mayor parte de los trabajos que se realizan en la actualidad tienen que ver más con la geometría de los sitios, la cual está más relacionada con la eficiencia del catalizador al prepararlo y es de mayor importancia tecnológica.

Sin embargo, existen ciertas evidencias experimentales acerca de la importancia de la composición del sitio activo, lo cual depende mucho de la naturaleza del adsorbato y los tipos de enlace que han de romperse y formarse. Por ejemplo, se ha demostrado que la síntesis de hidrocarburos requiere en algunos casos de un conjunto de átomos activos del metal dispuestos como un ensamble y en otros de átomos aislados. De esta forma, en la actualidad existe, contra el modelo de *ensamble*³⁴ el de considerar los sitios activos como los propios átomos individuales de la superficie del catalizador³⁵. *Sobre esta base los estudios teóricos de modelación de sistemas catalíticos adquieren especial importancia al permitir caracterizar a nivel orbital y atómico-molecular, los centros activos.*

1.3.3 La Ciencia de las Superficies; surgimiento y contribución a la Teoría de la Catálisis Heterogénea

Existen muchas áreas de traslape entre todas aquellas ciencias del estado sólido, las cuales concierne con la síntesis, y determinación de estructura, propiedades y aplicaciones de materiales. Particularmente en los últimos años, las demandas de la industria en la preparación de catalizadores de alta eficiencia, y el diseño de componentes electrónicos con determinadas propiedades ferromagnéticas han llevado a la búsqueda de técnicas de caracterización estructural cada vez más sensibles para el estudio de superficies, interfaces y placas delgadas.

Particularmente en el campo de la catálisis, la investigación de la composición y estructura de un catalizador a nivel atómico proporciona datos valiosos que pueden ser correlacionados con alguno de los dos parámetros que determinan la eficiente acción de un catalizador: la actividad y la selectividad.

La relación *estructura-actividad y/o selectividad catalítica* juega un papel importante en el diseño de nuevos catalizadores.

El análisis de superficies catalíticas está relacionado con tres aspectos importantes: naturaleza de las especies superficiales, estado químico de estas especies (ello implica conocer los estados de oxidación, enlaces, etc...) y locación o distribución de las mismas sobre la superficie.

A partir de la década de los 60 una gran variedad de técnicas físicas, principalmente espectroscópicas y difractivas comenzaron a sustituir las técnicas químicas y fisicoquímicas

tradicionales, que en el campo de la catálisis eran usadas para la caracterización de sitios activos y elucidación de leyes cinéticas y mecanismos de reacción. Era la transición entre los estudios cinéticos basados en mediciones indirectas en fase gaseosa a un monitoreo directo de las especies adsorbidas en una superficie que participaban en un proceso de quimisorción.

Estos estudios de la interacción molécula superficie a bajas temperaturas llevaron a reconocer que fuertes enlaces podían ser rotos con muy baja energía de activación, siendo ejemplos clásicos los del CO , NO y N_2 sobre superficies de hierro y la descomposición de hidrocarburos sobre superficies de metales de transición, donde los enlaces se rompían a temperaturas cercanas a $100K^{26}$.

En los últimos 15 años estas técnicas se han incrementado a tal punto que ya han surgido varios intentos de clasificarlas para su mejor estudio sistemático, combinando la forma de excitación con la forma de transmisión de información; así nos encontramos por ejemplo los sistemas: fotón-fotón, fotón-electrón, fotón-molécula, electrón-electrón, electrón-fotón, electrón-ión, ión-ión, ión-fotón, ión-electrón y especie neutra-especie neutra.

Un estudio más detallado, lo cual no es objetivo de este trabajo pudiera encontrarse en textos especializados²⁷; a continuación señalamos, de forma muy general, las más utilizadas en los sistemas catalíticos:

Fotón-fotón. En este grupo se encuentran las diferentes técnicas espectroscópicas tradicionales basadas en la capacidad de absorber o emitir energía y la relación entre estos procesos y la estructura de las sustancias; aquí podemos señalar la Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear (RMN), de Resonancia de Espín Electrónico (RSE), IR y $Raman$, Adsorción Atómica (EAA) y $Mössbauer$. Se encuentran también la Espectroscopia de Reflectancia Difusa (ERD), de Difracción de Rayos X (DRX) y Fluorescencia de Rayos X (FRX) y las Espectroscopias de Absorción Final de Rayos X ($XAFS$) y de Absorción Extendida ($EXAFS$).

La técnica de DRX permite caracterizar la estructura cristalina de materiales sólidos y $EXAFS$ con amplio rango de utilización, es adecuada para determinación de estructura local tanto en materiales cristalinos como no cristalinos y amorfos. La difracción de rayos X por la técnica de polvo permite realizar análisis de fase, determinar estructura cristalina, tamaño de partícula así como ciertos tipos de defectos y desórdenes que ocurren en un cristal.

Fotón-electrón. Otras técnicas espectroscópicas de gran utilidad son las de Espectroscopia Fotoelectrónica; estas técnicas miden la energía cinética de los electrones que son emitidos de la muestra que ha sido bombardeada con radiación ionizante o partículas altamente energéticas; esta es la base de la espectroscopia electrónica para análisis químico ($ESCA$), de la cual son conocidas la Espectroscopia Fotoelectrónica de RX (XPS) o Espectroscopia Fotoelectrónica Ultravioleta (UPS) según sea la radiación que utilice; la primera es capaz de ionizar electrones desde las capas internas y permite estudiar la composición de las superficies; la segunda solo electrones de valencia y nos da características de los enlaces y detalles de los estados electrónicos de los electrones de valencia de los átomos de la superficie.

Electrón-electrón. Se incluyen las técnicas asociadas con imágenes, como las diversas técnicas de microscopia electrónica. Mediante ellas se ha podido visualizar la topología de una superficie sólida.

Para el estudio de la disposición geométrica de los átomos superficiales una de las técnicas clásicas es la difracción de electrones de baja energía ($LEED$); el uso de electrones de baja energía asegura que el patrón de difracción registre las características superficiales de la

muestra, y no las correspondientes al bulto. Así un patrón de difracción *LEED* da en principio las características bidimensionales de las capas superficiales. esto es, detecta la presencia de terrazas, bordes y torceduras.

Existen muchos trabajos donde las herramientas de la química de las superficies ha posibilitado estudios mas detallados al nivel teórico del mecanismo de la catálisis heterogénea²⁸. Uno de los ejemplos mas relevantes ha sido la síntesis del amoniaco donde pudo confirmarse que la función primaria del catalizador, en este caso el hierro, es debilitar el enlace N-N e H-H de las moléculas de dinitrógeno y dihidrógeno; al enlazarse con estos, la superficie catalítica facilita a su vez el enlazamiento entre ambos sustratos, lo cual se traduce en una disminución de la barrera de energía para la formación del estado de complejo activado. Esta evidencia fue obtenida en 1984 por G. Ertl, M. Grunze y M.C. Tsai²⁹ usando las técnicas de *XPS* y la espectroscopia de pérdida de energía electrónica de alta resolución (*HREEL*) desarrolladas en 1960 y 1970 respectivamente. Previamente D.W. Johnson y M.W. Roberts habían realizado estudios por *XPS* de *N₂* adsorbido sobre hierro, encontrando que se producía una adsorción disociativa³⁰.

Por otra parte, estudios a baja temperatura han verificado la existencia de complejos activados para las moléculas adsorbidas³¹.

Otros estudios importantes han sido llevados a cabo por G. Somorjai y co.³²; por ejemplo, para la interacción de *O₂*, *CO*, *CO₂* y *D₂* sobre superficies de *Cu(311)* y *Cu(110)*, demostraron con ayuda de las técnicas de *LEED* y *TPD* que la superficie escalonada presentaba mayor reactividad al facilitar por su topología abierta, la activación de los enlaces; una posible explicación señala la tendencia de la superficie a minimizar las tensiones producidas por la coordinación con el adsorbato, pero esto aún no ha sido totalmente validado.

El camino de perfeccionamiento de las técnicas de análisis de superficies catalíticas continúa con el reto de detectar en un rango dinámico, por debajo de los tiempos catalíticos y al nivel molecular, el proceso de reconstrucción de éstas y el de reordenamiento de enlaces entre las superficies y las moléculas de adsorbato.

En una apretada síntesis, G.Somorjai³³ ha resumido aquellos conceptos y regularidades referentes a la teoría moderna de la catálisis heterogénea que han podido ser elucidados y enriquecidos, gracias a los avances de la Ciencia de las Superficies. Dentro de estos últimos tenemos la activación térmica de los enlaces de la que ya hemos hablado, la existencia de estados precursores (complejo activado) entre las moléculas adsorbidas y las superficies, la dependencia del grado de recubrimiento³⁴ y la topología de las superficies³⁵ con la energía de activación requerida para el rompimiento de los enlaces, y el fenómeno de reconstrucción periódica o no y de relajación de superficies limpias e inducidas por adsorbatos.

La Ciencia de las Superficies puede entonces abarcar esferas de actuación variadas pero conectadas entre sí. Los experimentalistas aplican técnicas cada vez mas precisas para el conocimiento de la composición y estructura de las superficies. Aquellos que se interesan por la catálisis investigan sistemas catalíticos reales para un mayor conocimiento de como la composición y morfología de determinadas superficies catalíticas influyen en la actividad y/o selectividad de ciertas reacciones catalíticas de interés tecnológico.

Entre unos y otros y tomando en cuenta sus resultados experimentales, están los teóricos, que modelan superficies catalíticas y sistemas molécula-superficie para derivar principios o explicar comportamientos que pudieran ser generalizados a otros sistemas catalíticos: en esta esfera de acción nos propusimos transitar con la presente investigación.

CAPITULO 2. Fenomenología de la Oxidación Catalítica del CO sobre perovskitas $LaMO_3$, para $M = Cr^{3+}, Mn^{3+}, Fe^{3+}, Co^{3+}, Ni^{3+}, Cu^{3+}$.

2.1 Antecedentes: Quimisorción sobre Metales y Óxidos de metales³⁶.

Evidencias experimentales y teóricas

Una gran cantidad de metales y óxidos de metales resultan apropiados para adsorber gases y funcionar como superficies catalíticas; dentro de estos se distinguen los metales nobles y de transición, y los óxidos de metales de transición.

Las reacciones que principalmente involucran procesos de catálisis heterogénea son la hidrogenación de las olefinas, la deshidrogenación de alcanos, la oxidación de hidrocarburos y ciertas reacciones de polimerización.

Por su relativa simplicidad y por no presentar problemas de selectividad, la oxidación del CO constituye un modelo ideal para estudiar la catálisis heterogénea y ensayar diversos sistemas catalíticos. Cada uno de los pasos del mecanismo, esto es, adsorción y desorción de los reaccionantes, quimisorción y desorción de los productos ha sido verificada por técnicas de las ciencias de las superficies, principalmente la interacción entre el oxígeno y el CO adsorbidos.

Dos mecanismos alternativos han sido planteados para describir las reacciones en fase gaseosa sobre superficies catalíticas sólidas. Uno de ellos, llamado de Eley-Rideal (ER), considera como paso determinante del proceso, la adsorción de las moléculas reaccionantes sobre la superficie del catalizador, por lo que la velocidad de la reacción dependerá en este caso de la presión del gas no adsorbido y la disponibilidad de centros de adsorción; el otro mecanismo, llamado de Langmuir-Hinshelwood (LH), señala como paso determinante, la quimisorción entre las especies reaccionantes ya adsorbidas, por lo que la cinética del proceso dependerá de la concentración de especies adsorbidas; En este último mecanismo, durante la reacción uno de los reaccionantes se encuentra sobre la superficie en cantidades suficiente como para que la reacción este limitada por la disponibilidad del otro reaccionante³⁷.

El producto de la reacción se desorbe instantáneamente y en condiciones de reacción continua uno de los reaccionantes, casi siempre oxígeno, está presente en la superficie en cantidades medibles y el otro limita el proceso.

Particularmente, la oxidación de CO a CO₂ en los metales del grupo del platino ha sido utilizada como modelo de reacción catalítica, demostrándose que tal reacción es del tipo LH³⁸ independientemente del tipo de superficie (limpia, soportada, policristalina con diferentes orientaciones, etc.).

Si el CO está preadsorbido, la fase inicial está limitada por la velocidad de adsorción del oxígeno y la concentración de sitios vacantes.

La particularidad de los metales de transición para ser usados como superficies catalíticas, está relacionada con la existencia de electrones *d* que pueden originar valencias libres³¹. Esta

tendencia a originar valencias libres hace que estos elementos puedan transferir mas facilmente electrones a las moléculas reaccionantes o recibirlos, haciendo mas eficiente los mecanismos de transferencia de carga que caracterizan a los procesos de quimisorción. De ahí que en muchos trabajos se señale la función trabajo del metal como un parámetro que pudiera estar relacionado con su actividad catalítica y la topología de su superficie.

Recientemente, R.W. Joyner³⁹ ha sugerido un término para describir el sitio activo: el de *molécula embebida-superficie*; este correspondería en las teorías clásicas de la catálisis heterogénea al complejo activado o estado precursor como se le ha llamado ultimamente. En un catalizador metálico, según este enfoque, todos los átomos de la superficie son equivalentes y la vía en que la molécula se *embebe* en la superficie o matriz influye en su reactividad. R.W. Joyner hace una interpretación de los estudios del patrón de LEED hechos para el sistema CO/Rh desde su esquema y señala que solo para bajos recubrimientos de oxígeno es que la molécula de CO fisisorbida, al poderse mover por la superficie en busca de un oxígeno quimisorbido puede quimisorberse con él y formar un complejo intermedio, como ha sido ya observado⁴⁰. Para altos recubrimientos, la reacción se hace mas lenta y la velocidad se hace independiente del grado de recubrimiento de oxígeno; puesto que todos los centros de adsorción están saturados; la molécula de CO se difunde en estado de fisisorción en busca de un sitio geométricamente mas reactivo (como un escalón), o la propia superficie se reconstruye inducida por el adsorbato.

De la misma forma que existen evidencias de que, para algunas reacciones se requiere de la existencia de un ensamble de átomos dispuestos en la superficie, también existen un cuerpo de evidencias que soportan la tesis de la existencia de sitios especiales e incluso monomoleculares. En estos casos el análisis de la estructura electrónica del sistema *adsorbato-superficie catalítica* resulta interesante.

Un número de esquemas sobre la adsorción del CO sobre metales han sido derivados de cálculos quimicocuánticos. En general se ha establecido que existen tres aspectos importantes para una fuerte adsorción y una alta activación del CO.

- Orbitales *nd* parcialmente ocupados, propiciando el enlace con el LUMO del CO.
- Bajo valor de la función de trabajo del catalizador.
- Cierta afinidad del CO por los átomos de la superficie del metal.

Las evidencias de la estructura electrónica del CO han sido obtenidas por espectroscopia fotoelectrónica UV y presentadas por J.L.G. Fierro en un diagrama muy esclarecedor⁴¹. En fase gaseosa, el espectro UPS del CO exhibe tres bandas correspondientes a tres orbitales moleculares, 4σ , 1π y 5σ , como puede observarse en la figura 2-1. El espectro presenta para cada banda una estructura vibracional bien resuelta y junto con el espectro puede observarse el diagrama teórico de OM el cual ha sido planteado por diferentes autores⁴². Este puede ser escrito como: $(1\sigma)^2 (2\sigma)^2 (3\sigma)^2 (4\sigma)^2 (1\pi)^4 (5\sigma)^2$. Igualmente, los estudios espectroscópicos señalan que los orbitales atómicos del oxígeno (mas electronegativo), son más estables que los orbitales del carbono y por tanto, contribuirán mas a los orbitales moleculares enlazantes. El orden de enlace es 3, lo que está de acuerdo con una energía de enlace de $1.07 \text{ kJ mole}^{-1}$. Los orbitales híbridos sp_2 del átomo de carbono, combinados con los orbitales p_x producen los OM 4σ enlazante y 5σ con ligero carácter antienlazante y que contiene un par libre, mientras que los orbitales p_z y p_y del carbono y el oxígeno producen los orbitales 1π y $2\pi'$ enlazante y antienlazante respectivamente.

De acuerdo a lo anterior, el orbital 5σ del CO estará lleno y en condiciones de donar densidad electrónica a ciertos orbitales d del metal que se encuentren vacíos o parcialmente

lentos. Este orbital 5σ resulta ser el *HOMO* y se ha constatado experimentalmente por datos de espectroscopia fotoelectrónica⁴³, que en la configuración quimisorbida, y como resultado de un proceso de estabilización por los estados superficiales, resulta ser ligeramente mas bajo en energía que los orbitales *d* de los metales de transición.

El orbital $2\pi^*$ es el *LUMO* y se ha encontrado que en el proceso de quimisorción se puebla parcialmente, lo que en su condición de antienlazante, debilita el enlace C-O del CO. Este orbital está muy cercano en energía a los $d(xz)$, $d(yz)$ por lo que podrán interactuar fuertemente.

El análisis de las consecuencias electrónicas de la quimisorción del CO sobre ciertos metales de transición ha sido realizado utilizando el cálculos de amarre fuerte del tipo Hückel Extendido. Los cálculos de Densidades de Estado proyectadas⁴⁴ y Poblaciones de Traslapo de los Orbitales Cristalinos⁴⁵ (Sección 3.4), muestran la existencia de dos interacciones orbitales $CO \rightarrow Metal$ y $Metal \rightarrow CO$, las cuales producen una donación de carga del CO al metal y una retrodonación de éste último al primero. La primera interacción es el resultado de la mezcla de los orbitales 5σ con los orbitales d_z^2 y en la segunda se mezclan los orbitales $2\pi^*$ y $d(xz)$, $d(yz)$, siendo ésta última interacción dominante. Este esquema, planteado por Hoffmann y co., concuerda con los resultados obtenidos por otros autores anteriormente⁴⁶ y corresponde a un doble mecanismo de transferencia de carga.

Asimismo, en el trabajo de S.S. Sung y Hoffmann⁴⁴ se estableció que la tendencia del Ni al Ti, resultado de cambios en las energías de los orbitales *d*, es la disminución de la interacción donde participa el 5σ y el reforzamiento de la interacción donde participa el $2\pi^*$, este último favorecido además por un aumento en el ancho de banda de los estados *d*. De esta forma, la población del orbital $2\pi^*$ del CO aumenta, y las poblaciones de traslapo del enlace C-O disminuyen (lo que equivale a un debilitamiento del enlace C-O). Lo anterior, les permitió predecir una mayor facilidad de rompimiento del enlace C-O en el proceso de quimisorción al movernos hacia la izquierda en la primera serie de transición, como ha sido observado^{47,48}. El cambio en las densidades de estado, producido por el proceso de adsorción ha podido también ser medido por UPS, revelándose la existencia de *estados localizados* enlazantes.

En resumen, el modelo electrónico aceptado para la adsorción del CO sobre metales basado en el doble mecanismo de transferencia de carga punto:

- donación de electrones desde el orbital 5σ del CO al metal.

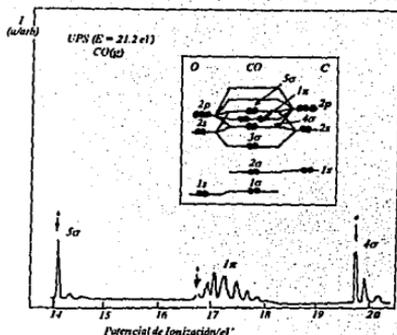


Figura 2-1 Espectro UPS del CO(g) y diagrama de orbitales moleculares.

- *retrodonación* desde el metal al orbital $2\pi^*$ del CO (lo cual se hace más efectivo con el aumento de electrones *d* en el metal).

La figura 2-2 ilustra en un diagrama orbital el esquema de transferencia de carga señalado.

Finalmente debemos señalar que en la adsorción del CO sobre el metal de transición se produce un desplazamiento de la carga negativa en la dirección del átomo de oxígeno, la cual ha podido comprobarse con un aumento del momento dipolo de este⁴⁸.

La espectroscopía IR también ha sido una técnica muy útil en la elucidación de los estados precursores CO/Metal y por ello, la molécula de CO es una de las más estudiadas en espectroscopía vibracional de adsorbatos. Se han establecido rangos para la absorción de especies lineales en puente y con otros grados de coordinación al metal. A tal efecto, se ha podido correlacionar la frecuencia de vibración de valencia (ν_{CO}) con el número de átomos del metal al que ésta molécula se coordina en una especie dada. Particularmente, los rangos de frecuencia sugeridos por T.T. Nguyen y N. Sheppard han sido utilizados por analogía, no solo para este tipo de sistemas, sino para estudiar los sistemas CO/LaMO₃ que nos ocupan⁴⁹. A mayor coordinación, menor frecuencia de vibración del enlace C-O. No obstante es importante señalar el trabajo de G. Blyholder^{46a} en el que establece dudas en cuanto a la validez de las estructuras en puente, señalando que el CO es adsorbido como especies lineales.

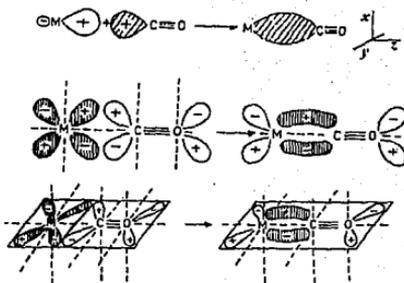


Figura 2-2. Doble mecanismo de transferencia de carga en el sistema CO/metal.

La interpretación del proceso de quimisorción por la analogía cúmulo-superficie

La cuestión de si una superficie puede ser estudiada a partir de modelar un cúmulo pequeño de átomos del metal o un centro aislado coordinado hasta saturación con ligandos convenientemente dispuestos es algo que aun se discute. Sin embargo, lo que resulta válido ya para muchos es que la estructura electrónica de un cúmulo pequeño o de un metal aislado rodeado de ligandos enlazados a él, suministra información a nivel discreto que después puede ser utilizada en la descripción de la estructura de bandas de superficies libres y en interacción con moléculas.

Sobre esta base, pueden entonces describirse los enlaces *Adsorbato-Superficie* en términos del traslape entre los orbitales del *metal* y los *ligandos*.

Uno de los esquemas teóricos que mas información química puede brindar acerca de la formación y ruptura de enlaces como resultado de la interacción entre dos especies a nivel orbital es la *Teoría de Orbitales Fronteras (TOF)* (Sección 3.4), donde se tienen en cuenta aspectos como los niveles de energía y la simetría de los orbitales de los fragmentos de moléculas estudiados.

De esta forma, si logramos encontrar la geometría óptima por la que dos fragmentos pueden enlazarse es posible estudiar la naturaleza del traslape entre los orbitales de ambos fragmentos y determinar si el enlace puede o no ocurrir en esa o en otra vía. Así, una metodología de trabajo en este sentido ha sido el estudio de las interacciones *metal-ligando* mas semejentes a las interacciones *Adsorbato-Superficie*, para así extrapolar los esquemas de interacción orbital del primero al segundo.

Uno de los primeros intentos de correlacionar la estructura orbital de un cúmulo a una superficie puede encontrarse en el trabajo de J.W. Lauher³⁰, usando el método de Hückel Extendido. Por esa vía, desarrolló un esquema de enlace de orbitales moleculares deslocalizados y sus resultados fueron interpretados desde un punto de vista de simetría orbital y usando valores de energía relativos.

Este esquema de enlace deslocalizado fue inicialmente aplicado por Lauher a un cúmulo del tipo $Fe_3(CO)_12$ pero puede ser aplicado también a cúmulos octaédricos, dodecaédricos, icosaédricos, etc...

Consideramos que estos trabajos de Lauher sobre cúmulos representan el primer puente tendido entre la química de las superficies y la química de las moléculas; los cúmulos pueden ayudar a describir la reactividad y las vías de enlace de una molécula a un sitio activo de una superficie catalítica; la energía y simetría de los orbitales de uno y otro pueden dar la clave para comprender los mecanismos de transferencia de carga donador-aceptor.

En el caso de los cúmulos *Metal-X* ha sido demostrado³¹ que las propiedades estructurales, energéticas, electrónicas y vibracionales de los cúmulos son muy similares a las superficies metálicas cubiertas por moléculas adsorbidas. Por ejemplo, la fortaleza del enlace metal-metal y metal-ligando son muy semejantes en los cúmulos, por lo que pueden llevar fácilmente reorganizaciones estructurales de la misma forma que las superficies pueden reconstruirse inducidas por un adsorbato determinado. En general, los modelos de cúmulos ofrecen un excelente modelo para la química de las superficies en el estudio de catalizadores metálicos, puesto que, en primer lugar la información estructural es mucho mas fácilmente accesible. Sin embargo, otros parámetros como las energías de enlace, los momentos dipolares y efectos dependientes de la estequiometría son mas convenientes de ser tratados con un modelo de superficies metálicas. Particularmente con el estudio de los cúmulos *Metal-CO* han podido ser identificados la naturaleza de los sitios de adsorción y las distancias metal carbono del análisis de las frecuencias de vibración *C-O*.

2.2 Estructura de los Oxidos tipo perovskitas $LaMO_3$,³²

Las perovskitas ocupan un lugar importante dentro de los conocidos sistemas ternarios ABX_3 ; ello es debido no solo a su abundancia, sino también por una serie de propiedades interesantes asociadas con sus características estructurales.

La estructura de una perovskita cúbica ideal puede ser representada como se muestra en la figura 2-5a: *A* es el catión de mayor tamaño, *B* el de menor tamaño y *X* es el anión, el cual puede ser oxígeno, azufre o algún halógeno, aunque los compuestos mas numerosos e interesantes con estructura de perovskita son los óxidos.

La variabilidad de *A* y *B* y la posibilidad de sustituciones parciales producen una mezcla

de estados de oxidación en estos óxidos, que les da gran estabilidad y versatilidad, razón por la que son usados como sistemas modelos en investigaciones básicas.

Nuestro estudio se centra en óxidos del tipo $LaMO_3$, donde M como ya se señaló, es un metal de la primera serie de transición. Como puede verse en la figura 2-5b el lantano presenta número de coordinación 12 y el metal de transición de 6. Existen evidencias experimentales acerca de la inactividad catalítica del lantano³³, por lo que resulta importante en este caso dedicar especial atención al fragmento MO_3 , en el cual podemos observar la estructura octaédrica de oxígenos que rodea al metal de transición.

Para esta estructura ideal, la distancia $M-O$ es $a/2$ donde a es la longitud de la celda unitaria y la distancia $La-O$ es $a\sqrt{2}$; los cationes presentan una cota mínima para el radio que es de 0.9Å y 0.51Å para A y B respectivamente.

Se ha encontrado que estas perovskitas cúbicas presentan cierta desviación de la idealidad, para lo cual Goldschmidt introdujo el factor de tolerancia t . Las perovskitas distorsionadas presentan valores de t entre 0.75 y 1 y son debidas a traslaciones y rotaciones del octaedro MO_6 , pudiéndose encontrar estructuras tetragonales, romboédricas u ortorrómbicas entre otras.

Es importante señalar que ciertos materiales como el $LaMnO_3$ y el $SrTiO_3$, este último tomado como prototipo en muchos estudios teóricos, exhiben estructura ideal y otros la presentan a altas temperaturas.

Una simple inspección nos indica que en estas estructuras, las valencias de ambos cationes serán $+3$, aunque pueden existir otras combinaciones de valencia como $+1/+5$ o $+2/+4$.

Los defectos en las perovskitas pueden partir de vacancias catiónicas tanto de A como de B , así como deficiencias de oxígeno. Las vacancias catiónicas no son frecuentes pero si las vacancias aniónicas.

2.3 Estudios Experimentales

Los primeros estudios dirigidos a correlacionar ciertas propiedades eléctricas y magnéticas de estas perovskitas con la actividad catalítica de su superficie fueron debidos a G. Parravano³⁴

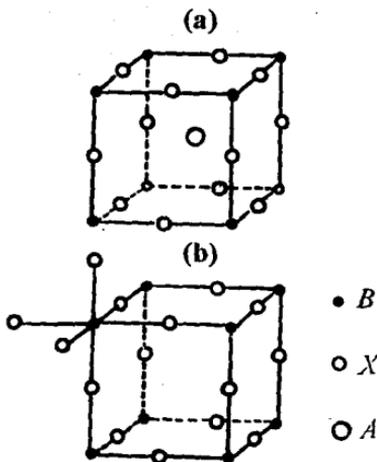


Figura 2-3. Estructura de una perovskita a) ABO_3 ; b) fragmento MO_3 .

quien observó que en el $MnBO_3$ ($M=Na, K$) y en el $LaFeO_3$ la velocidad de la oxidación del CO estaba afectada por transiciones ferroeléctricas. Parravano observó anomalías en el cumplimiento de la ecuación de Arrhenius en la vecindad de la Temperatura de Curie lo que le permitió relacionar la actividad catalítica de estos materiales con un mecanismo de naturaleza electrónica; no obstante, tal observación no pudo ser generalizada. Múltiples trabajos se desarrollaron posteriormente para evaluar la actividad de estos catalizadores, utilizando técnicas de adsorción cinética, de termorreducción programada (*TRP*) y de caracterización estructural, como la espectroscopía *IR*, la difracción de rayos *X* y la espectroscopía fotoelectrónica de Rayos *X*, entre otras. Todo ello con el objetivo de encontrar correlaciones con la actividad catalítica.

Las primeras correlaciones encontradas estaban asociadas a la reducibilidad de la superficie y la cantidad de sustrato adsorbido. Los primeros trabajos en este sentido se deben a M. Iwamoto y co.³⁵ quien investigó 18 óxidos simples y los clasificó en tres grupos; para dos de ellos, los estudios de la adsorción del oxígeno permitieron encontrar una correlación entre su actividad catalítica y la entalpía de formación del óxido utilizando. Según esta última correlación, el óxido con mayor entalpía de formación, sería menos fácilmente reducible y tendría una superficie más estable, en el sentido de menor movilidad de los oxígenos de la superficie lo que disminuye su actividad catalítica.

Los estudios de *TRP*, en estas perovskitas³⁶ muestran grandes diferencias en la reducibilidad del $LaCoO_3$ y el $LaNiO_3$ con respecto al $LaCrO_3$. El $LaCoO_3$ y el $LaNiO_3$ exhiben dos pasos de reducción de $1e^-$ molec.⁻¹ y $3e^-$ molec.⁻¹ a 450K y 625K y 325K y 475K respectivamente, mientras que el $LaCrO_3$, solo se reduce a $10^2 e^-$ molec.⁻¹ a 1170K; el $LaMnO_3$, $1e^-$ molec.⁻¹ a 800K y el $LaFeO_3$, $3e^-$ molec.⁻¹ a 1000K, observándose un nivel de reducibilidad: $Ni > Co > Fe > Mn > Cr$. De acuerdo con estos resultados es el $LaCrO_3$ de estos óxidos el que presenta la mayor estabilidad, y por tanto debe ser el peor catalizador de la serie. Por otra parte, T. Nakamura³⁷ estudió los cambios estructurales producidos por estos óxidos en atmósfera reducida a presión de 1 bar (10^5 Pa) y 1273K como función de la presión parcial de oxígeno, encontrando un nivel de reducibilidad semejante al encontrado por medidas de *TPR* con solo una diferencia en las posiciones del hierro y el manganeso.

Sin embargo en la práctica de los estudios experimentales la secuencia de actividad catalítica no siempre coincide exactamente con la secuencia de reducibilidad de la superficie; así, para la adsorción del CO sobre una

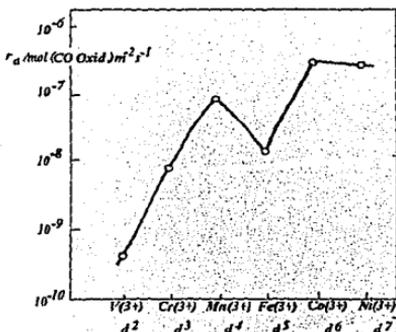


Figura 2-4. Perfil de actividad catalítica para la oxidación del $CO/LaMO_3$.

superficie libre de $LaMO_3$, J.M.D. Tascón y L.G. Tejuca proponen⁵⁸ la secuencia de actividad catalítica mostrada en la figura 2-4, y para la adsorción del propeno/isobuteno, y el oxígeno, los propios autores proponen⁵⁹ las secuencias ilustradas en las figuras 2-5a y 2-5b respectivamente.

El análisis anterior nos permite concluir, que la actividad catalítica está también condicionada por la naturaleza de la molécula de sustrato que está interaccionando con la superficie catalítica; por tanto, *cualquier estudio de actividad catalítica que se realice, deberá tener en cuenta, no solo las propiedades de la superficie catalítica, sino también las de la molécula de sustrato en interacción con esta.*

En relación al estudio de reacciones sobre perovskitas $LaMO_3$, han sido ampliamente estudiadas la adsorción de oxígeno y CO .

Los estudios del equilibrio de adsorción del CO han sido reportados para el $LaCrO_3$ ⁶⁰ y $LaCoO_3$ ⁶¹, encontrándose que las isóbaras e isotermas presentan una forma sigmoideal, indicador de la existencia de un proceso activado y de un estado precursor, *posiblemente de carbonato*. Asimismo, las determinaciones de calores isostéricos de adsorción⁶⁶ evidencian la existencia de una superficie heterogénea lo que ha sido corroborado por experimentos de adsorción sucesiva y de espectroscopia IR.

En efecto, la adsorción sucesiva de CO_2 y CO sobre $LaCoO_3$ ⁶² sugieren que estas moléculas se adsorben sobre los mismos centros de adsorción; por el contrario, la adsorción de

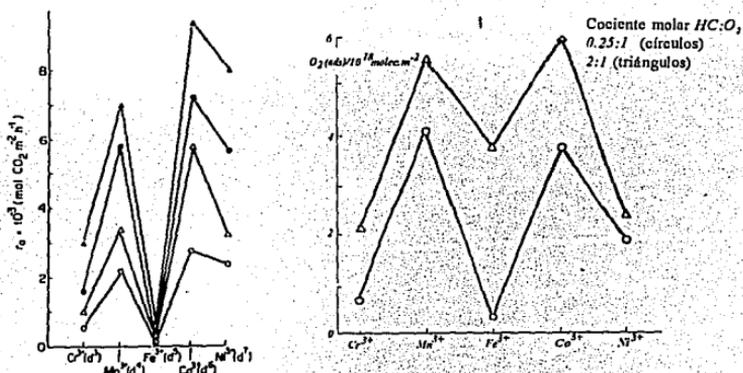


Figura 2-5. Actividad catalítica para la ads. del oxígeno (12q) sobre una superficie limpia (círculos) y con isobuteno preads (triángulos) y alquenos (der) para propeno (simb. abiertos) e isobuteno (simb. cerrados).

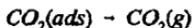
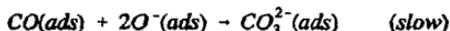
CO sobre una superficie con oxígenos preadsorbidos fue prácticamente igual a la medida en una superficie limpia, lo que indica la no existencia de competitividad y por tanto que ambas especies se adsorben sobre diferentes sitios de adsorción.

Se sugiere así que los oxígenos se adsorben sobre los sitios catiónicos disponibles, mientras que el CO lo hace sobre los oxígenos reticulares. El La^{3+} , pobre adsorbente del oxígeno, resulta prácticamente inactivo para esta reacción⁶¹.

Podemos considerar entonces que en una reacción que se desarrolla en atmósfera de oxígeno, como es el caso de la oxidación del CO, la superficie no dispone de sitios catiónicos libres en cantidad significativa; esto es, los sitios catiónicos deben estar saturados con oxígeno.

La cinética de la oxidación del CO sobre $LaCoO_3$ ha sido estudiada por L.G. Tascón y J.L.G. Tejuca^{61,69}, proponiéndose una ecuación cinética para el rango entre 393K y 428K donde el paso lento es la reacción entre el CO adsorbido y el oxígeno adsorbido disociativamente.

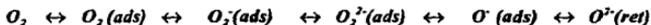
A partir de estos resultados, de datos de espectroscopia IR y por analogía con el mecanismo LH sugirieron un mecanismo de reacción¹⁷ que plantea como paso lento el de quimisorción, con la formación del estado precursor de carbonato. Tal mecanismo se propone como sigue:



donde * representa un sitio activo.

Sobre la base de medidas de conductividad, G. Viswanathan⁶⁴ sugiere otras alternativas para el paso lento del mecanismo en las que el carbonato es formado de otras especies de iones oxígeno (O_2^- , O^{2-}), por lo que un aspecto a discutir sería qué tipo de especie de oxígeno estará presente en el proceso de quimisorción.

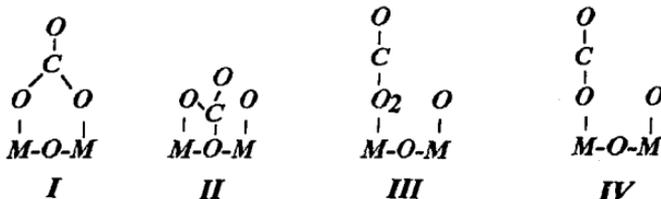
Existen evidencias experimentales acerca de la tendencia de las perovskitas a saturar sus sitios catiónicos⁶⁵. Así, estudios de XPS para el $LaNiO_3$ sometido a varios pretratamientos han revelado la naturaleza de las especies adsorbidas sobre la superficie, observándose en el espectro fotoelectrónico del O: Is un pico debido al O^{2-} , y otro debido a especies de oxígeno menos ricas electrónicamente como el OH. Se señala además, que la presencia de otras especies de oxígeno con carga neta de la unidad como O y O_2^{2-} , resulta poco probable dada su alta reactividad. Por otra parte, ha sido señalada por P.J. Gellings y H.J.M. Bouwmeester, la presencia de estas especies⁶⁶ como productos intermedios de la reducción del oxígeno molecular a O^{2-} en el bien conocido mecanismo de intercambio de oxígeno para estas superficies de óxidos:



Señalan estos autores que solo el O_2 es estable respecto al O_2 gaseoso, y en efecto, se ha reportado como la especie de dioxígeno adsorbida, mas comunmente reportada por otros autores.

Finalmente, si tenemos en cuenta que estos procesos ocurren sobre una superficie real y de espesor casi infinito en comparación con las dimensiones de la primera y segunda capa, hemos de concluir que, a los efectos de la propuesta de un mecanismo de reacción, no constituye un elemento significativo el considerar la carga de las especies, ya que o la superficie tiende rápido a dispersar esta, o las especies, dada su alta reactividad se transforman rápidamente, via el mecanismo de intercambio de oxígeno anterior. En todo caso, un elemento a tenerse en cuenta será la necesaria saturación de los sitios catiónicos, por especies de oxígeno o de dioxígeno que finalmente se convertirán en oxígeno reticular.

Con relación a la formación del estado precursor de carbonato, aunque los estudios *IR* de la adsorción del *CO* no brindan una visión exacta del fenómeno, puesto que fueron llevados a cabo en muestras con diferentes grados de evacuación, brindan cierta información sobre las posibles especies formadas; el resultado de la interacción del *CO* con los iones O^{2-} y M^{+} han permitido confirmar la existencia de carbonatos bidentados y monodentados⁶⁷, cuya formación se favorece con el incremento de la temperatura (298K, 473K, 673K), así como otras especies lineales y en puente, lo cual se muestra en el esquema siguiente:



Las especies en puente (*estructura I*), en analogía con los compuestos carbonílicos están coordinadas a dos metales, esto es, a dos sitios catiónicos; toda vez que en nuestro sistema en estudio, la superficie se encuentra en atmósfera de oxígeno, y tanto el *CO* como el *CO*₂ se ha demostrado que no se adsorben sobre los sitios catiónicos, la probabilidad de este tipo de especies, coordinadas no solo a dos sino también a un metal es pequeña, en estos sistemas.

La formación de carbonatos bidentados (*estructura II*) y monodentados⁶⁸ (*estructura III*) corresponderían, en el primer caso, a la coordinación del *CO* a dos oxígenos (del retículo o adsorbidos disociativamente) y en el segundo caso, necesariamente, a la adsorción del *CO* sobre un sitio ocupado por especies de dioxígeno adsorbidas no disociativamente.

Las especies lineales (*estructura IV*) corresponderían a la formación del *CO*₂ directamente sin la formación del estado de carbonato precursor, lo cual puede ser posible.

De esta forma, una modelación teórica de esta reacción para encontrar los estados precursores mas favorables incluiría como posibles precursores a considerar, el estado lineal, y los carbonatos monodentados y bidentados. *Un elemento teórico importante deberá ser primeramente, el encontrar que el estado precursor mas probable es el carbonato bidentado, lo cual justificaria el mecanismo arriba planteado; y en segundo lugar determinar qué oxígenos de*

la superficie son los que participan con mayor probabilidad y cuál sería la geometría aproximada del estado precursor formado. Ello evidentemente, podría esclarecer mas aspectos relativos al mecanismo de esta reacción y a la acción del catalizador.

El problema no deberá ser qué especie de oxígeno está presente sino cómo el o los oxígenos de la superficie se coordinan al CO para formar los estados precursores señalados como mas probables.

Por otra parte existen antecedentes que permiten aseverar la importancia del factor electrónico en estas reacciones catalíticas: (i) Voorhoeve ha clasificado la oxidación del CO sobre perovskitas $LaMO_3$, entre 373K y 573K como una catálisis suprafacial⁶⁹ en la cual los átomos de la superficie del catalizador aportan orbitales de simetría y energía tal que al interactuar con aquellos de las moléculas reaccionantes, facilitan el desarrollo de una reacción química determinada; (ii) La quimisorción es en esencia, un acto químico de rompimiento y formación de enlaces donde se lleva a cabo un proceso de transferencia de carga; y aquí constituye el paso lento de la reacción; (iii) K. Tabata-M. Misono and T. Shimizu⁷⁰, Voorhoeve⁶⁹ y Fierro-Tascón-Tejuga^{58b,59} han sustentado que estas reacciones pueden estar gobernadas por la configuración del metal de transición.

2.4 Estudios Teóricos

Los primeros estudios de estructura electrónica de perovskitas se deben a L.F. Matheiss⁷¹ y algo posterior, los trabajos de T. Wolfram y co.⁷² también referidos a la modelación teórica de superficies interactuando con un sustrato⁷¹.

Basándose en el esquema tradicional de la química de los metales de transición que considera la Teoría del Campo Cristalino (Sección 3.3) y analiza el desdoblamiento del Campo Cristalino del fragmento ReO_3 , correspondiente a una estructura de perovskita $AREO_3$, L.F. Matheiss buscó un sentido físico a la estructura de bandas obtenida caracterizándolas por su simetría orbital; así sugirió una relación entre los niveles del campo cristalino del Re^{3+} en el complejo octaédrico ReO_6 y la estructura de bandas del cristal periódico, encontrando que el efecto del campo cristalino dependía del traslape y del grado de covalencia del enlace metal-oxígeno. Se caracterizaron así las bandas al nivel de Fermi como resultado de interacciones entre los orbitales d del metal de transición y los orbitales s y p del oxígeno, pero donde la simetría e_g y t_{2g} resultado del desdoblamiento del campo cristalino, es conservada.

Este último resultado fue avalado por sus cálculos y sugiere la existencia de una banda de conducción $d\pi$, resultado de la interacción entre orbitales t_{2g} del renio y $2p$ del oxígeno, que toma lugar fundamentalmente en las zonas aledañas al centro de la zona de Brillouin mas que en el propio centro (Γ).

Un tipo de interacción semejante puede ser establecido entre los orbitales e_g del ión Re^{3+} y los orbitales $2p\sigma$ de los oxígenos que actúan como ligandos.

La intensidad de tales interacciones puede estar relacionada, no solo con la magnitud del desdoblamiento del campo cristalino, sino con el ancho de las bandas e_g y t_{2g} y la integral b de transferencia. Esta integral, de naturaleza fenomenológica ha sido utilizada por J.B. Goodenough⁷⁴ para caracterizar los materiales del tipo ABO_3 en aquellos cuyos estados d pueden ser descritos por estados localizados o colectivos. El parámetro b mide la interacción entre los electrones d del

metal y los átomos ligandos vecinos, y por tanto, el carácter colectivo de estas bandas.

Finalmente, la importancia de este modelo viene dada en la medida en que reprodujo el modelo de bandas ya planteado para el $SrTiO_3$, por A.H. Khan y A.J. Leyendecker en un cálculo de amarre fuerte⁷⁵.

Por otra parte, la caracterización de las bandas hecha por T. Wolfram consideró: (i) cierta covalencia en el enlace *Metal-Oxígeno* en el cristal, (ii) los efectos del campo cristalino en el desdoblamiento de los orbitales d y (iii) la existencia, tanto para las bandas de conducción como para las de valencia de interacciones del tipo $d-p$. En sus estudios, encontró que para las perovskita $MTiO_3$ siendo $M=Sr, Ba, K$, el ancho de las bandas e_g dependía del grado de interacción entre los correspondientes orbitales d del metal y los orbitales s y p_o del oxígeno y el ancho de las bandas t_{2g} del grado de interacción con los orbitales $2p_\pi$ del oxígeno en el enlace *Metal-Oxígeno*.

T. Wolfram efectúa una comparación entre la estructura electrónica de la superficie y del bulto para el $SrTiO_3$ ⁷⁶. Analiza dos tipos de modelos con los iones A (tipo II) y B (tipo I) expuestos a la superficie y calcula los potenciales de Madelung. La baja simetría de la superficie por ausencia del oxígeno apical produce un desdoblamiento adicional de los orbitales d y p ; en ambos casos fueron encontradas bandas superficiales en el centro de la brecha de energía (gap) e_g-t_{2g} , las cuales fueron identificadas como de naturaleza e_g . Las bandas t_{2g} se desdoblaron desde la base de la banda de conducción del bulto. Estos estados superficiales de energía, afirma T. Wolfram, pueden actuar con eficiencia como centros de recombinación de huecos y electrones y como sitios activos en procesos de quimisorción.

De esta forma, los cálculos de T. Wolfram le permitieron arribar a la conclusión de que las bandas d en las perovskitas, al igual que en las superficies metálicas, constituían la causa por la que estos materiales eran candidatos ideales para involucrarse como sitios catalíticos, al proveer los orbitales necesarios para facilitar el desarrollo de reacciones químicas que incluso por simetría orbital no se vieran favorecidas.

Un estudio posterior de tales estados superficiales derivados de la banda de conducción mas baja en energía a nivel de densidades de estado permitieron establecer su carácter altamente localizado y por tanto, de naturaleza puramente d . En tales casos el papel del catalizador sería proveer los estados superficiales necesarios de tal simetría que lleven a la formación de un complejo activado de menor energía de activación, lo cual implica que la reacción procede con conservación de la simetría, según han demostrado R.B. Woodward y R. Hoffmann⁷⁷.

Sobre la base de lo anterior, y siguiendo los trabajos de D. Mango⁷⁸, para la dimerización del eteno sobre un metal de transición, T. Wolfram trata mas tarde de modelar la misma reacción sobre perovskitas $SrTiO_3$ ⁷⁹. D. Mango mostró cómo la simetría puede ser conservada a lo largo de la coordenada de reacción y los reordenamiento electrónicos facilitaron la construcción de *OM* que incluyeron los orbitales π (enlazantes y anti-enlazantes) de dos moléculas de etileno y los orbitales d del metal de transición actuando como catalizador. El análisis de T. Wolfram de la simetría de los orbitales moléculas reaccionantes-superficie y molécula producto-superficie le permitió explicar la reducción de la barrera de energía por la acción del catalizador; este análisis constituyó un primer intento de explicar la acción del catalizador al nivel de interacción orbital en este tipo de materiales utilizando el conocido Principio de la Conservación de la Simetría a lo largo de la coordenada de reacción formulado por R.B. Woodward y R. Hoffmann.

T. Wolfram afirma que esta acción catalítica de las bandas d de las perovskitas no se

espera que sean altamente sensibles a la orientación e irregularidades de la superficie.

El cálculo de dos modelos de cúmulo MO_4-C y MO_3-C fueron hechos por T. Wolfram y co.¹⁰, encontrando una fuerte correlación entre los estados de los cúmulos estudiados y las bandas de energía del correspondiente sólido (MO_4) y a la superficie (MO_3), en los puntos de alta simetría en la zona de Brillouin. Los cálculos de T. Wolfram demostraron que el modelo de cúmulo de superficie permite explicar la estructura electrónica de los posibles complejos de quimisorción formados en reacciones de catálisis sobre óxidos de metales.

T. Shimizu^{70b}, J.M.D. Tascon y L.G. Tejuca^{16a,b} mostraron que la correlación empírica entre los datos experimentales de actividad catalítica de estos materiales en la oxidación del CO con oxígeno (a presión atmosférica) y la configuración electrónica del metal de transición, debía considerar el desdoblamiento del campo cristalino de los orbitales d , producto del alrededor octaédrico de oxígenos que presenta el metal de transición; tal correlación, totalmente empírica establece como configuraciones correspondientes a una actividad catalítica máxima a aquella con el orbital t_{2g} lleno o semilleno y el orbital e_g con al menos un electrón.

Tratando de explicar el efecto que sobre la actividad catalítica de estas perovskitas tenía la variación de los estados de oxidación del ión B en el caso particular del cobalto, diversos autores han extrapolado el mecanismo de doble transferencia de carga del sistema CO/Metal, ya explicado; con respecto a este enfoque, consideramos que no se han tenido en cuenta las evidencias experimentales acerca de la afinidad del carbono por sitios de oxígeno y la de los oxígenos de adsorberse sobre los sitios catiónicos.

En resumen, tanto los estudios experimentales como los estudios teóricos, realizados para la oxidación catalítica del CO sobre superficies de $LaMO_3$ (siendo M un metal de la primera serie de transición), así como los antecedentes expuestos para esta reacción sobre superficies metálicas, nos permiten concluir que el mecanismo de la acción catalítica de estas perovskitas está relacionado con: (i) la estructura electrónica del metal de transición, (ii) la fortaleza del enlace metal ligando y (iii) la interacción entre los orbitales del CO y los orbitales de los átomos de la superficie de la perovskita.

Por otra parte, resulta importante esclarecer: (i) si realmente el estado precursor de carbonato es el mas probable, (ii) si el doble mecanismo de transferencia de carga CO/metal puede ser válido en este caso, teniendo en cuenta que el CO se acerca por los oxígenos y no sobre un sitio catiónico y (iii) por qué una estructura de t_{2g} lleno o semilleno y e_g semilleno favorece la actividad catalítica de las superficies.

Finalmente, debemos comprobar nuestra hipótesis de que cualquier parámetro electrónico que correlacione con la actividad catalítica, deberá tener en cuenta la interacción de la superficie catalítica con las admoléculas reaccionantes.

CAPITULO 3. LA TEORIA DE HÜCKEL EXTENDIDO Y SUS APLICACIONES.

3.1 Generalidades¹¹

El objeto de estudio de la Química Teórica o Química Cuántica son las interacciones, colisiones y reacciones entre átomos, moléculas, moléculas y superficies, moléculas y radiación, así como el estudio de sus geometrías a partir de su relación con la estructura electrónica o atómica.

Para ello se hace uso de de la ecuación fundamental de la mecánica cuántica, la *Ecuación de Schrödinger*.

La ecuación de Schrödinger aplicada a sistemas poliatómicos, nos brinda un conjunto de soluciones que ha permitido interpretar la estructura electrónica de tales sistemas sobre la base de dos modelos que lejos de excluirse, a la larga podríamos decir que se complementan y llegan a converger: estos son los modelos del *Enlace de Valencia (EV)* y el de *Orbitales Moleculares (OM)*¹².

A partir de los modelos anteriores pudieron desarrollarse, un concepto metodológicamente importante, y un principio clave en la solución del problema fundamental de la química que es el estudio de *las sustancias, sus propiedades y sus aplicaciones*:

Son ellos el concepto de *enlace químico* y el principio de la relación *estructura-propiedad (física o química)* o *estructura-actividad* (catalítica o biológica).

La ecuación de Schrödinger independiente del tiempo

Para un sistema poliatómico, la energía total de una molécula puede calcularse del valor esperado del Hamiltoniano actuando sobre la función de onda Ψ , solo dependiente de las coordenadas; esta será la *Ecuación de Schrödinger independiente del tiempo* y solo nos dará *estados estacionarios de energía*:

$$\hat{H} \Psi = \epsilon \Psi \quad (17)$$

Para un sistema de A, B, \dots núcleos e i, j, \dots electrones en el cual (i) los núcleos y los electrones son masas puntuales (ii) despreciamos las interacciones spin-órbita y otras interacciones relativistas, e (iii) consideramos las interacciones electrón-electrón, núcleo-núcleo y electrón-núcleo de naturaleza coulombica, podríamos plantear:

$$\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_A \frac{1}{m_A} \nabla_A^2 - \frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_A \sum_{B>A} \frac{Z_A Z_B e^2}{r_{AB}} - \sum_A \sum_i \frac{Z_A e^2}{r_{Ai}} + \sum_i \sum_{i>j} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (18)$$

En (18) el primer término se refiere a la energía cinética de los núcleos, el segundo a la energía cinética de los electrones y el tercero representa las repulsiones entre los núcleos de número atómico Z_A y Z_B situados a una distancia r_{AB} ; el cuarto término representa las atracciones entre los electrones y los núcleos separados por una distancia r_{Ai} y el último representa las repulsiones entre los electrones, siendo r_{ij} la distancia entre los electrones.

La primera aproximación efectuada para así simplificar el Hamiltoniano fue la aproximación de Born Oppenheimer³³, en la que se consideró que dado que los núcleos son muchos más pesados que los electrones, puede considerarse el cambio en la configuración nuclear despreciable en relación con el movimiento electrónico; de esta forma, el primer término se hace cero y el tercero constante, por lo que podemos formular el operador \mathcal{H} del sistema, en ausencia de perturbaciones externas, como:

$$\mathcal{H} = \sum_i h(i) + \sum_{i>j} \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_A \sum_{B>A} \frac{Z_A Z_B e^2}{r_{AB}} \quad \text{para } i = 1, 2, \dots, n \quad (19)$$

siendo $h(i)$ el operador *monoeléctrico* del sistema. Cada operador $h(i)$ se define entonces como:

$$h(i) = \frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_A \sum_i \frac{Z_A e^2}{r_{Ai}} \quad (20)$$

La solución de la ecuación (1), proporciona un conjunto de pares de soluciones $\{\epsilon, \Phi\}$, en donde el conjunto de funciones $\{\Phi\}$ depende de las coordenadas espaciales q .

Aún con la aproximación de Born Oppenheimer, no puede obtenerse una solución exacta de la ecuación de Schrödinger, pues para sistemas de más de un electrón, es conocido que el término repulsión electrónica complica la situación.

La resolución de la ecuación de Schrödinger puede efectuarse mediante el *Método Variacional*, el cual a su vez se basa en la existencia del *Principio Variacional*.

*El principio variacional para la solución de la ecuación de Schrödinger**

Es conocido que la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo solo puede resolverse de forma exacta para un número reducido de problemas extremadamente simples y aún los sistemas de interés químico mas sencillos no presentan un tratamiento exacto de esta ecuación. Esta es la razón por la que, en un momento determinado fueron desarrolladas diversas técnicas aproximadas para su solución, dentro de las cuales el método variacional ha sido uno de los mas utilizados en química teórica.

Definamos el siguiente funcional de la energía:

$$e = \frac{\langle \Phi | \mathcal{H} | \Phi \rangle}{\langle \Phi | \Phi \rangle} \quad (21)$$

tal que las Φ son funciones normalizadas que satisfacen las mismas condiciones de frontera que las funciones propias $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_k$ del operador \mathcal{H} (Estas funciones propias son un conjunto ortonormal y generan un conjunto de valores propios donde $E_1 \leq E_2 \leq \dots < E_k$); Por otra parte, si las ψ_k son funciones propias del operador \mathcal{H} , entonces los valores propios E_k son puntos estacionarios o extremos de e .

Las funciones Φ se denominarán funciones de prueba; no serán funciones exactas pero dentro de la expresión anterior representan el valor esperado de energía del hamiltoniano.

Podemos entonces escribir que:

$$\begin{aligned} e - E_k &= \frac{\langle \Phi | \mathcal{H} | \Phi \rangle}{\langle \Phi | \Phi \rangle} - E_k \\ &= \frac{\langle \Phi | \mathcal{H} - E_k | \Phi \rangle}{\langle \Phi | \Phi \rangle} \end{aligned} \quad (22)$$

Si escribimos Φ como combinación lineal de las funciones ψ_k : $\Phi = c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2 + \dots$ entonces podremos plantear que:

$$e - E_1 = \frac{\langle \Phi | \mathcal{H} - E_1 | \Phi \rangle}{\langle \Phi | \Phi \rangle} = |C_2|^2 (E_2 - E_1) + |C_3|^2 (E_3 - E_1) + \dots > 0 \quad (23)$$

donde E_1 es el valor mas bajo de energía entre todos los valores propios.

Decimos entonces que, *dada una función de onda aproximada que llamaremos función de prueba Φ , la cual satisface las condiciones adecuadas de frontera, el valor esperado de la*

energía obtenida con esta función nunca será menor que la energía exacta del estado base. Solo cuando $E_{\text{esperado}} \approx E_1$, entonces $\Phi \sim \psi_1$.

En otras palabras, el valor esperado del hamiltoniano calculado con la función de prueba es mayor o a lo sumo igual que la energía del estado base del propio hamiltoniano. Luego, si queremos usar este resultado para obtener una cota superior para E_1 , haremos a Φ dependiente de un conjunto de parámetros \mathbf{a} y minimizaremos el valor esperado de \mathcal{H} , respecto a cada uno de ellos. De esta forma obtendremos la mejor estimación posible del valor propio buscado:

$$\langle \delta\Phi | \mathcal{H} - \epsilon | \Phi \rangle + \langle \Phi | \mathcal{H} - \epsilon | \delta\Phi \rangle = 0 \quad (24)$$

con la condición adicional de que:

$$\langle \delta\Phi | \Phi \rangle + \langle \Phi | \delta\Phi \rangle = 0 \quad (25)$$

La condición de que E sea estacionaria que $\delta E = 0$, y el tomar en cuenta la condición adicional de normalización, nos lleva al método de los multiplicadores de Lagrange:

$$\begin{aligned} \delta[\langle \Phi | \mathcal{H} | \Phi \rangle - \lambda \langle \Phi | \Phi \rangle] &= 0 \\ \delta[\langle \Phi | \mathcal{H} - \lambda | \Phi \rangle] &= 0 \end{aligned} \quad (26)$$

De esta forma los multiplicadores de Lagrange son los valores propios, con la condición demostrable que los términos individuales $\langle \delta\Phi | \Phi \rangle$ y $\langle \Phi | \delta\Phi \rangle$ son iguales a cero.

Las funciones de prueba Φ dependen de un conjunto de parámetros ajustables \mathbf{a} , independientes entre sí. Si llamamos \mathbf{a}^i a los puntos estacionarios de la función $e(\mathbf{a})$, los puntos estacionarios de $e(\mathbf{a})$ no nos darán los valores propios de \mathcal{H} , pero si se realiza una elección adecuada de $\Phi(\mathbf{a})$ obtendremos valores aproximadamente aceptables. Reemplazando $\delta\Phi$ por: $\{\delta\Phi(\mathbf{a}^i) / \delta \mathbf{a}_i\} \delta \mathbf{a}_i$, y haciendo $e(\mathbf{a}^i) = e^i$ obtenemos:

$$\left(\frac{\delta\Phi(\mathbf{a}^i)}{\delta \mathbf{a}_i} \right) | \mathcal{H} - e^i | \Phi(\mathbf{a}^i) \rangle = 0, \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (27)$$

lo que equivale a decir que $[\mathcal{H} - e^i]\Phi(\mathbf{a}^i)$ es ortogonal a cualquier función del subespacio S generado por las combinaciones lineales de todas las $(\delta\Phi^i / \delta \mathbf{a}_i)$.

Para una función Φ construida como combinación lineal de un conjunto de funciones de prueba ϕ_i linealmente independientes:

$$\Phi = \sum_i^N c_i \varphi_i \quad (28)$$

haciendo $a_i = c_i$, obtendremos:

$$\sum_j^N \langle \varphi_i | \mathcal{H} - \epsilon' | \varphi_j \rangle c_j = 0 \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (29)$$

de los cual obtenemos un sistema homogéneo de N ecuaciones lineales con N incógnitas cuyas soluciones no triviales llevarán al determinante secular:

$$\det[\langle \varphi_i | \mathcal{H} - \epsilon' | \varphi_j \rangle] = 0 \quad (30)$$

Los valores de ϵ' que satisfacen la expresión anterior resultarán las raíces de un polinomio de grado N y dado que \mathcal{H} es hermitico todas las raíces ϵ_i serán reales. A cada ϵ_i le corresponde una función Φ_i de tal forma que tales funciones pueden constituir un conjunto ortonormal y donde,

$$\Phi_i = \sum_j^N C_{ji} \varphi_j \quad (31)$$

Se cumple entonces que las raíces ϵ_i son cotas superiores de los valores propios, esto es, $\epsilon_i \geq E_i$ para $i = 1, 2, \dots, N$; toda vez que $\epsilon_i(N) \geq \epsilon_i(N+1)$, a medida que aumentamos el número de funciones de la base la aproximación al valor propio de la energía es mayor. La velocidad de convergencia en este método de variaciones por combinación lineal depende mucho de la base que se escoja.

El método del campo autoconsistente y las soluciones aproximadas

Partiendo de dos aproximaciones, los valores de energía y las funciones, se optimizan por un procedimiento variacional iterativo hasta lograr, en principio, que los orbitales de salida y de entrada sean idénticos o al menos una convergencia aceptable según criterio así definido. Decimos entonces que contamos con un conjunto autoconsistente o autoconcordado. Este es el conocido método del campo autoconsistente o mas comunmente *SCF (Self Consistent Field)*.

La primera aproximación es considerar una función de onda como el producto de n funciones orbitales hidrogenoides; el término en $h(i)$ permite obtener n ecuaciones de un electrón hidrogenoide de las cuales van a generar la función $\chi = g_1(r_1, \theta_1, \varphi_1)g_2(r_2, \theta_2, \varphi_2)\dots g_n(r_n, \theta_n, \varphi_n)$. Las funciones g_i deberán ser determinadas también variacionalmente y describirán estados

unieletrónicos estacionarios. Esta es la aproximación de los electrones independientes y no considera las interacciones instantáneas electrón-electrón: en esta aproximación se vería afectado fundamentalmente el término de correlación electrónica, de naturaleza atractiva; sin embargo, se considera que como la vía natural de describir los electrones en el metal es mediante estados enlazantes, o sea en término de pares de electrones, estos podrían semejar estados estacionarios de electrones independientes. Esta aproximación sugerida por primera vez por L.D. Landau para el modelo del líquido de Fermi, ha demostrado ser válida para electrones en las cercanías del nivel de Fermi (los llamados electrones de valencia), puesto que para estos electrones las interacciones electrón-electrón no afectan significativamente los niveles de energía.

La evaluación del término de repulsión electrón-electrón en el hamiltoniano de la ec.(19), se realiza sumando los términos promediados de las interacciones entre el electrón i y el resto de los $n-1$ electrones, considerados como una distribución estática de carga eléctrica a través de la cual se mueve el electrón i . Este término contiene una componente significativa esféricamente simétrica, por lo que es posible despreciar aquellas contribuciones no esféricamente simétricas. Construimos así un potencial $U(r)$ con simetría esférica, que equivale a plantear que el electrón se mueve en un campo de fuerzas centrales. Este potencial es unieletrónico y describe la energía potencial del i -ésimo electrón moviéndose en el campo del núcleo y los $n-1$ electrones. Esta sería la segunda aproximación.

Utilizando este potencial efectivo $U(r)$ como el término Energía Potencial en la Ecuación de Schrödinger unieletrónica, resolvemos esta ecuación para los i electrones por el método SCF.

El posterior refinamiento cuantitativo de este método debido a Hartree tomó en cuenta la indistinguibilidad de las partículas cuánticas y el carácter de fermión de los electrones, razón por la que la función de onda debía escribirse por un producto antisimétrico dado por el determinante de Slater²³. Al operador de Hartree le fue incluido un término debido al potencial de intercambio, consecuencia directa del Principio de Antisimetría con el que deben cumplir las funciones de onda electrónicas, por lo que se convirtió en un operador invariante al intercambio de las coordenadas espaciales y de spin.

Fue definido así el operador de Fock, conteniendo además del conocido término de energía cinética, el de atracción nuclear, y el de repulsión coulombica entre los electrones, un término de intercambio; de esta forma:

$$\hat{\mathcal{F}}(i) = \hat{h}(i) + \sum_j [J(i, j) - K(i, j)] \quad (32)$$

los operadores de Coulomb y de Intercambio generan las integrales $J(i, j)$ y $K(i, j)$:

$$\begin{aligned} J(i, j) &= \langle \psi_i(\mu) \psi_j(\nu) | \frac{e^2}{r_{\mu\nu}} | \psi_i(\mu) \psi_j(\nu) \rangle \\ K(i, j) &= \langle \psi_i(\mu) \psi_j(\nu) | \frac{e^2}{r_{\mu\nu}} | \psi_j(\mu) \psi_i(\nu) \rangle \end{aligned} \quad (33)$$

de manera que en su forma diferencial tendremos:

$$\mathcal{H}(i)\psi(i) = \left\{ \mathcal{H}_0(i) + \sum_j [J_j(i, j) - K_j(i, j)] \right\} \psi(i) \quad (34)$$

multiplicando por ψ^* e integrando obtenemos:

$$e_i = I_i + \sum_j [J_j(i, j) - K_j(i, j)] \quad (35)$$

y así, para los n -electrones:

$$\begin{aligned} \sum_i e(i) &= \sum_i I(i) + \sum_j [J_j(i, j) - K_j(i, j)] \\ \sum_i e(i) &= \sum_i I(i) + 2 \sum_{i < j} [J_j(i, j) - K_j(i, j)] \end{aligned} \quad (36)$$

pero físicamente solo debemos considerar cada interacción una sola vez, luego:

$$E = \sum_i I(i) + \sum_{i < j} [J_j(i, j) - K_j(i, j)] \quad (37)$$

luego la energía total no es exactamente la simple suma de las energías unielectrónicas.

El procedimiento anterior que ya incluye el *operador de Fock* y continua incluyendo el procedimiento iterativo del campo autoconsistente de Hartree, es conocido como *modelo de Hartree Fock (HF)* y genera el conjunto de *ecuaciones de Hartree Fock*: $\mathcal{H}\Phi_i = e_i \Phi_i$, para $i = 1, 2, \dots, n$; las funciones de onda continúan siendo de naturaleza hidrogenoide y representan un producto antisimétrico. Inicialmente no se tuvo en cuenta la correlación electrónica, pero esta fue posteriormente incluida con la técnica de interacción de configuración (IC) y otras. Los valores propios de los orbitales de HF pudieron interpretarse como menos el potencial de ionización del electrón descrito por ese orbital según la aproximación encontrada por Koopmans: $I_i = -e_i$.

El ajuste posterior, por Roothaan para sistemas moleculares facilitó aún más los cálculos y en el momento actual, tal esquema teórico ha generado un algoritmo general de cálculo que constituye una de las herramientas más empleadas para la resolución de la ecuación de Schrödinger en moléculas.

Sobre esta base, la solución de un sistema poliatómico con el enfoque Hartree-Fock-

Roothaan presenta dos alternativas que han devenido en dos filosofías de hacer cálculos: la filosofía de los métodos *ab initio* y la filosofía de los métodos *semiempíricos*, existiendo además una tercera donde se trabajan las dos, de forma que los últimos den un punto de partida para las iteraciones de los primeros.

El primero, mas riguroso, va por un camino directo y calcula todas las integrales; ello requiere de elevado tiempo de cómputo y capacidad de almacenamiento, por lo que presenta limitaciones en cuanto al número de átomos que constituyen el sistema poliatómico a calcular. Sin embargo, en los últimos años se han logrado avances en este sentido con nuevas técnicas que han permitido extender su campo de aplicación.

Los métodos *semiempíricos* simplifican los cálculos, estimando ciertas integrales de forma empírica; no obstante se aplica igualmente un procedimiento iterativo para resolver las ecuaciones matriciales finales. Dentro de esta filosofía de calcular es que hemos realizado nuestro estudio teórico.

Funciones base⁸⁶

Un concepto básico con el que opera la química teórica es con el concepto de *Orbital Molecular (OM)* desarrollado por Hund y Mulliken⁸⁷ casi desde los inicios de la mecánica cuántica. A los efectos del estudio de fenómenos de interés químico, los *OM* mas sensibles de ser perturbados son aquellos que describen a los electrones de valencia, pues pueden ser ionizados con un potencial de menos de 100 eV, comparables, en muchos casos con las energías de los enlaces químicos; estos se localizan en regiones que involucra a los núcleos atómicos como un ensamble molecular que son, y no asociados únicamente a sus respectivos núcleos atómicos, donde conservarían su identidad atómica. Los *OM* de valencia son por tanto, los de mayor interés para los químicos, pues tienen que ver con problemas asociados con la *actividad química, catalítica o biológica*.

Un *OM* puede definirse como una función de onda monoeléctronica que depende de las coordenadas espaciales, tal que:

$$\varphi_i(1) = \varphi_i(x_1, y_1, z_1) \quad (38)$$

Teniendo en cuenta el Principio de Antisimetría de Pauli, la función de onda puede entonces ser expresada por el determinante de Slater que caracteriza el estado electrónico de cierto sistema poliatómico como un *producto antisimétrico* de sus *orbitales moleculares de spin (PA-OMS)*:

$$\Psi_k = (N!)^{1/2} \det [\psi_i^j(q, s)] \quad \text{donde } \psi_i^j(q, s) = \varphi_i(q)\eta_j(s) \quad (39)$$

los subíndices *i, j* representan los *i OMS* para los *j* electrones del sistema. El conjunto de funciones debe ser ortonormal o tener posibilidades de transformarse en un conjunto ortonormal.

Los *PA-OMS* o determinantes de Slater estarán *determinados* o mejor son *únicos* excepto para una transformación lineal unitaria entre ellos mismos que es en cuyo caso, será preservada la ortonormalidad. Físicamente, ello significa que el sistema poliatómico puede cambiar su posición en un espacio donde esté ausente todo campo externo sin alterarse los estados electrónicos del mismo.

El problema será entonces precisar la vía para la construcción de la función φ -*OM*. La complejidad en la construcción de las funciones de onda moleculares debido a su naturaleza multicéntrica, pudo ser resuelta usando funciones atómicas (que son bien conocidas), como base en lo que se llamó el método de *Orbitales Moleculares como Combinación lineal de Orbitales Atómicos (OM-CLOA)*:

$$\psi_I = \sum_q \chi_q c_{qI} \quad (40)$$

o en forma matricial para un *OM* φ , en específico:

$$[\varphi] = [\chi][C] \quad (41)$$

siendo,

$$\chi = (\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_m)$$

$$c_I = \begin{pmatrix} C_{1I} \\ C_{2I} \\ \vdots \\ C_{mI} \end{pmatrix} \quad (42)$$

La calidad de las funciones bases atómicas $[\chi]$ es en general, el elemento mas importante a tener en cuenta.

Dentro de las funciones analíticas mas conocidas y utilizadas como serie de funciones base, son las funciones de Slater¹⁴, también llamados *orbitales de Slater (OS)*:

$$\phi^S = N r^{n-1} \exp(-\xi r) Y(\theta, \phi) \quad (43)$$

siendo N la constante de normalización, n un entero positivo y ξ un exponente orbital o de Slater;

la función $Y(\theta, \phi)$ representa en ambos casos los armónicos esféricos, la parte angular de la función de onda.

Ecuaciones de Hartree-Fock y Ecuaciones de Roothaan³⁹ en Sistemas de Capas Cerradas

El procedimiento básico del *Método de Orbitales Moleculares* permite calcular las *funciones de onda aproximadas para una molécula, asignando a cada electrón una función de onda monoeléctronica*.

Sin embargo, el Principio de Antisimetría de Pauli, asigna a cada *OM* no más de 2 electrones, esto es, cada *OM* puede existir dos veces, cada una de ellas describiendo electrones con spins diferentes (α ó β).

Se hace necesario entonces considerar el concepto de *capas electrónicas*. Se define una *capa electrónica* como una serie de *OMS* en los cuales cada *OM* existe doblemente. Si existe degeneración por simetría, tales orbitales en la *capa electrónica* constituyen un conjunto degenerado completo.

Entonces, una *estructura de capa cerrada* estará construida de *capas electrónicas* completas.

A diferencia de los átomos, la mayoría de las moléculas que se estudian presentan estructura de capa cerrada en el estado base; significa que existe la posibilidad de representar los estados electrónicos por un producto antisimétrico de tipo capa cerrada, lo cual se considera una buena aproximación a la función de onda del estado base.

Así, para una estructura de *capa cerrada*, los *OMS*, pueden ser formulados como elementos de matriz en el determinante de Slater:

$$\psi_{2i-1} = \varphi_i \alpha \quad \psi_{2i} = \varphi_i \beta \quad (44)$$

Tanto las funciones *OM* como las de spin pueden ser escritas en notación matricial:

$$\Phi = [(\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_n)] \quad (45)$$

$$\eta = [\alpha, \beta]$$

Para las funciones φ_{2i-1} y φ_{2i} se cumple que $\langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = \delta_{ij}$; por tanto los *OM* que constituyen *capa cerrada*, también forman un conjunto ortonormal. El *PA* para los $2n$ electrones en una *capa cerrada* vendrá dado por:

$$\Phi = [(2n)!]^{1/2} (\varphi_1 \alpha)^{n_1} (\varphi_2 \beta)^{n_2} \dots (\varphi_n \alpha)^{2n_1-1} (\varphi_n \beta)^{2n_2} \quad (46)$$

función que puede ser utilizada para calcular la energía.

Sobre la base del concepto anterior y teniendo en cuenta el esquema de Hartree Fock para la energía, podemos plantear que:

$$E = 2 \sum_I \mathcal{H}_I + \sum_{ij} (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (47)$$

donde el primer término en \mathcal{H}_I nos da la energía orbital de los electrones moviéndose en el campo nuclear, el segundo término en J_{ij} (integrales de Coulomb) y K_{ij} (integrales de intercambio) la energía debida a las interacciones electrónicas.

Las integrales del primer término son integrales monoeléctricas, las cuales podemos definir como:

$$\mathcal{H}_I = \langle \varphi_i | \mathcal{H} | \varphi_i \rangle \quad (48)$$

las integrales del segundo término son bielectrónicas y pueden ser repulsivas o atractivas:

$$J_{ij} = J_{ji} = \langle \varphi_i^\mu \varphi_j^\nu | \frac{1}{r_{\mu\nu}} | \varphi_i^\mu \varphi_j^\nu \rangle \quad (49)$$

$$K_{ij} = K_{ji} = \langle \varphi_i^\mu \varphi_j^\nu | \frac{1}{r_{\mu\nu}} | \varphi_j^\mu \varphi_i^\nu \rangle \quad (50)$$

Las integrales anteriores pueden ser expresadas como integrales monoeléctricas; definiendo los operadores J_{ij} y K_{ij} , los cuales, al igual que el operador \mathcal{H} son lineales y hermitianos, tenemos:

$$\begin{aligned} J_{ij} &= \langle \varphi_i | J_{ij} | \varphi_j \rangle = \langle \varphi_j | J_{ij} | \varphi_i \rangle \\ K_{ij} &= \langle \varphi_i | K_{ij} | \varphi_j \rangle = \langle \varphi_j | K_{ij} | \varphi_i \rangle \end{aligned} \quad (51)$$

Resolviendo variacionalmente donde cada OM es sujeto a una variación $\delta\varphi_i$, se obtiene, para la energía:

$$\delta E = 2 \sum_i \delta \mathcal{H}_i + \sum_j (2\delta J_j - \delta K_j) \quad (52)$$

desarrollando,

$$\begin{aligned} \delta E = & 2 \sum_i \langle (\delta \varphi_i) | \mathcal{H}_i | \varphi_i \rangle \\ & + \sum_j \{ \langle (\delta \varphi_j) | (2J_j - K_j) | \varphi_j \rangle + \langle (\delta \varphi_j) | (2J_j - K_j) | \varphi_j \rangle \} \\ & + 2 \sum_i \langle \varphi_i | \mathcal{H}_i | (\delta \varphi_i) \rangle \\ & + \sum_j \{ \langle \varphi_j | (2J_j - K_j) | (\delta \varphi_j) \rangle + \langle \varphi_j | (2J_j - K_j) | (\delta \varphi_j) \rangle \} \end{aligned} \quad (53)$$

La ecuación variacional anterior puede escribirse como:

$$\begin{aligned} \delta E = & 2 \sum_i \langle (\delta \varphi_i) | \mathcal{H}_i + \sum_j (2J_j - K_j) | \varphi_j \rangle \\ & + 2 \sum_j \langle (\delta \varphi_j) | \mathcal{H}_j + \sum_i (2J_i - K_i) | \varphi_i \rangle \end{aligned} \quad (54)$$

La condición de ortonormalidad para las funciones φ_i hacen que la variación sobre esta condición nos de cero:

$$\langle \delta \varphi_i | \varphi_i \rangle + \langle \delta \varphi_j | \varphi_j \rangle = 0 \quad (55)$$

Para que se encuentre el mínimo absoluto, $\delta E = 0$ cualquiera sea $\delta \varphi_i$, en la ecuación (38) debe ser compatible con (40), condición necesaria, aunque no suficiente. Aplicando el método de los multiplicadores de Lagrange obtenemos que tal condición se satisface para¹:

Puede demostrarse que tales multiplicadores son elementos de una matriz hermitiana, de donde $\epsilon_{ij} = \epsilon_{ji}^*$.

Definimos entonces el operador G de interacción total electrónica y al operador

¹ En las siguientes ecuaciones y algunas que seguirán, el símbolo * será usado para denotar el complejo conjugado. En aquellas ecuaciones construidas con la notación de Dirac, el símbolo, por razones de notación queda implícito.

$$\begin{aligned} (\mathcal{H} + \sum_j (2J_j - K_j)) \varphi_i &= \sum_j \varphi_j \epsilon_{ji} \\ (\mathcal{H} + \sum_j (2J_j^* - K_j^*)) \varphi_i^* &= \sum_j \varphi_j^* \epsilon_{ji}^* \end{aligned} \quad (56)$$

hamiltoniano de *Hartree Fock* \mathcal{H} , tal que:

$$\hat{G} = \sum_j (2J_j - K_j) \quad (57)$$

$$\mathcal{H} = \mathcal{H} + \hat{G} \quad (58)$$

Podemos entonces decir que:

$$\mathcal{H} \varphi_i = \sum_j \varphi_j \epsilon_{ji} \quad (59)$$

o en notación matricial:

$$[F] [\Phi] = [\Phi] [\epsilon] \quad (60)$$

Toda vez que la matriz ϵ es hermitiana, existirá una matriz unitaria U , tal que $\epsilon' = U^* \epsilon U$ es una matriz diagonal con elementos diagonales reales y por tanto, no se pierde generalidad al plantear que la serie de *OM* óptimos satisfacen la ecuación secular:

$$\mathcal{H} \varphi_i = \epsilon_i \varphi_i \quad (61)$$

Los n valores propios ϵ_i y las n funciones propias φ_i correspondientes a los valores mas bajos de energía serán los *OM del estado base*, pero aquellos que incluyan las soluciones no solo

para el estado base sino para los estados excitados serán en general los orbitales de energía de Hartree Fock (HF).

El procedimiento para resolver (61) es igualmente el método del campo autoconsistente de HF (HF-SCF) donde asumimos una serie de φ_i y con ellas calculamos el operador \mathcal{F} , y los n valores propios más bajos; las φ_i resultantes serán entonces comparadas con las asumidas inicialmente y tomadas como punto de partida del mismo procedimiento que será repetido de forma iterativa, hasta que las φ_i obtenidas y las φ_i calculadas cumplan los requerimientos de convergencia establecidos.

El método LCAO-SCF para un estado base de capa cerrada

La búsqueda de las soluciones a las ecuaciones de Hartree Fock para sistemas poliatómicos, donde la simetría no es tan simple como en los átomos y donde las integrales son multicéntricas aumenta excesivamente la complejidad de los cálculos y el tiempo de cómputo. Sobre esta base se postuló la formulación de los OM como combinación lineal de OA, lo cual simplificó enormemente los cálculos y constituye parte importante del método de Roothaan.

En la construcción de las funciones OM de partida, una buena aproximación son las funciones OM-CLOA. Si logramos encontrar la serie de coeficientes c_i para los cuales la energía de los correspondientes funciones alcancen su mínimo absoluto, tendremos la mejor serie de φ , OM-CLOA para un estado base de capa cerrada.

Para ello definimos los operadores H , J_p , K_p , G y \mathcal{F} en términos de la mejor serie de φ_i , OM-CLOA y construiremos matrices (hermitianas) para cada uno de ellos, además de una sexta matriz (también hermitiana), la matriz de traslape, S , tal que:

$$S_{pq} = \langle \chi_p | \chi_q \rangle \quad (62)$$

Toda vez que el conjunto φ , OM-CLOA constituye una base ortonormal, entonces:

$$\langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = c_i^* S c_j = \delta_{ij} \quad (63)$$

de forma análoga:

$$\mathcal{H}_i = c_i^* \mathcal{H}_i c_i \quad (64)$$

$$\begin{aligned} J_{ij} &= c_i^* J_j c_i = c_j^* J_i c_j \\ K_{ij} &= c_i^* K_j c_i = c_j^* K_i c_j \end{aligned} \quad (65)$$

Efectuando un tratamiento análogo al de las ecuaciones (36) a la (40), obtenemos:

$$\delta E = 2 \sum_j (\delta c_j^*) F c_j + 2 \sum_j (\delta c_j) F^* c_j^* \quad (66)$$

Multiplicando por el multiplicador lagrangiano $-2\varepsilon_j$ y desarrollando, obtenemos la condición para la cual $\delta E = 0$:

$$\begin{aligned} F c_j &= \sum_j S c_j \varepsilon_j \\ F^* c_j^* &= \sum_j S^* c_j^* \varepsilon_j \end{aligned} \quad (67)$$

De forma análoga, los factores ε_j son términos de la matriz hermitiana ε , por lo que las ecuaciones anteriores se tornan equivalentes, y podremos entonces escribir en forma matricial:

$$[F][C] = [S][C][\varepsilon] \quad (68)$$

que son las *Ecuaciones de Roothaan*. Teniendo en cuenta que que $[\varepsilon]$ es una matriz diagonal con elementos diagonales reales, la ecuación matricial anterior se reduce a:

$$F c_j = \varepsilon_j S c_j \quad (69)$$

Las soluciones a la ecuación anterior nos dan un conjunto de ecuaciones lineales con la forma:

$$(F - \varepsilon S) c = 0 \quad (70)$$

de las cuales podemos derivar un conjunto de ecuaciones seculares:

$$(F - \epsilon S) = 0$$

(71)

para las cuales, las matrices de energía y de coeficientes serán dadas. Tales matrices son las soluciones a la ecuación anterior y cumplirán con las propiedades de los vectores y valores propios de una matriz hermitiana.

Las soluciones anteriores representan los *OM-CLOA* del estado base, esto es, de un estado de capa cerrada. Este es un resultado importante para el tratamiento mecanocuántico de sistemas poliatómicos y aunque ha sido desarrollado aquí para el modelo de *HF*, sus resultados en el orden metodológico pueden ser extendidos a los procedimientos semiempíricos.

Desde el punto de vista práctico es importante señalar que la diferencia entre *HF-SCF* y *LCAO-SCF* es fundamentalmente, la complejidad y el tiempo de cómputo de los cálculos numéricos.

En el caso mas general, para construir los *OM*, partimos de los *OA* asociados a los átomos que forman el sistema poliatómico que están ocupados en el estado base y aquellos no ocupados que difieren ligeramente en energía de los primeros; los *OA* sobre el mismo átomo son ortonormales.

3.2 La Teoría de Hückel Extendido en moléculas⁹⁰

La característica esencial de los métodos semiempíricos es, en primer lugar la consideración únicamente de los electrones de valencia que, como explicamos, son los que tienen efectos químicos significativos.

En segundo lugar se efectúa una parametrización. Esto significa que ciertos parámetros de entrada o constantes en las fórmulas para calcular las integrales se escalan o ajustan para obtener buena concordancia con ciertos resultados experimentales o cálculos teóricos tomados como referencia.

Alternativamente se pueden despreciar ciertas integrales y compensar tal aproximación con la introducción de parámetros empíricos. Esta vía lleva a cálculos relativamente sencillos en moléculas grandes de aplicación en química y bioquímica.

Una línea de métodos semiempíricos, es aquella basada en la aproximación hecha por Hückel⁹¹ en 1931 para los electrones π de los sistemas conjugados, que derivó en la Teoría de Hückel Extendido desarrollada por R. Hoffmann entre los años 1963-1965 y que en los años 80 fue extendida a sólidos; con esta última versión es que fue desarrollado nuestro trabajo de investigación.

Antecedentes: el método de Hückel simple

Este método fue descrito por primera vez en 1930 por E. Hückel, para ser aplicado a sistemas conjugados, y por tanto, solo considera los electrones π del sistema. Tales electrones muestran una alta reactividad y pueden ser fácilmente excitables por radiación UV-visible, a diferencia de aquellos involucrados en enlaces σ ; estas características, derivables de la diferente

naturaleza de ambos enlaces, y por tanto de su diferente simetría llevó a postular la *separación* σ/π , en la cual la parte σ y la parte π en la función de onda molecular podían ser consideradas como independientes:

$$\Psi = \psi^\sigma \psi^\pi \quad (72)$$

así, los electrones π podían ser tratados explícitamente, sin considerar los electrones σ , y sobre esta base $E_{tot} = E_\sigma + E_\pi$. Esta aproximación se interpreta físicamente, como aquella que considera el movimiento de los electrones en un campo de potenciales debido al núcleo y al *carozo* de electrones σ , por lo que la energía calculada corresponderá a la energía electrónica más la repulsión internuclear. La función de onda π es tomada como *CLOA* que participan en el sistema π de lo cual resultan *OM* y no *OMS*; la energía π es entonces la suma de las energías unielectrónicas correspondientes, y se asigna no más de dos electrones a cada *OM*, comenzando por aquellos de más baja energía.

El operador \mathcal{H}_π debe interpretarse como un operador efectivo unielectrónico y, por tanto no considera explícitamente las interacciones electrón-electrón.

El método permitió reproducir teóricamente muchas propiedades observadas, tales como las longitudes de enlace C-C en una cadena insaturada, la alta estabilidad de los compuestos aromáticos y la reactividad de moléculas insaturadas ante reacciones de adición, estableciéndose en algunos casos correlaciones experimento-teoría útiles⁹².

Las integrales correspondientes al desarrollo variacional se aproximan a:

$$\begin{aligned} S_{ij} &= \langle \Phi_i | \Phi_j \rangle = \delta_{ij} \\ \mathcal{H}_{ii} &= \langle \Phi_i | \mathcal{H}_{\text{eff}} | \Phi_i \rangle = \alpha_i \\ \mathcal{H}_{ij} &= \langle \Phi_i | \mathcal{H}_{\text{eff}} | \Phi_j \rangle = \beta_{ij} \end{aligned} \quad (73)$$

Es decir, que se desprecia cualquier traslape, las integrales de Coulomb se aproximan a los potenciales de ionización de los estados de valencia y las de intercambio se anulan para átomos no vecinos y se asocian a una constante β para átomos vecinos (conectados por un enlace σ); β evaluado termodinámicamente mide la energía de deslocalización del sistema π . Aunque la consideración acerca de las integrales de traslape parece ser una aproximación muy drástica, no tuvo un efecto grande sobre los resultados y han podido ser hechas ciertas predicciones sobre el comportamiento químico y la estructura de estos sistemas conjugados.

Con estas aproximaciones, y haciendo uso de la simetría molecular para simplificar el problema secular, podemos obtener el conjunto de valores $\{\alpha_i, \beta_{ij}\}$. El método fue concebido para hidrocarburos, pero prevé aproximaciones de α y β para los heteroátomos.

Aunque en la actualidad, esta teoría no es utilizada, sigue manteniendo su importancia en el orden metodológico ya que, en primer lugar, es posible resolver sin otra herramienta que lápiz y papel, diversos sistemas conjugados y predecir reactividades y aspectos estructurales de los

mismos mediante el cálculo de determinados índices, como los órdenes de enlace, las cargas π y las energías de deslocalización; y en segundo lugar, porque la formulación de estos índices desde un punto de vista químicocuántico, a la vez que enriqueció conceptualmente determinados conceptos de la química, fue de gran utilidad en la explicación de reactividades y mecanismos de reacción con participación de moléculas insaturadas.

Formulación de la Teoría de Hückel extendido (EHM)

Este método, establecido para todos los electrones de valencia, complica el problema secular respecto al Hückel simple, pero no llega a utilizarse un tiempo computacional excesivo en el mismo.

Si expresamos el hamiltoniano de un sistema como:

$$\hat{H} = -\sum_{\mu} [1/2v^2 + \sum_A \frac{Z_A}{r_{\mu A}}] - \sum_{\mu} \sum_{B \neq A} \frac{Z_B}{r_{\mu B}} + \sum_{\mu < \nu} \frac{1}{r_{\mu\nu}} + \sum_{A < B} \sum \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (74)$$

en la formulación del hamiltoniano, Hoffmann señala que el término positivo bielectrónico se cancela con el término negativo electrón-núcleo, por lo que el hamiltoniano del sistema puede reducirse al monolectrónico. El término de repulsión núcleo-núcleo no se considera explícitamente, sino a través de las aproximaciones hechas a las integrales con parámetros experimentales.

De esta manera el operador monolectrónico se puede descomponer en los operadores de cada orbital atómico:

$$\hat{H}_0 = \sum_{\mu} \hat{h}_{\mu} \quad (75)$$

Por analogía con el Hückel simple, las integrales son reemplazadas por parámetros empíricos en el determinante secular $|\mathbf{H}_{\mu\nu} - \epsilon S_{\mu\nu}| = 0$.

Los términos diagonales son aproximados al parámetro α que corresponde al potencial de ionización correspondiente, considerando los estados de valencia reales del átomo en la molécula; por ejemplo, en los hidrocarburos saturados la equivalencia energética entre los 4 enlaces C-H lleva a considerar un estado de valencia hibridizado y de capa abierta para los átomos de carbono al cual le están asociadas varias posibles configuraciones de spin. En este sentido deben asignarse potenciales de ionización que reflejen en lo posible el potencial de ionización del estado de valencia. A tal efecto, diferentes autores han tabulado estas magnitudes⁹³.

Los términos no diagonales son evaluados por la fórmula:

$$\mathcal{H}_{\mu\nu} = 0.5K \left(\frac{\alpha_\mu + \alpha_\nu}{2} \right) S_{\mu\nu} \quad (76)$$

siendo K un parámetro empírico ajustable y $S_{\mu\nu}$ la integral de traslape para los orbitales atómicos μ y ν centrada sobre tales átomos. Esta ecuación, conocida como relación de *Wolfsberg-Helmholtz*, parte de la consideración de que la energía de interacción aumenta a mayor traslape entre los OA y que la energía de interacción de traslape entre OA de baja energía debe ser menor que aquella producida entre aquellos de mayor energía aun considerando igual la magnitud del traslape. El parámetro K fue parametrizado por Hoffmann, sugiriéndose el valor de 1.75.

La ecuación (76) es una generalización, derivada de la conocida aproximación de Mulliken, según la cual distribución de electrones que es producto de dos OA centrados en átomos distintos es tomada como aquella que resulta de repartir por igual los electrones entre los dos átomos.

Las funciones base son construidas de orbitales atómicos tipo Slater normalizados; se definen sobre la base de los OA y sus posiciones en la molécula, dados por las coordenadas internas (o cartesianas) de los átomos. Las integrales S_{ij} de traslape son ahora todas calculadas explícitamente a partir de las funciones de onda atómicas proyectadas geoméricamente sobre los enlaces; ello permite evaluar la matriz de traslape la cual refleja la geometría del sistema en el sentido de su conectividad.

Una vez obtenida la matriz de traslape $[S]$, y la matriz $[h]$, ya puede ser resuelta la ecuación secular $\det[\mathcal{H}_{\mu\nu} - \epsilon S_{\mu\nu}] = 0$

Se requiere entonces que las funciones base sean ortogonales, de manera que no exista superposición espacial alguna. Ello se logra realizando transformaciones adecuadas sobre el sistema; si seleccionamos la matriz de transformación A , la cual aplicada sobre las funciones φ_μ , φ_ν , ... , producirán una nueva serie de orbitales I_i , I_j , ... que satisfacen la condición de ortogonalidad.; entonces:

$$\langle \varphi_\mu | \varphi_\nu \rangle = S_{\mu\nu} \quad (77)$$

$$\begin{aligned} I_i &= \sum_{\mu} \varphi_{\mu} A_{\mu i} \\ I_j &= \sum_{\nu} \varphi_{\nu} A_{\nu j} \end{aligned} \quad (78)$$

$$\langle I_i | I_j \rangle = \delta_{ij} \quad (79)$$

$$\langle \psi_i | \psi_j \rangle = \sum_{\mu\nu} \langle \varphi_\mu | A_{\mu i} | \varphi_\nu | A_{\nu j} \rangle = \sum_{\mu\nu} A_{i\mu}^* \langle \varphi_\mu | \varphi_\nu \rangle A_{\nu j} = \sum_{\mu\nu} A_{i\mu}^* S_{\mu\nu} A_{\nu j} \quad (80)$$

la condición de ortogonalidad requiere que:

$$\langle \psi_i | \psi_j \rangle = A^\dagger S A = I \quad (81)$$

donde I es la matriz unidad. Si consideramos que A es una matriz hermitiana ($A^\dagger = A$), entonces la ec (81) puede ser simbólicamente escrita considerando:

$$A = S^{-1/2} \quad (82)$$

Como S generalmente es una matriz no diagonal, es necesario transformarla a S' , donde:

$$S' = U^{-1} S U \quad (83)$$

siendo S' una matriz diagonal. Evaluando $(S')^{-1/2}$ y regresando a S obtenemos:

$$S^{-1/2} = U (S')^{-1/2} U^{-1} \quad (84)$$

lo cual permite definir la matriz de transformación A y la transformación (80).

Los coeficientes son obtenidos en la forma *CLOA*, lo cual permite analizar directamente propiedades de simetría, estructura de nodos y otros aspectos relativos a la contribución orbital de los enlaces, de gran importancia para el químico.

Las energías orbitales pueden interpretarse como energías de ligadura, asociadas experimentalmente con energías de espectros de fotoelectrones y la energía total es tomada como la suma de las energías unielectrónicas:

$$E_T^{EH} = \sum_i^{OM_{occ}} n_i \epsilon_i \quad (85)$$

Evidentemente, si las aproximaciones que sustentan el método tienen un efecto negativo,

es en los valores de energía total donde mas significativamente van a sentirse. No obstante, se ha demostrado que (i) la variación en la energía total como resultado de un cambio en la geometría es aproximadamente el mismo que la variación en la energía electrónica (incluyendo la repulsión nuclear), a pesar de que el valor absoluto calculado y el real difieren considerablemente y (ii) la parametrización realizada a partir de valores empiricos, permite comparar valores de Energía, tanto en el EHT para moléculas como en la variante de sólidos, para sistemas que se acercan a reaccionar (véanse los trabajos de R. Hoffmann y co., al respecto). La energía total, puede entonces ser mejorada con la consideración del término de Madelung formulado a partir de las cargas netas de cada átomo y que de alguna manera tiene en cuenta el término internuclear. Esta alternativa es particularmente adecuada para compuestos polares, donde como veremos mas adelante los resultados sobreestiman la polaridad de los enlaces, ya que los elementos de matriz \mathcal{H}_{ij} del hamiltoniano efectivo se han aproximado al potencial de ionización del átomo neutro y no del átomo cargado. Para corregir esto, en el método se deja depender los elementos diagonales de la carga Q_i neta sobre cada átomo, de forma que:

$$\mathcal{H}_{ii} = \alpha_i - \lambda_i Q_i \quad (86)$$

donde λ_i es un parámetro. Tales cargas son ajustadas iterativamente durante el proceso de resolver las ecuaciones correspondientes, hasta que la solución SCF es alcanzada. De ahí que esta opción sea llamada iteración de cargas⁸⁴.

Poblaciones de Mulliken

Por analogía con el método de Hückel simple, aquí tambien son definidos índices importantes como las densidades electrónicas y órdenes de enlace; solo que debe encontrarse alguna magnitud que permita describir la distribución de electrones para todos los electrones de valencia. En este sentido se ha adoptado el esquema de poblaciones de Mulliken⁹³, mediante el cual es posible obtener las matrices de población por traslape y la matriz de energía.

Consideremos un OM ϕ_i real y normalizado, construido de dos OA normalizados χ_j y χ_k :

$$\phi_i = c_{ji}\chi_j + c_{ki}\chi_k \quad (87)$$

Elevando al cuadrado, obtenemos la información sobre las distribuciones electrónicas:

$$\phi_i^2 = c_{ji}^2 \chi_j^2 + c_{ki}^2 \chi_k^2 + 2c_{ji}c_{ki}\chi_j\chi_k \quad (88)$$

integrando sobre todas las coordenadas electrónicas, obtenemos:

$$1 = c_{ji}^2 + c_{ki}^2 + 2c_{ji}c_{ki}S_{jk} \quad (89)$$

De esta forma, N. Mulliken sugirió que un electrón en ϕ debía contribuir en c_{ji} a la población electrónica neta del OA χ_j y en c_{ki} a la población electrónica neta del OA χ_k , pero contribuiría en $2c_{ji}c_{ki}S_{jk}$ a la población de traslape entre χ_j y χ_k . Definiendo la población neta sobre un OA como q y la población neta de traslape como p , tendremos:

$$q_j^i = c_{ji}^i; \quad q_k^i = c_{ki}^i; \quad p_{jk}^i = 2c_{ji}c_{ki}S_{jk} \quad (90)$$

Sumando las contribuciones de todos los electrones considerados, que en nuestro caso son los *electrones de valencia*, obtendremos las poblaciones netas de Mulliken sobre los OA y de traslape:

$$q_j = \sum_i^{OM_{val}} n_i c_{ji}^2 = \sum_i^{OM_{val}} n_i q_{ji}^i \quad (91)$$

$$p_{jk} = 2 \sum_i^{OM_{val}} n_i c_{ji} c_{ki} S_{jk}$$

siendo c los coeficientes de los OM considerados, n_i el número de ocupación electrónica por orbital, q_j y p_{jk} , representan físicamente las cargas orbitales y el orden de enlace respectivamente.

Estas poblaciones dan información cualitativa importante en la medida en que proporcionan índices útiles como las densidades electrónicas, los órdenes de enlace y la naturaleza enlazante y antienlazante de los orbitales. Tales informaciones son obtenidas como información de salida en las llamadas *matrices de población de traslape de Mulliken*, las que pueden presentarse a nivel orbital o en forma reducida como poblaciones atómicas. Un esquema alternativo asigna a cada átomo todas las contribuciones orbitales y le suma aquellas debidas a los traslapes (enlaces) donde participa; se obtiene así las poblaciones orbitales brutas (gross AO populations), que también pueden ser expresadas por tipo de orbital o como poblaciones atómicas, y permiten evaluar las cargas netas.

Al igual que en el Hückel simple, existe una relación explícita entre las energías orbitales y el carácter enlazante o antienlazante de los OM:

$$E_i^{EH} = \sum_j^{OA} c_{ji}^2 H_{jj} + 2 \sum_{j < k}^{OA} c_{ji} c_{ki} K S_{jk} \frac{(H_{jj} + H_{kk})}{2} \quad (92)$$

y las poblaciones netas de los OA y de traslape:

$$E_{tot} = \sum_j q_j H_{jj} + \sum_{j \neq k} p_{jk} K \frac{(H_{jj} + H_{kk})}{2} \quad (93)$$

Las expresiones (92) y (93) no son muy confiables y se requiere de mucha cautela cuando se trabaje con las mismas, ya que las poblaciones de traslape pueden aumentar a expensas de una disminución de las poblaciones de los OA , cuando la población total es igual al número total de electrones. De manera que el método EHT en general, tiende a bajar las energías por exacerbar el peso de las poblaciones de traslape; como consecuencia puede generalizarse (no absolutizarse), que aquellas distorsiones en las moléculas que tiendan a favorecer ciertos traslapes, bajaran las energías EH correspondientes. Esta dependencia marcada entre la magnitud del traslape y las energías orbitales podrían en determinados casos traer dificultades de interpretación, fundamentalmente para pequeños valores de R .

Podemos entonces considerar un conjunto de circunstancias que deben existir para que los cambios en las energías de EH concuerden con los cambios reales de energía para varios sistemas. Primero, los cambios en las poblaciones calculadas por EH deben estar en concordancia con los corrimientos de carga que realmente ocurren en el sistema, lo cual no siempre se cumple, fundamentalmente en sistema con electrones desapareados donde su estado no puede ser representable por un único PA o determinante de Slater. Segundo, la transferencia de carga en el sistema real y el cambio en la energía total de EH deben cambiar según ya se postuló; esto es, si la carga se incrementa en las regiones de enlace, ello debe tender a bajar la energía total, y en general con la disminución de R , las poblaciones de traslape deben incrementarse monótonicamente y las energías disminuir; este postulado es cualitativamente correcto para interacciones entre especies neutras, ligeramente no polares separados una distancia mayor que las distancias de enlace típicas entre los átomos considerados.

Solo bajo las condiciones anteriormente señaladas es que debemos esperar que el método de Hückel extendido sea cualitativamente correcto. Particularmente estas condiciones se cumplen en moléculas efectuando rotaciones internas sobre un simple enlace, por lo que estudios conformacionales en hidrocarburos resultan particularmente buenos en el orden cualitativo; ello no es una sorpresa toda vez que el método ha sido cuidadosamente parametrizado para este tipo de sistemas⁹⁶.

Posteriores refinamientos⁹⁷ han permitido obtener mejores predicciones numéricas de ciertas propiedades.

3.3 La Teoría de Hückel Extendido en Sólidos⁹⁸

De la Teoría de Orbitales Moleculares(TOM) a la Teoría de Bandas(TB)

Dentro de la gran variedad de sustancias que existen, una buena cantidad de ellas no

Dentro de la gran variedad de sustancias que existen, una buena cantidad de ellas no forman moléculas, sino cristales que se extienden infinitamente en el espacio. ¿Por qué estos materiales presentan esta geometría tan singular en la que los *carozos* de los átomos, neutros o cargados (iones), pertenecen y contribuyen asociativamente, a todo un retículo cristalino donde los electrones de valencia se mueven "libremente"? La respuesta a ello debemos buscarla en la naturaleza de las fuerzas que cohesionan a los átomos: los *enlaces químicos*, cuyo "engrudo" son los electrones. A este nivel, la naturaleza de los enlaces existentes es compleja y pudiera describirse como una mezcla de enlaces iónico/metálico/covalente y con la presencia de interacciones de Van der Waals, todo lo cual, finalmente, depende de las electronegatividades de los átomos que constituyen el retículo, esto es, de la polarizabilidad o ionicidad de los enlaces y la delocalizabilidad de los electrones.

Si ningún modelo se ajusta exactamente, hablando en un lenguaje filosófico podríamos decir que se precisa de un salto cualitativo en el desarrollo de los conceptos y teorías que nos ha venido aportando la *TOM* para moléculas.

Analicemos las particularidades de la geometría de los cristales para encontrar ese elemento nuevo a introducir en el concepto de enlace químico y en el de Orbital Molecular. Consideremos la definición de *crystal* como *aquel arreglo geométrico, tridimensional de átomos repetido sucesivamente*; tal arreglo, la *celda unitaria*, constituye la unidad fundamental en el sentido de que en ella está contenida toda la simetría del cristal. De esta manera, la aplicación sucesiva de una operación de traslación sobre las posiciones de cada uno de los átomos de la celda unitaria, considerados puntos en el espacio, permitirá construir una malla o retículo donde cada uno de los puntos, entre los cuales hay relaciones de simetría, se repiten *periódicamente*. Sobre la base de ésta definición tratemos de movimientos de la *TOM* a la *TB*.

Un recurso metodológico efectivo ha sido expuesto por R. Hoffmann y se muestra en la figura 3.1 tomada de la *ref 98*. Si consideramos el sistema de electrones π más sencillo, el etileno, y vamos aumentando el número de átomos de carbono para obtener el ciclopropileno, el ciclobutadieno, etc..., o si, simplemente, consideramos una cadena hipotética de átomos de hidrógeno igualmente espaciados, podremos observar que, así como el número de *OM* se incrementa, el gap promedio de energía entre *OM* del mismo tipo, decrece, hasta que una situación semejante a lo que ocurre en un sólido es alcanzada; entonces obtenemos un continuo de niveles de energía, las *bandas de energía*.

Para representar este nuevo tipo de orbital formado, deberemos tener en cuenta la simetría traslacional del sistema. Si consideramos el caso más sencillo, unidimensional, de la cadena de átomos de hidrógeno, cada átomo considerado como un punto reticular, podrá ser representado por una función de onda atómica χ_n tipo Slater, que puede ser la base sobre la que se construya la función de onda del cristal.

De esta forma, el orbital del cristal, que llamaremos *Orbital Cristalino*, podrá ser construido, igualmente como una combinación lineal de Orbitales Atómicos (*OA-CLOA*), con la particularidad de que se ha hecho uso de la simetría traslacional que caracteriza al cristal:

$$\Psi_{\mathbf{k}} = \sum_{\mathbf{n}} \exp(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{n}a) \chi_{\mathbf{n}} \quad (94)$$

donde a es el espaciamento reticular y \mathbf{k} es el vector o número de onda, que en el enfoque físico de la Teoría de Bandas⁹⁹, está muy bien definido, y en síntesis es un índice que caracteriza la representación irreducible del grupo de traslación.

La energía electrónica de las bandas en un sólido, permite describir su estructura electrónica y la formulación (78), permitirá asociar cada banda de energía con un estado atómico particular; el ancho de la banda nos dará la magnitud del traslape entre celdas unitarias y el signo de la pendiente $\delta\varepsilon(\mathbf{k})/\delta\mathbf{k}$ la topología. El esquema es, en esencia un problema de interacción orbital o *amarre fuerte* (*tight binding*).

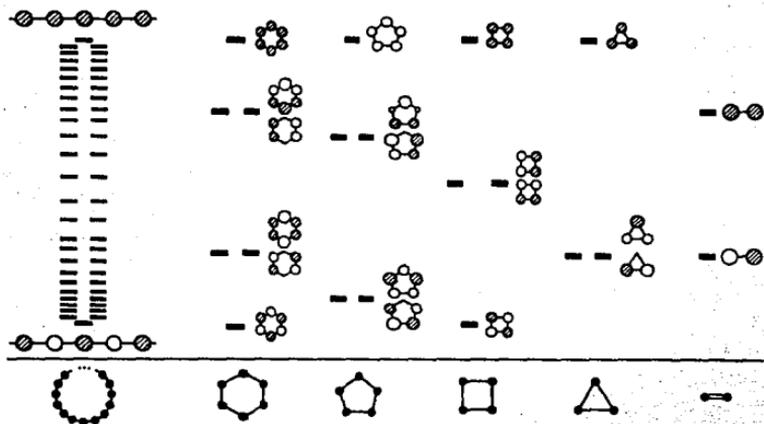


Figura 3-1. Enfoque químico de la formación de bandas de energía.

Generalidades de la Teoría de las Bandas

La argumentación del esquema cualitativo anterior, debe darse a través del enfoque físico de la Teoría de Bandas. El primer enfoque debido a Sommerfeld, parte de describir la energía y la longitud de onda de los electrones en el sólido; es la teoría del electrón libre, donde los electrones de valencia del metal son considerados como moviéndose libremente dentro de un pozo de potenciales, que se resuelve con la ecuación de Schrödinger. Aquí no se tienen en cuenta la interacción entre los electrones y los iones positivos por lo que la energía potencial se desprecia y solo se tiene en cuenta la energía cinética. El acomodo de los N electrones en los niveles de energía tiene en cuenta el Principio de Antisimetría y la Energía de Fermi es definida como aquella correspondiente al nivel más alto ocupado a $0K$. El modelo es aplicable para explicar las propiedades cinéticas de estos electrones, llamados electrones de conducción, pero no puede explicar, por ejemplo, el comportamiento diferente de los metales, aisladores y semiconductores.

Solo la inclusión de la *periodicidad* del cristal a partir de considerar al sólido como una sucesión de pozos separados entre sí por barreras de potenciales permitió esclarecer ciertas propiedades electrónicas de los sólidos no explicables con el modelo anteriormente señalado. Para un potencial periódico, la ecuación de Schrödinger admite soluciones de la forma:

$$\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}) u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (95)$$

donde $u(\mathbf{r})$ es una función periódica y \mathbf{r} el vector de traslación. La expresión anterior representa el *Teorema de Bloch* que establece que *las funciones propias de la ecuación de onda para un potencial periódico son el producto de una onda plana $\exp(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r})$ por una función $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ que tiene la periodicidad de la red cristalina*. Un orbital de la forma de (95) es llamado *orbital de Bloch*. La función de onda de Bloch es etiquetada por el vector de onda \mathbf{k} , de tal manera que la función $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ es invariante frente a cualquier operación de traslación de la red cristalina. La función de Bloch es justamente la función de onda del electrón libre, modulada por la función que da la periodicidad del retículo; es pues, una onda plana modulada.

De esta forma, el comportamiento de la banda es presentado haciendo uso de la simetría traslacional del retículo, y se define entonces en el espacio- \mathbf{k} , esto es, para una celda recíproca. De esta forma, la estructura de bandas de un cristal describe su estructura electrónica en términos de su simetría. Al movernos a través de las líneas de simetría definidas por los puntos de la representación irreducible del grupo de simetría al que pertenece un cristal dado, obtenemos una simplificación del determinante usado para el cálculo de las bandas.

El número de orbitales en una banda es $2N$, donde N es el número de celdas primitivas consideradas en el cristal.

Con este esquema surgieron conceptos nuevos como el de bandas prohibidas (gaps) y permitidas que permitieron explicar el comportamiento diferente de conductores, aisladores y semiconductores, así como otras propiedades importantes de los electrones, como por ejemplo la existencia de una masa efectiva (diferente de la masa del electrón libre) cuando es aplicado

un campo eléctrico o magnético.

Un útil diagrama que complementa la estructura de bandas es el de las *Densidades de Estado (DOS)*, en el cual se grafica $N(E)$ como una función de la energía E . A temperaturas por encima del $0K$, algunos electrones con energías cercanas al nivel de Fermi (e_F), pueden tener suficiente energía térmica como para ser promovidos a niveles vacíos de mayor energía. De esta manera ciertos estados por encima del nivel de Fermi estarán ocupados y por debajo estarán vacíos.

Formulación de la Teoría del Hückel Extendido por el modelo de amarre fuerte (tight binding)

La implementación del método de Hückel extendido usando el esquema de amarre fuerte o tight binding¹⁰⁰ para el cálculo de la estructura de bandas de sólidos fue desarrollado por M-H. Whangbo y R. Hoffmann¹⁰¹ en 1978.

Dada una serie base de OA $\{\chi_\mu\}$ para los átomos de una celda unitaria, la serie de orbitales bases de Bloch $\{\phi_\mu(\mathbf{k})\}$ pueden tomarse por analogía con (95) como:

$$\phi_\mu(\mathbf{k}) = N^{-1/2} \sum \exp(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}) \chi_\mu(\mathbf{r}-\mathbf{R}) \quad (96)$$

siendo $\mathbf{R} = l\mathbf{a} + m\mathbf{b} + n\mathbf{c}$; \mathbf{a} , \mathbf{b} y \mathbf{c} son los vectores primitivos de la celda y l , m y n , números enteros. Con estos orbitales bases de Bloch, la ecuación de valores propios es planteada:

$$\mathcal{H}(\mathbf{k})c(\mathbf{k}) = S(\mathbf{k})c(\mathbf{k})e(\mathbf{k}) \quad (97)$$

donde,

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{\mu\nu}(\mathbf{k}) &= \langle \phi_\mu(\mathbf{k}) | \mathcal{H}_{TOT} | \phi_\nu(\mathbf{k}) \rangle \\ S_{\mu\nu}(\mathbf{k}) &= \langle \phi_\mu(\mathbf{k}) | \phi_\nu(\mathbf{k}) \rangle \end{aligned} \quad (98)$$

son aproximadas en la misma forma que en el esquema para moléculas. De la solución del problema de valores propios, obtendremos los *OC-CLOA* donde n representa el índice de la banda:

$$\Psi_n(\mathbf{k}) = \sum_{\mu} c_{n\mu}(\mathbf{k}) \phi_\mu(\mathbf{k}) \quad (99)$$

y los valores propios $e(\mathbf{k})$; la energía total es entonces computada sobre la suma de los $e_n(\mathbf{k})$. La estructura de bandas es entonces calculada haciendo uso de las ecuaciones anteriores, para

aquellas direcciones representadas por el vector k , y en la primera zona de Brillouin, esto es, para: $-2\pi/a \leq k \leq 2\pi/a$.

Las densidades de estado son evaluadas por :

$$n(\epsilon) = \int_{\epsilon_b}^{\epsilon_t} g(\epsilon) d\epsilon \quad (100)$$

$$g(\epsilon) = \frac{1}{\pi} \frac{dk}{d\epsilon(k)}$$

donde ϵ_b y ϵ_t representan la energía de la base y del tope de la banda respectivamente.

Las poblaciones de traslape, que dan información acerca de la fortaleza de los enlaces, son calculadas sumando sobre todos los OA ocupados; éstas son definidas como una población de traslape pesada sobre las Densidades de Estado y se denominan *Poblaciones de traslape del Orbital Cristalino (COOP)*¹⁰². Esta magnitud, aunque no es exactamente el orden de enlace, escala con él; su formulación no es muy rigurosa, pero ha probado ser una muy útil definición de orden de enlace.

Aspectos metodológico-computacionales del programa utilizado

El programa de Hückel extendido para *amarre fuerte (tight binding)* utilizado, es una versión del programa original *NEWBAND3*². Esta versión ha sido implementada³ para microcomputadoras *IBM-PC* compatibles.

Por ser demasiado grande, el programa se subdividió en *VBAND1* y *VBAND2*, los que se encuentran en versión ejecutable. Cada uno de los programas requiere de un archivo con datos de entrada. Los datos de salida del *VBAND1* sirven también como información de entrada para la corrida del *VBAND2*.

El programa calcula para una serie de puntos k especificados, que definen ciertas líneas de simetría; estas direcciones deben definirse en dependencia de la geometría del material:

(i) Vectores orbitales, expresados como una matriz de coeficientes o de carga.

(ii) Energías y derivadas de la función de onda, lo cual da la estructura de bandas; dada la simetría de las superficies estudiadas solo se trabajó a lo largo de los puntos de simetría Γ , X, M. Los correspondientes sólidos, de simetría cúbica, fueron también estudiados; para ellos se trabajó con la correspondiente representación irreducible a través de las direcciones Γ , X, R, M.

² Desarrollado en el departamento de Química de la Universidad de Cornell, Ithaca, N.Y.

³ Convertido por J. Mendieta Perez y A.M. Camacho Iyañez, con la colaboración de A. León Escamilla, Universidad Autónoma de Puebla, México, con adaptaciones de P. de la Mora y J.A. Flores, Univ. Nacional Autónoma de México, México D.F.

(iii) Propiedades promediadas sobre un conjunto de puntos k :

- Ocupación de los orbitales, átomos o fragmentos moleculares.
- Energía de Fermi.
- Energía promedio por celda unitaria.
- Integración de la densidad de Estados total.
- Poblaciones de traslape.
- Valores de *COOP*.

El archivo de datos de entrada del *VBAND1* requiere de tres informaciones fundamentales:

(j) Contenido de la celda unitaria:

- Símbolo de los átomos
- Coordenadas cartesianas en función de los parámetros de la red. (las que aparecen registrados en el Apéndice 1 para los 6 tipos de superficies estudiadas.
- Números cuánticos principales.

(j) Datos acerca de la expansión periódica:

- Dimensión del cristal.
- Celdas vecinas a sumar a la red cristalina en cada una de las dimensiones.
- Vector de traslación de la red cristalina.

(iii) Definición de los parámetros de Hückel Extendido para los átomos de la celda unitaria, los cuales han sido recopilados por Santiago Alvarez⁴(exponentes de Slater y Energías de Coulomb), los que aparecen en el Apéndice 2 para los átomos considerados.

Existen además opciones para definir la carga (número de electrones) y el número de poblaciones de traslape (enlaces) que van a ser proyectadas como *COOP*.

El archivo de datos de entrada del *VBAND2* debe definir los tipos de enlaces que serán calculados como *COOP*, así como la malla de puntos k que deben ser creados. En los Apéndices 3 y 4 se muestran ejemplos de tales archivos, para las superficies calculadas.

3.4 Interacción orbital en procesos de quimisorción.

Analogía cúmulos-superficie

La cuestión de si una superficie puede ser bien modelada a partir de un cúmulo pequeño de átomos del metal o un centro aislado coordinado hasta saturación con ligandos convenientemente dispuestos es algo que aun se debate, aunque lo que resulta válido ya para muchos es que la estructura electrónica de un cúmulo pequeño o de un metal aislado rodeado de ligandos enlazados a él suministra información a nivel discreto que después puede extrapolarse a la interacción molécula-superficie y puede facilitar la interpretación de la estructura de bandas, cuando lo que se requiere es encontrar correlaciones con propiedades físicas o reactividades químicas.

Para ello es importante que la estructura de bandas de la superficie pueda ser dividida en componentes de una simetría dada y relacionados con un sitio superficial dado. Sobre esta base, no sería entonces describir los enlaces *Adsorbato-Superficie* en términos del traslape de los

⁴ Comunicación personal.

orbitales del adsorbato y las bandas de la superficie que tienen la misma simetría, en analogía directa con la interacción *metal-ligando* en complejos metálicos.

Uno de los primeros intentos de correlacionar la estructura orbital de un cúmulo a una superficie puede encontrarse en el trabajo de J.W. Lauher¹⁰³, usando el método de Hückel Extendido. Por esa vía, desarrolló un esquema de enlace de orbitales moleculares deslocalizados y sus resultados fueron interpretados desde un punto de vista de simetría orbital y usando valores de energía relativos.

Consideramos que estos trabajos de Lauher sobre cúmulos representan el primer puente tendido entre la química de las superficies y la química de los clusters; los cúmulos pueden ayudar a describir la reactividad y las vías de enlace de una molécula dada a un sitio activo de una superficie catalítica. La energía y simetría de los orbitales de uno y otro serán la clave para comprender los mecanismos de transferencia de carga donador-aceptor.

Las interpretaciones hechas por L.f. Mattheis y T. Wolfram de la estructura de bandas de estas perovskitas *LaMO₃*, se basan en las consideraciones de la analogía cúmulo-superficie según el enfoque de E.L. Muetterties¹⁰⁴. Basado en la analogía que pudiera existir entre el sistema *CO-superficie del metal* y el sistema *(CO)_n-M*, se analiza la estructura electrónica de este último; aunque hemos de señalar que este esquema ha recibido algunas refutaciones¹⁰⁵. No obstante, en ciertos casos como el que nos ocupa, han resultado válidas ciertas interpretaciones del fenómeno de quimisorción a la luz de las interacciones *metal-ligando*, lo cual ha sido comprobado por estudios espectroscópicos comparativos.

*Enlace e interacción orbital*¹⁰⁶

Si partimos de las expresiones para la energía del *OM-i*, obtenidas de la solución del determinante secular:

$$(e_1^o - e_1)(e_2^o - e_1) - (H_{12} - e_1 S_{12})^2 = 0 \quad (101)$$

donde $e_1^o = H_{11}$ y $e_2^o = H_{22}$ son las integrales de coulomb, esto es, los elementos diagonales en el determinante secular; H_{12} las integrales de intercambio o elementos no diagonales, S_{12} las integrales de traslape y e_1 las energías orbitales calculadas. La ecuación anterior permite dos soluciones: una de ellas estabilizada respecto a la energía de los *OA (OM enlazante)* y otra desestabilizada (*OM antienlazante*):

$$\begin{aligned}
 e_1 &= \frac{e_1^0 + H_{12}}{1 + S_{12}} \\
 e_2 &= \frac{e_2^0 - H_{12}}{1 - S_{12}}
 \end{aligned}
 \tag{102}$$

Para el caso mas sencillo en que los orbitales interactuantes son degenerados $e_1^0 = e_2^0$, y la interacción entre ellos es fuerte (a lo que corresponde una integral de traslape pequeña) pueden ser hechas aproximaciones matemáticas que nos dan¹⁰⁷:

$$\begin{aligned}
 e_1 &= (e_1^0 + H_{12}) (1 - S_{12} + S_{12}^2 - \dots) \\
 &\approx e_1^0 + (H_{12} - e_1^0 S_{12}) - S_{12}(H_{12} - e_1^0 S_{12}) \\
 e_2 &= (e_1^0 - H_{12}) (1 + S_{12} + S_{12}^2 + \dots) \\
 &\approx e_1^0 - (H_{12} - e_1^0 S_{12}) - S_{12}(H_{12} - e_1^0 S_{12})
 \end{aligned}
 \tag{103}$$

Las ecuaciones anteriores, nos permiten visualizar mejor, el hecho de que, con respecto a los niveles $e_1^0 = e_2^0$, e_1 es estabilizado por el segundo término y e_2 desestabilizado; ambos niveles son desestabilizados por el tercer término. De esta forma la desestabilización de e_2 es mayor que la estabilización de e_1 ; ello está relacionado con la magnitud de los correspondientes coeficientes de los *OA* interactuantes.

En dependencia de si los *OA* interactuantes presentan cada uno 1 o 2 electrones tendremos dos casos importantes: interacción del tipo *2-orbitales-2-electrones* y del tipo *2-orbitales-4-electrones*.

Usando los resultados de las ecuaciones anteriores y pesando para cada energía orbital, el número de electrones asignados, obtenemos:

$$\begin{aligned}
 \Delta E^{(2e)} &= 2e_1 - 2e_1^0 - 2(H_{12} - e_1^0 S_{12}) (1 - S_{12}) \\
 \Delta E^{(4e)} &= 2(e_1 - e_2) - 4e_1^0 - 4S_{12}(H_{12} - e_1^0 S_{12})
 \end{aligned}
 \tag{104}$$

Toda vez que el término $(H_{12} - e_1^0 S_{12})$ es negativo y la integral S_{12} las interacciones a dos electrones son estabilizantes y a cuatro electrones desestabilizantes. Ello evidentemente está relacionado con la ocupación o no del *OM* antiemlazante.

Considerando la interacción orbital entre *OA* no degenerados $e_1^0 \neq e_2^0$, y obtendremos expresiones para ΔE como se muestra:

$$\Delta E^{(2e)} = 2 \frac{(H_{12} - e_1^0 S_{12})^2}{(e_1^0 - e_2^0)} \quad (105)$$

$$\Delta E^{(4e)} = -4S_{12} \left(H_{12} - \frac{e_1^0 + e_2^0}{2} S_{12} \right)$$

El resultado aquí es semejante al caso de interacción entre orbitales degenerados.

Los resultados anteriores son importantes, en la medida en que pueden ser usados para analizar la interacción entre los orbitales frontera de dos moléculas reaccionantes. Las 4 expresiones pueden ser aproximadas, lo que facilita un análisis cualitativo:

$$\begin{aligned} \Delta E_{\text{degen}}^{(2e)} &\propto -S_{12} \\ \Delta E_{\text{degen}}^{(4e)} &\propto S_{12}^2 \\ \Delta E_{\text{no degen}}^{(2e)} &\propto -\frac{S_{12}^2}{|e_1^0 - e_2^0|} \\ \Delta E_{\text{no degen}}^{(4e)} &\propto S_{12}^2 \end{aligned} \quad (106)$$

Independientemente de si la interacción contiene 2 o 4 electrones, la magnitud de la energía de interacción orbital se incrementa con el incremento del traslape.

En las poblaciones de traslape, se refleja igualmente estas diferencias entre los diferentes tipos de interacción orbital:

$$\begin{aligned} P_{\text{degen}}^{(2e)} &= \frac{2S_{12}}{1+S_{12}} \\ P_{\text{degen}}^{(4e)} &= -\frac{4S_{12}^2}{1-S_{12}^2} \\ P_{\text{no degen}}^{(2e)} &= 4tS_{12} \\ P_{\text{no degen}}^{(4e)} &= -4tS_{12}^2 \end{aligned} \quad (107)$$

donde $t = f(e_1^0, e_2^0, H_{12}, S_{12})$, llamado función mezcla de coeficientes es un parámetro derivado de la teoría de OM perturbativa; de forma general podemos señalar que esta teoría calcula por técnicas perturbativas, cómo los orbitales frontera de una molécula en determinadas situaciones, como puede ser la interacción con otra molécula cambia su energía y se mezclan entre ellos mismos (perturbación intramolecular) o con los orbitales de la otra molécula (perturbación intermolecular). Se ha encontrado que las interacciones a 2 electrones presentan una población de traslape positiva y las interacciones a 4 electrones una población de traslape negativa.

Resulta interesante conocer que en la interacción a dos electrones entre orbitales no degenerados $P_{11} \neq P_{22}$ razón por la que ésta interacción es llamada *interacción de transferencia de carga*, la cual presenta gran aplicación en el estudio de mecanismos de reacción en procesos químicos donde las interacciones *donor-aceptor* son una clave importante. En estos casos, podemos tener *OM* interactuando para producir otros *OM*; estos efectos han sido calculados por métodos perturbativos y se han obtenidos resultados matemáticos importantes que han permitido describir energéticamente los cambios químicos a nivel de las perturbaciones producidas en el proceso de interacción orbital.

A modo de ilustración analicemos el caso en que los orbitales interactuantes no son degenerados, que es el caso más general.

Si los orbitales que se analizan presentan una fase tal, que los traslapes son positivos, puede ser hecho un análisis cualitativo importante de interacción orbital.

Así, en el proceso de interacción entre los *OM* de dos moléculas fragmento los coeficientes t serán parámetros perturbativos de primero y segundo orden en dependencia de si la interacción es entre los orbitales de una misma molécula producto de una perturbación intramolecular o entre los orbitales de una misma molécula o fragmento de molécula, producto de la interacción con el orbital del fragmento de otra molécula en lo que se llama perturbación intermolecular.

El parámetro t deberá ser positivo para que podamos decir que la mezcla tuvo lugar; Para una perturbación no degenerada intramolecular un análisis cualitativo puede hacerse teniendo en cuenta que:

$$t_{21}^I = \frac{H_{12} - e_1^0 S_{12}}{e_1^0 - e_2^0} \approx \frac{-S_{12}}{e_1^0 - e_2^0} \quad (108)$$

aquí t_{21} describe cómo el orbital χ_2 se mezcla en el orbital χ_1 para dar un orbital que aún mantiene el carácter de éste último. H_{12} y S_{12} , en este caso, están asociados con la magnitud de la perturbación. Evidentemente un valor de t_{21} positivo, requerirá que $e_1 > e_2$.

Para una perturbación no degenerada intermolecular atendiendo al mismo criterio; los *OM* μ y ν del fragmento *A* se mezclan cuando entran en interacción con el *OM* λ del fragmento *B*, atendiendo a las energías relativas de uno de ellos respecto a la energía del *OM* λ de *B*. El resultado de tal interacción puede ser predicho por el cálculo del coeficiente t de mezcla:

$$t_{21}^{II} \approx \frac{S_{12} S_{21}}{(e_{1A}^0 - e_{2A}^0)(e_{1B}^0 - e_{2B}^0)} \quad (109)$$

t será positivo para aquellos orbitales interactuantes cercanos energéticamente.

Sobre estos principios básicos es que descansa el arte alquímico de construir diagramas de interacción orbital y los análisis de orbitales frontera. Sin embargo, deberá tenerse en cuenta que

dos orbitales no interactuarán, a menos que las especies presenten igual simetría.

La Teoría del Campo Cristalino en Complejos Octaédricos

Ya hemos señalado que dentro de la estructura de la perovskita $LaMO_3$ resulta particularmente importante, a los efectos de la quimisorción del CO, el fragmento MO_6 , esto es, el metal de transición rodeado de oxígenos formando una estructura octaédrica. La estructura electrónica de este fragmento como ya se señaló puede ser explicada por la Teoría del Campo Cristalino para complejos octaédricos¹⁰⁸ o más realísticamente, la Teoría del Campo de Ligandos. Como es conocido, esta teoría postula que el enlace en los complejos de los metales de transición ocurre solo a través de interacciones o repulsiones entre el ión del metal de transición y los ligandos. Así, en el proceso de acercamiento de los ligandos al metal de transición para formar el complejo octaédrico ML_6 se producirá una interacción atractiva Metal-ligando y una repulsión ligando-ligando; esta repulsión se minimiza logrando una disposición octaédrica en el espacio como se muestra en la figura 3-2.

Como resultado de esta interacción, los orbitales d del metal de transición resultan perturbados y su degeneración se pierde, produciéndose un desdoblamiento de los mismos.

Los orbitales $d_{3z^2-y^2}$ y d_{z^2} junto con los orbitales s , p_x , p_y y p_z vacíos se rehibridizan, formando 6 orbitales orientados hacia los ejes en las direcciones de acercamiento de los ligandos, lográndose un traslape frontal; estos orbitales quedan desestabilizados respecto a la energía que poseían cuando no estaban perturbados, mientras que los d_{xy} , d_{xz} y d_{yz} , con un traslape frontal con los orbitales de los ligandos

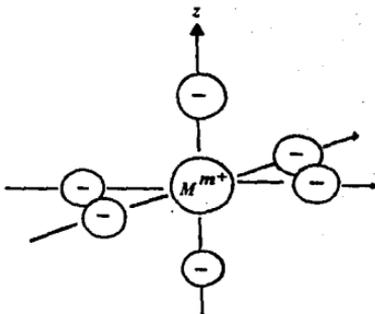


Figura 3-2. Disposición octaédrica de los ligandos en un complejo ML_6 .

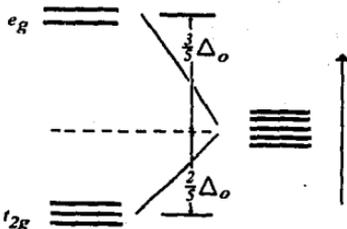


Figura 3-3. Desdoblamiento del Campo Cristalino en un complejo Octaédrico.

quedan mas estabilizados.

La diferencia de energía entre los orbitales estabilizados (de simetría t_{2g}) y los estabilizados (de simetría e_g) es la energía de desdoblamiento del campo cristalino (Δ_o) como se muestra en la figura 3-3.

La no consideración de interacciones entre los ligandos en este modelo, por su disposición en el sentido de minimizar las mismas y por asumir que son puntuales permite extrapolarlo al caso del enlace de una molécula de un gas a un centro metálico de una superficie.

Existe un efecto de interacción de segundo orden en el que un ligando muy electronegativo puede estabilizar a otro ligando por un efecto inductivo $-I$ a través del metal de transición. Esto ha sido encontrado por la técnica de ESCA para un conjunto de complejos metálicos¹⁰⁹.

La interacción orbital en complejos octaédricos

Consideremos el octaedro ML_6 donde L es un ligando σ donador. La figura 3-3 muestra el proceso de construcción de los orbitales moleculares. En el lado izquierdo aparecen los 9 OA de

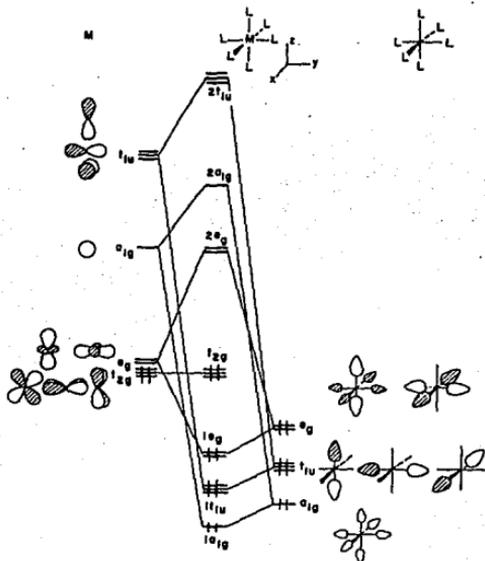


Figura 3-4. Diagrama de OM- σ del Complejo Octaédrico ML_6 .

valencia del metal de transición y en la parte derecha aparecen las combinaciones lineales de los orbitales σ de los ligandos. A los efectos de nuestro análisis, solo queremos llamar la atención a la interacción entre los orbitales e_g y t_{2g} del metal con los correspondientes orbitales de los ligandos. En este caso, toda vez que el ligando es σ -donor, los orbitales t_{2g} pasan a ser orbitales no enlazantes y son los e_g del metal, los que interactuarán con los correspondientes orbitales de los ligandos. Por lo general, la mayoría de los ligandos organometálicos son fuertes donores, por lo que la estructura formada será de bajo spin. El gap de energía depende de la magnitud de la interacción con los ligandos, esto es, la magnitud de su efecto donador, o más preciso la energía del par libre del ligando, lo cual provoca una desestabilización del orbital antienlazante $2e_g$ y el consiguiente aumento del gap de energía $t_{2g} - 2e_g$.

Si reemplazamos uno de los ligandos L por el CO , y tenemos en cuenta el esquema de

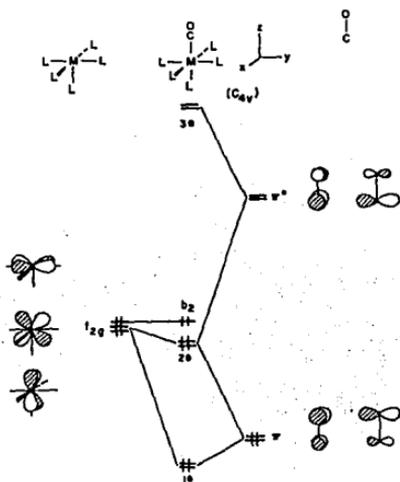


Figura 3-5. Diagrama de $OM-\pi$ del complejo ML_5CO .

interacción CO -Metal descrito en la sección 2.1, deberemos tener en cuenta la existencia de dos niveles ortogonales π y π^* . Toda vez que el oxígeno es más electronegativo, los niveles π tendrán más contribución de éste, mientras que los niveles π^* tendrán más contribución del carbono. En la figura 3-4 se muestra el diagrama de interacción para los componentes π del complejo ML_5CO .

Dos miembros del nivel t_{2g} , los orbitales xz y yz tienen la simetría correcta para interactuar con los orbitales π y π^* del CO y pasarán a formar una serie e de orbitales; el orbital xy será no enlazante. El nivel $1e$ es fundamentalmente π con alguna contribución xz y yz en una vía

enlazante y el nivel $3e$ representa la forma antienlazante. El nivel $2e$ es ligeramente más complicado, pues representa a los orbitales xz y yz del metal perturbado por los π y π^* del CO .

Toda vez que los orbitales π y π^* del CO se encuentran energéticamente posicionados por encima y por debajo de los orbitales t_{2g} del metal, $2e$ contiene el orbital $CO-\pi^*$ mezclado en una vía enlazante con xz y yz , mientras que $CO-\pi$ se mezcla en una forma antienlazante; el resultado neto es una cancelación de las densidades electrónicas en el carbono y un reforzamiento en el oxígeno. La interacción $CO-\pi^*$ con xz y yz es mayor que la correspondiente $CO-\pi$ producto de la magnitud de los traslapes: los coeficientes de los OA del carbono en el π^* es mayor que en el π y esto crea un mayor traslape con la serie de los xz y yz .

Respecto a las energías relativas, mientras el $1e$ es el nivel más estabilizado, el $2e$ presenta una ligera estabilización respecto al t_{2g} .

Finalmente, resulta interesante el carácter sinérgico del enlace CO -Metal en el sentido de que la densidad electrónica del nivel σ es transferida a los niveles s y p vacíos y dos de los cinco orbitales d y la densidad electrónica del nivel t_{2g} es transferida al $CO-\pi^*$ vacío.

La aplicación de la Teoría de Orbitales Fronteras

Tomando en consideración el papel que juegan los electrones de valencia en los procesos de interacción química, donde ocurren reordenamientos de enlaces, K. Fukui, centró su atención en la distribución electrónica de la molécula para el orbital ocupado de más energía ($HOMO$), y pudo realizar predicciones importantes acerca de posiciones preferenciales de especies aromáticas ante un ataque electrofílico¹¹⁰. De ello se derivó un esquema teórico para interpretar las reacciones químicas que pudo ser complementado con los trabajos de R. S. Mulliken¹¹¹ sobre los complejos de transferencia de carga donde planteaba la existencia de un principio de ocurrencia de las reacciones químicas: *el de la orientación y el traslape* entre los orbitales interactuantes.

Para el análisis de las sustituciones nucleofílicas se incorporó al análisis el orbital ($LUMO$), el orbital no ocupado de más baja energía y más tarde el esquema de análisis fue extendido a sistemas saturados.

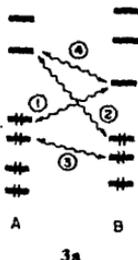
La validez de la teoría sobre el $HOMO$ y el $LUMO$, llamados *orbitales frontera*, se fue esclareciendo en la medida en que fue tomando fuerza la tesis sobre el papel de la simetría de los orbitales sobre la ocurrencia o no de las reacciones químicas. En 1965, Woodward y Hoffmann proponen las reglas de estereoselectividad para las reacciones químicas, conocidas como *Reglas de Woodward y Hoffmann*, cuyo principio de partida era el de la conservación de la simetría orbital a lo largo del camino de reacción. De esta forma quedó establecido que, no solo la densidad electrónica era un índice importante, sino que también lo eran las propiedades nodales de los orbitales.

Posteriormente otros esquemas de análisis de la interacción orbital fueron contribuciones importantes; tenemos la teoría de las perturbaciones del $HOMO$ y el $LUMO$ de L. Salem y co.¹¹², los trabajos de R. G. Pearson¹¹³ hacia una correlación la simetría de la coordenada de reacción y la simetría de los orbitales frontera y la clasificación hecha por G. Klopman¹¹⁴ de las reacciones en reacciones de *frontera controlada* donde el factor esencial es una interacción orbital particular y de *carga controlada* donde la interacción electrostática entre las cargas es el factor esencial.

En esencia, la teoría de las perturbaciones sugerida por K. Fukui y H. Fujimoto señala que cuando dos moléculas se aproximan, el mayor traslape tiene lugar cuanto mayor sea la

estabilización que hace el par orbital resultante respecto a la estabilización del par interactuante. En ello influirá la separación energética entre los orbitales que se traslapan, la cual determina la magnitud del traslape orbital y la simetría de los mismos. Estos resultados están basados en las teorías perturbativas ya esbozadas y establecen que las interacciones entre los orbitales de dos fragmentos de moléculas interactuantes están dominadas por el orbital ocupado de mayor energía de uno de ellos (*HOMO*) y el orbital no ocupado de mas baja energía del otro (*LUMO*).

En la teoría de fronteras de moléculas, las interacciones entre orbitales son igualmente clasificadas atendiendo al número de electrones involucrados, como puede apreciarse en el esquema 3a. Las interacciones (1) y (2) son *interacciones a dos electrones* y por tanto del tipo *donor-aceptor*, por lo que, como ya se señaló al inicio de esta sección, son *estabilizantes* del sistema; la interacción (3) es *a cuatro electrones* y es por tanto de tipo *repulsiva*, ya que al incluir el traslape en los cálculos la combinación antienlazante se inestabiliza mas de lo que la combinación enlazante es estabilizada, siendo la energía neta del sistema mayor que la de los niveles aislados. Finalmente, la interacción (4) es de *cero electrones* y no tiene consecuencias energéticas directas por razones obvias.



Son precisamente las interacciones estabilizantes (1) y (2) aquellas correspondientes a los niveles *HOMO* y *LUMO*.

Cuando se produce una transferencia de carga del *HOMO* de una molécula que llamaremos 1 hacia el *LUMO* de otra que llamaremos 2, los orbitales frontera se traslapan entre si y simultáneamente son debilitados los enlaces entre estos orbitales y el resto de la molécula. En la molécula 1 se debilitan entonces los enlaces donde participan orbitales enlazantes y se refuerza el enlace con un orbital antienlazante, por lo que se desestabiliza; en la molécula 2 se estabiliza un orbital no ocupado, y de esta forma la separación *HOMO/LUMO* disminuye. A medida que se van debilitando los enlaces entre los orbitales frontera y el resto de la molécula a que pertenecen, la interacción entre ellos se hace cada vez mas localizada y el traslape se hace mayor.

Los fundamentos de la interacción *HOMO/LUMO* han sido posteriormente aplicados con éxito en el estudio del efecto de los sustituyentes en la reactividad química, las propiedades químicas de birradicales y moléculas excitadas, la interacción átomo central-ligandos en complejos de metales de transición¹¹⁵ y la determinación de caminos de reacción. Esta última

aplicación junto con otros trabajo contribuyeron a vincular la formulación mecánicoestadística de Eyring de evaluar el camino de reacción mediante la construcción de superficies de energía potencial y que expusimos en el capítulo I, con un enfoque en el que, por métodos mecanico-cuánticos son hoy en día construídas tales superficies.

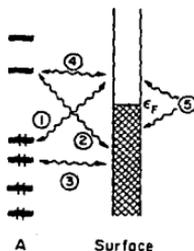
Una de las mas revolucionarias aplicaciones de la teoría de orbitales fronteras han sido las concernientes al estudio de ciertas propiedades de sólidos cristalinos y a los procesos de quimisorción.

Como ha señalado Fukui¹¹⁴, en la interacción entre una molécula y una superficie como resultado de lo cual se produce una reacción química catalizada por esta última, las bandas al nivel de Fermi llamadas bandas frontera o bandas *HOMO*-bandas *LUMO* serán las que participen en el proceso de quimisorción.

A tal efecto K. Fukui, K. Tanaka y T. Yamabe han discutido la influencia de cierta perturbación, como una molécula quimisorbida, en la transformación de los orbitales pertenecientes a la banda *HOMO* de un retículo unidimensional para construir orbitales localizados en su lugar¹¹⁷. Este método aunque mas químico que aquel utilizando las densidades de estado locales¹¹⁸, es igualmente útil en la medida en que mientras el primero permite establecer conclusiones acerca de actividad química y/o catalítica, el segundo permite establecer las contribuciones de átomos o grupos de átomos al proceso de quimisorción.

Aunque los orbitales interactuantes en los sólidos y las superficies no son orbitales individuales, el esquema de orbitales fronteras ha podido ser incorporado, utilizando la información que pueden suministrar las *DOS* y el *COOP*. En este sentido resulta muy esclarecedor el enfoque planteado por el Prof. Roald Hoffmann en su libro "*Solids and Surfaces: A Chemist's View of Bonding in Extended Structures*"¹¹⁹, así como los sistemas estudiados usando su cálculo de amarre fuerte, Hückel Extendido. Tal esquema se ilustra a continuación.

El esquema 3b muestra por extensión del 3a cómo se presentaría un esquema de orbitales de fronteras para la interacción entre una molécula (ó admolécula) y una superficie.



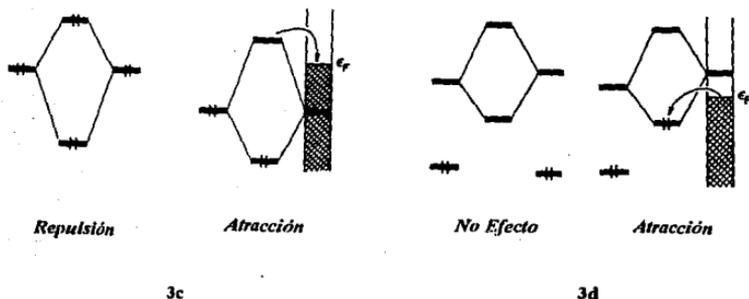
3b

Como en el caso anterior, las interacciones (1) y (2) son *interacciones*

estabilizantes del tipo 2 orbitales-2 electrones, las cuales, en dependencia de las energías relativas y la calidad del traslape (dependiente de la simetría y orientación), producirá una transferencia de carga.

La interacción (3), es una *interacción de tipo 2 orbitales-4 electrones*, que a diferencia de su análogo, y como se puede observar en el esquema 3c, de tener una componente antienlazante ubicada por encima del nivel de Fermi, produciría un proceso de transferencia electrónica en el que los electrones son *cargados* al nivel de Fermi y de ninguna manera desestabilizarían el sistema, sino que, por el contrario mejoraría la situación energética:

La interacción (4) involucra orbitales vacíos; pero en tal caso puede ocurrir que la combinación enlazante sea estabilizada por debajo del nivel de Fermi y ocurra una transferencia electrónica Superficie \rightarrow admolécula, de manera que la superficie supla con electrones y ocupe tal nivel. Esto puede observarse en el esquema 3d.



Finalmente la interacción (5) es un caso sin análogo en el esquema de moléculas, ya que se deriva del carácter periódico del cristal y la existencia de bandas de energía. Esta interacción es de segundo orden energético y puede producir corrimientos en la densidad electrónica en la inmediaciones del nivel de Fermi.

De esta manera, la característica que diferencia el enfoque de orbitales frontera de moléculas del de superficies sólidas es precisamente, el que tanto la superficie como el bulto actúan como reservorios de electrones; así, aunque se produzcan flujos de electrones, el nivel de Fermi no se verá alterado en la medida que cualquier defecto en la densidad electrónica será compensado con una migración de carga del bulto a la superficie (interacción 5).

Otros trabajos en la dirección de construcción de diagramas de interacción orbital y aplicación de T. de las Perturbaciones a superficies han sido desarrollados¹¹⁹ por J.W. Gadzuk, C.M. Varma, T.B. Grimley, R.A. Van Santen, J.P. Lowe y M. Fujimoto y L. Salem.

CAPITULO 4. ESTUDIO DE SUPERFICIES $LaMO_3$

La celda unitaria de la perovskita $LaMO_3$, ya fue descrita en la sección 2.2 y mostrada en la figura 4-1. Partiendo de ésta celda unitaria propagada bidimensionalmente hemos obtenido las Estructuras de Bandas y Densidades de Estado de la superficie sin oxígeno apical (sistema del tipo ML_2) que llamaremos *superficie libre* (SL) y la superficie con oxígeno apical (sistema del tipo ML_2O) que llamaremos *superficie oxigenada* (SO). Estas serán comparadas con las correspondientes al sólido (S).

En esta sección serán presentadas y discutidas las Estructuras de Bandas (EB) y Densidades de Estado (DE) de todos estos sistemas.

4.1 Estructura electrónica del sólido

La consideración de una estructura cúbica nos lleva a una celda cúbica de Bravais, cuyos puntos y líneas de simetría, para la primera zona de Brillouin se muestran en la figura 4-1.

Las figuras 4-2 a la 4-4 muestran las Estructuras de Bandas de los sólidos estudiados del tipo, $LaMO_3$, para M un metal de la primera serie de transición que puede ser: Cr , Mn , Fe , Co , Ni , Cu . En la figura 4-5 se muestra la EB y DE para el $SrTiO_3$, según los resultados de Mattheis^{71c}.

Usando el método APW (Augmented Plane Wave), Mattheis obtuvo una serie de parámetros $LCAO$, los cuales ajustó a datos experimentales de mediciones ópticas. Una comparación de estos resultados con los diagramas de EB y DE de nuestros sistemas $LaMO_3$, nos muestra que los perfiles de las bandas al nivel de Fermi son semejantes, observándose las bandas degeneradas d_{xy} y d_{yz} que conservan la simetría e_x y t_x respectivamente. Como ya se señaló, estas bandas pueden ser explicadas por el desdoblamiento del campo cristalino de un complejo octaédrico y serán las más importantes en nuestro análisis, por ser las bandas al nivel de Fermi y por la simetría d que conservan, no solo en el sólido sino en las superficies libres y oxigenada como podrá observarse más adelante. Asimismo, como también fue encontrado por Mattheis el mínimo de energía se encuentra en Γ .

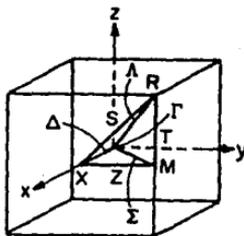


Figura 4-1. Celda Cúbica de Bravais

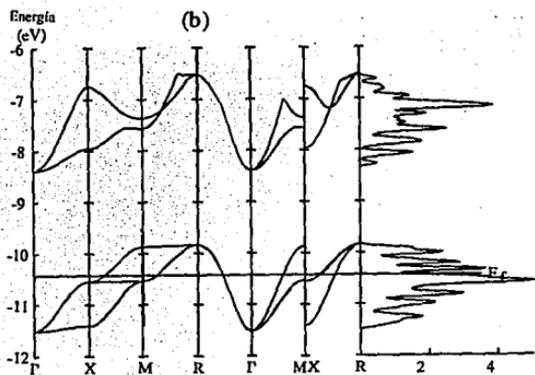
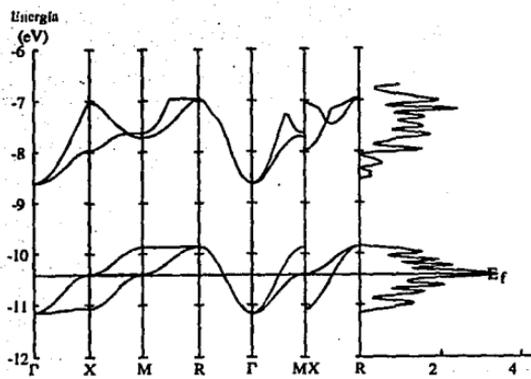


Figura 4-2 Estructura de Bandas y Densidades de Estado de a) $LaCrO_3$; b) $LaMnO_3$.

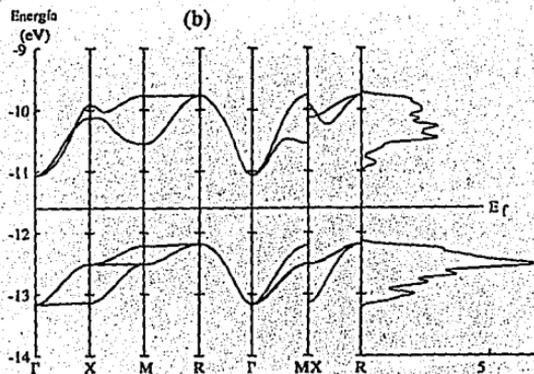
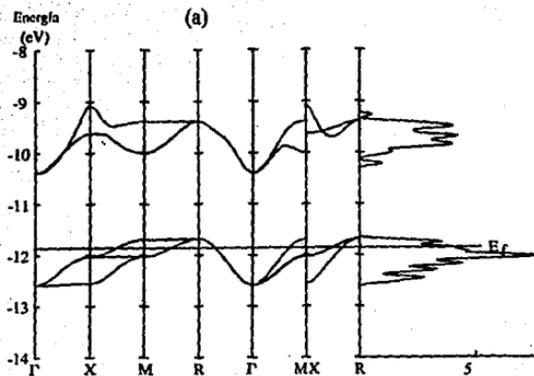


Figura 4-3 Estructura de Bandas y Densidades de Estado de a) $LaFeO_3$; b) $LaCoO_3$.

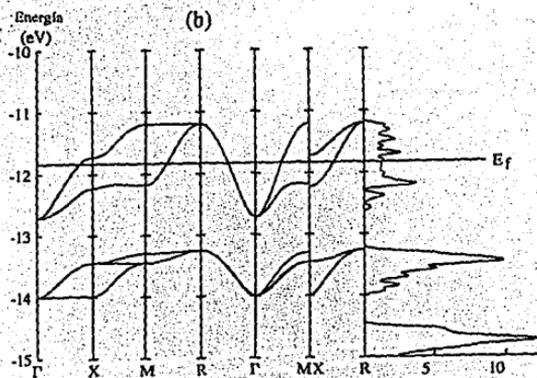
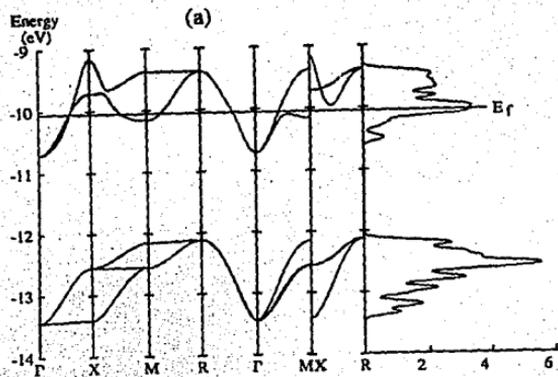


Figura 4-4 Estructura de Bandas de a) $LaNiO_3$, b) $LaCuO_3$,

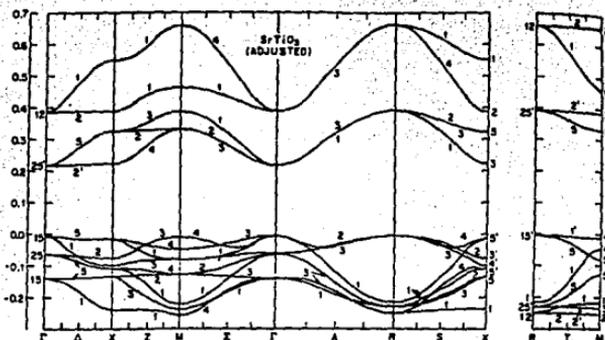


Figura 4-5 Estructura de Bandas calculada por Mattheiss.

Analizando las figuras 4-2 a la 4-4 podemos observar que, excepto el $LaCoO_3$, que es un semiconductor, los demás materiales son conductores; mientras el $LaCrO_3$, $LaMnO_3$ y $LaFeO_3$ presentan como banda conducción (parcialmente llena), aquella de simetría t_{2g} , en el $LaNiO_3$ y $LaCuO_3$, la banda de conducción es la banda e_g . De esta manera, la banda de valencia, para los tres primeros es de naturaleza p , mientras que para los dos últimos es de naturaleza d .

Existen dos elementos importantes en el análisis de una estructura de bandas: la brecha o *gap* entre las bandas en el nivel de Fermi o cercanas a él y su dispersión.

En la tabla 4-1 podemos observar, en primer lugar, que el rango de energías en que aparecen las bandas e_g y t_{2g} para el $SrTiO_3$, según los cálculos de Mattheiss es del orden del rango de energía para los sistemas $LaMO_3$, calculados.

Exceptuando al $LaCoO_3$, esto es, para los conductores, las menores dispersiones de las bandas t_{2g} y e_g , se observan en el $LaFeO_3$ y el $LaCuO_3$, y las dispersiones mas significativas en el $LaMnO_3$ y el $LaNiO_3$. La mayor brecha o *gap* de energía entre las bandas e_g y t_{2g} puede ser observada en el $LaMnO_3$ y el $LaNiO_3$, y las menores en el $LaCrO_3$ y el $LaCuO_3$. Por otra parte, la dispersión total de la estructura de bandas tambien presenta el mayor rango en el $LaCrO_3$, $LaMnO_3$ y el $LaNiO_3$, y la menor amplitud en el $LaFeO_3$, y el $LaCuO_3$. Teniendo en cuenta que el $LaNiO_3$ y el $LaCoO_3$ constituyen los mejores catalizadores, seguidos del $LaMnO_3$, en la oxidación catalítica del CO y el $LaMnO_3$ y el $LaCoO_3$, los mejores seguidos del $LaNiO_3$, en la adsorción del O_2 , pudiéramos señalar que, en primer lugar la estructura de semiconductor, y en segundo lugar, en el caso de los conductores, bandas muy dispersas y una brecha de energía muy significativa, pudieran ser elementos a tener en cuenta en un análisis muy general y algo empírico

de las propiedades catalíticas; nótese que si comparamos los sistemas de *Cr*, *Mn* y *Fe* que presentan Bandas de Conducción y de Valencia de la misma naturaleza si se cumple el perfil experimental encontrado: $Mn > Fe > Cr$ cuando se correlacionan con la brecha de energía $t_{3p} - e_p$. Ello nos permitiría predecir, una actividad catalítica mayor para el $LaNiO_3$ respecto al $LaCuO_3$, del cual no se tienen resultados experimentales.

Resulta importante llamar la atención al hecho de que para la oxidación catalítica del CO , el $LaFeO_3$ es mejor catalizador que el $LaCrO_3$, mientras que en la adsorción del oxígeno este último es ligeramente mejor que el primero (véase las figuras 2-4 y 2-5, pag. 27). Si asociamos este hecho con los valores de la brecha de energía $t_{3p} - e_p$, vemos que son muy parecidos, lo que nos dice que este parámetro nos puede dar una idea muy general de la actividad catalítica, pero no permite explicar un determinado perfil. Sin embargo, los valores bajos de esta brecha, en sentido general, nos dicen que hay un cierto % de covalencia en los enlaces *metal-O* en estos compuestos. En efecto, los metales de transición presentan una gran tendencia a polarizar sus nubes electrónicas en sus enlaces con aniones como el O^{2-} .

Por otra parte, el hecho de que el $LaNiO_3$ sea mejor catalizador que el $LaMnO_3$ en la oxidación del CO , a pesar de que para los parámetros de las *EB* en la Tabla 4-1 este último presenta mayores valores, nos permite también concluir que la estructura de bandas del sólido, no constituye un factor de correlación importante en relación con un perfil experimental de actividad catalítica.

Tabla 4-1. Rangos de Dispersión de las Bandas de Energía⁽¹⁾ en los $LaMO_3$, en relación con $SrTiO_3$, y entre ellos.

	$\Delta E_{total}^{(2)}$	$\Delta E t_{3p}$	$\Delta E e_p$	$\Delta E t_{3p} - e_p$
$SrTiO_3$	5.10	2.4	5.30	1.90
$LaCrO_3$	4.19	1.29	1.66	1.25
$LaMnO_3$	4.99	1.68	1.86	1.45
$LaFeO_3$	3.50	0.90	1.31	1.29
$LaCoO_3$	3.40	0.98	1.12	1.12
$LaNiO_3$	4.29	1.33	1.58	1.42
$LaCuO_3$	2.80	0.75	1.51	0.55

¹ Energías en Ev.

² Tomada entre la base de la banda t_{3p} y el tope de la banda e_p .

Sin embargo, existen dos razones por las cuales resulta útil el estudio de la naturaleza de estas bandas y su comportamiento. En primer lugar, para una mejor comprensión de la naturaleza del enlace *Metal-O*, puesto que la dispersión de las bandas en cierta forma, son un índice de la interacción entre los orbitales (en este caso, las interacciones *Metal-O* deberán favorecer ciertos mecanismos de transferencia de carga como por ejemplo, el producido en un proceso de quimisorción). En segundo lugar, porque como se puede apreciar en la figura 4-6, las *EB* de las

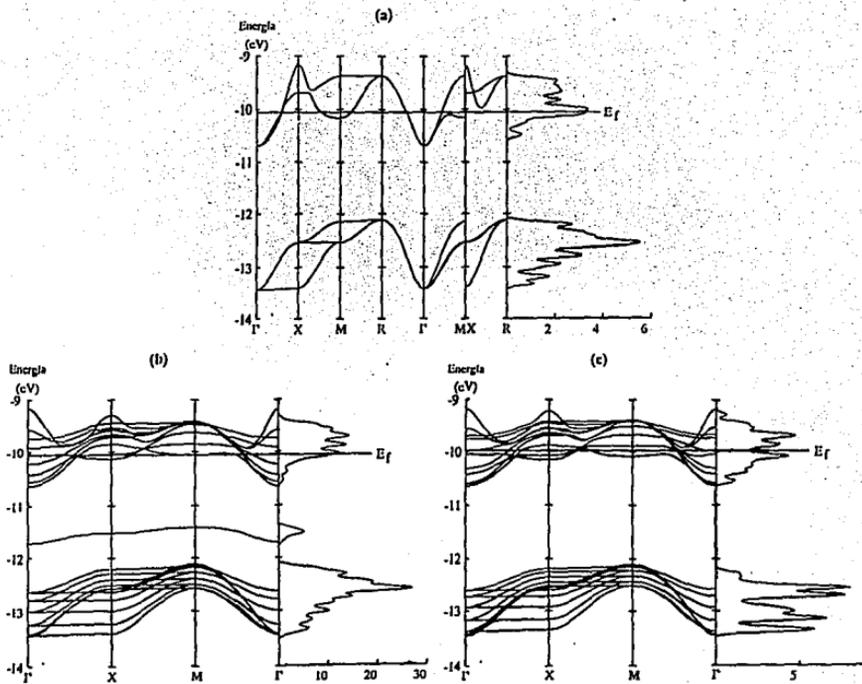


Figura 4-6 Estructura de bandas y Densidades de Estado de a) S; b) SO; c) SL para el LaNiO_3 .

superficies en relación al sólido, se complican dada la falta de periodicidad en una dimensión, aunque manteniendo cierta similitud; de esta manera, efectuaremos el análisis de la EB del sólido por ser mas simple, y este podrá ser extrapolado a las superficies.

Acercas de las curvas de Densidades de Estado, éstas muestran un aspecto diferente, cuando el nivel de Fermi está cortando las bandas t_x con respecto a cuando está sobre la banda e_x o entre la t_x - e_x ; en el primer caso, la curva está distribuida de forma que se observa el máximo a mitad de las bandas. Este máximo se va corriendo hacia el tope de ésta banda cuando pasamos al segundo caso en que las bandas t_x están llenas. En general, tampoco las curvas DE suministran alguna característica en su topología que pueda correlacionarse con la actividad catalítica.

En un caso u otro (EB y DE), la estructura electrónica del sólido solo nos suministran rasgos generales acerca de la actividad catalítica.

Análisis de la composición de las bandas: $LaNiO_3$ tomado como prototipo

Toda vez que las EB y DE de los materiales $LaMO_3$ y las estructuras electrónicas de los metales M^{3+} presentes en ellos son muy semejantes, podemos tomar uno de ellos como ejemplo.

Un análisis de los vectores propios nos permitiría establecer la composición orbital de las bandas, esto es, la contribución de los orbitales de cada átomo de la celda unitaria lo que nos dice si es una banda pura o es el resultado de hibridizaciones.

A continuación mostramos la Ψ para los orbitales cristalinos t_x y e_x , solo con el objetivo de que se pueda visualizar la composición cualitativa.

Un análisis mas detallado, teniendo en cuenta la fase de cada uno de los orbitales en las diferentes direcciones k se muestra en la figura 4-7.

Veamos:

$$\Gamma: \Psi^{(1)} t_x = 0.03 XY - 0.56 XZ + 0.82 YZ$$

$$\Psi^{(2)} t_x = 0.22 XY - 0.81 XZ - 0.54 YZ$$

$$\Psi^{(3)} t_x = -0.97 XY - 0.17 XZ - 0.15 YZ$$

$$\Psi^{(4)} e_x = 0.40 (X^2 - Y^2) - 0.83 Z^2 - 0.15 S(O_x) - 0.01 S(O_y) + 0.16 S(O_z)$$

$$\Psi^{(5)} e_x = -0.83 (X^2 - Y^2) - 0.40 Z^2 + 0.10 S(O_x) - 0.18 S(O_y) + 0.08 S(O_z)$$

$$X: \Psi^{(1)} t_x = -1.00 YZ$$

$$\Psi^{(2)} t_x = -0.33 XY + 0.14 XZ + 0.21 p_x(O_x) - 0.09 p_x(O_y)$$

$$\Psi^{(3)} t_x = -0.60 XY - 0.65 XZ + 0.38 p_x(O_x) + 0.41 p_x(O_y)$$

$$\Psi^{(4)} e_x = -0.80 (X^2 - Y^2) + 0.46 Z^2 - 0.69 p_x(O_x) - 0.10 S(O_y) - 0.10 S(O_z)$$

$$\Psi^{(5)} e_x = 0.50 (X^2 - Y^2) + 0.86 Z^2 + 0.32 S(O_x) - 0.32 S(O_z)$$

$$M: \Psi^{(1)} t_x = -0.59 XZ - 0.68 YZ + 0.36 p_x(O_x) + 0.42 p_x(O_y)$$

$$\Psi^{(2)} t_x = -0.38 XZ + 0.24 YZ + 0.24 p_x(O_x) - 0.15 p_x(O_y)$$

$$\Psi^{(3)} t_x = -0.92 XY + 0.37 p_x(O_x) + 0.37 p_x(O_y)$$

$$\Psi^{(4)} e_x = 0.92 Z^2 - 0.41 p_x(O_x) - 0.41 p_x(O_y) - 0.18 S(O_z)$$

$$\Psi^{(5)} e_x = 0.90 (X^2 - Y^2) + 0.56 p_x(O_x) - 0.56 p_x(O_y)$$

En la formulación anterior no hemos considerados la contribución de los orbitales del Lantano, la cual solo en muy pocos orbitales es significativa; si podemos señalar que en la dirección Γ y M se presentan contribuciones d , mientras que en X se presentan contribuciones p . Las bandas 1 y 5 en X y 5 en M no presentan contribución del Lantano.

Tanto para las bandas t_x como para las e_g observamos que las bandas presentan degeneración en Γ y R a -13.45 y -12.12 eV para las t_x y a -10.70 y -9.38 eV para las e_g respectivamente; esto se produce dada la simetría de los puntos. Ello se puede apreciar mejor en la figura 4-7.

Para las bandas t_x observamos que para las direcciones X , Y y M siempre existirán dos bandas degeneradas que presentan hibridaciones con la contribución fundamental de dos de los tres orbitales d , mientras que existirá una tercera banda donde predominará un solo tipo de orbital d cuya naturaleza dependerá de la dirección que se analice. Observamos además que para las direcciones X , Y y M se comienzan a observar hibridaciones del tipo $dp-\pi$; estas son el resultado de las interacciones entre los orbitales d del metal y los orbitales p de los oxígenos x y y . Tales bandas en Γ , punto de alta simetría, presentan un carácter d puro con contribuciones de los tres orbitales d , no presentándose hibridación con los p de los oxígenos.

No hemos reflejado el punto R por presentar una gran contribución de todos los orbitales p de los tres oxígenos y ser mas compleja y extensa su formulación, pero el esquema orbital simplificado puede observarse en la figura 4-7.

Observemos que al desplazarnos de Γ a X y de X a M , aumenta la hibridación entre los orbitales d y también con los orbitales p , la cual es casi siempre antienlazante; de ahí que al movemos de Γ a X las bandas 2 y 3 bandas adquieran un fuerte carácter antienlazante; la 1, al no presentar interacciones con los orbitales p de los oxígenos se mantiene casi constante en energía.

El movimiento ulterior de X a M aumenta el carácter antienlazante de aquellas bandas donde aumenta la interacción con los oxígenos. Nótese en la figura 4-6 que en X tenemos una banda sin interacción con el oxígeno y otras dos donde la interacción con los orbitales p de los oxígenos es 1:1 ($d_{xy}(Ni)-p_y(O_x)$ y $d_{xz}(Ni)-p_z(O_x)$), pero en M encontramos dos bandas con interacción 1:1 y otra banda con interacción 1:2, esto es $d_{xy}(Ni)-p_y(O_x)$ y $d_{xz}(Ni)-p_z(O_x)$. En R , dada la simetría del punto, las 3 bandas representan combinaciones lineales de interacciones 1:2 de los tres orbitales por lo que se vuelven degeneradas; la naturaleza de tal combinación lineal se muestra en la figura 4-7.

Para las bandas e_g observamos en el punto Γ , hibridaciones significativas entre los dos orbitales d y cierta interacción con los orbitales s de los oxígenos; al movemos de Γ a X en una de las bandas se sustituye una contribución orbital s del O_x por una contribución p_x del O_x , antienlazante y en la otra se pierde una contribución enlazante del orbital s del O_x ; por tanto, ambas bandas se inestabilizan, aunque una de ellas mas que la otra. De X a M observamos una disminución considerable de la hibridación entre los orbitales d , y se sustituyen contribuciones antienlazantes por enlazantes, a pesar de que en esa misma dirección aumentó el carácter p de la interacción. Como se puede apreciar en la figura 4-7, la simetría de estas bandas les da un carácter $ds-\sigma$ y $dp-\sigma$. En el punto R las interacciones son de carácter $dp-\sigma$ unicamente; se ha producido un aumento en las contribuciones p antienlazantes.

Nótese la fuerte contribución del oxígeno apical a las bandas e_g y la existencia de estados dp .

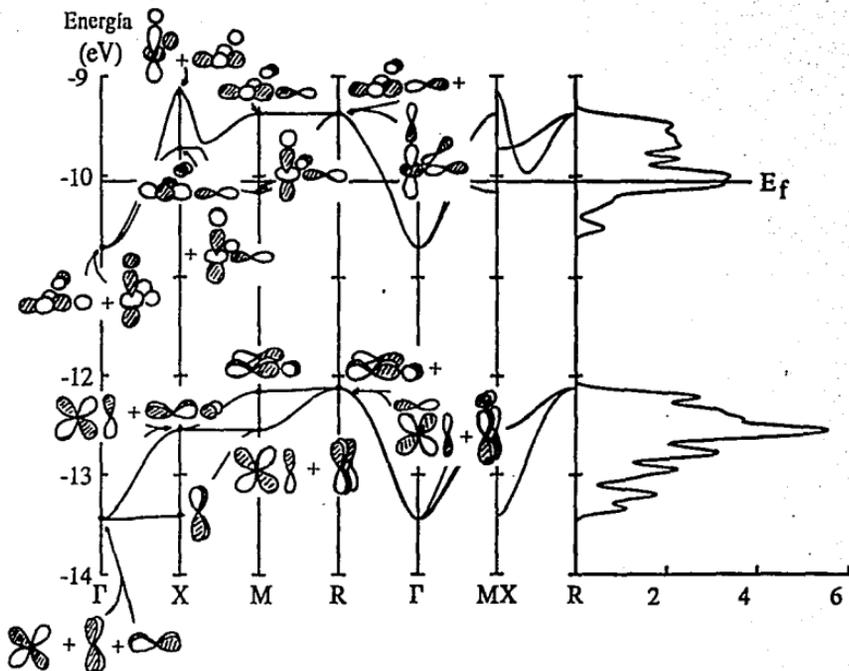
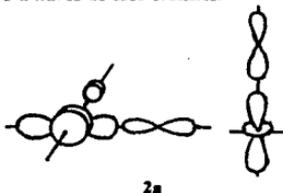


Figura 4-7 Composición orbital de las bandas e_g y t_{2g} del LaNiO_3 (S).

Resulta interesante señalar que los traslapes mas significativos, como se muestra en el esquema 2 involucran a los orbitales d_{z^2} - p_z (O_z) ó p_y (O_y) en los puntos de simetría X (ó Y), M y R y para el par d_{z^2} - p_z (O_z) en R . Por tanto, debemos esperar que el proceso de transferencia de carga se haga mas efectivo a través de esos orbitales.



4.2 Diseño del modelo de superficie: $LaNiO_3$ como prototipo

Un modelo teórico de superficie puede ser construido de capas; primeramente se construye una celda unitaria, la cual deberá ser propagada bidimensionalmente. Esta celda unitaria debe repetirse un número dado de veces, en la tercera dimensión no considerada anteriormente, para dar profundidad; de esta manera la propagación será de n capas. La superficie sobre la cual fue estudiado el fenómeno de la catálisis fue (100).

En la figura 4-8 se presenta la celda primitiva de partida, usada para la construcción de la superficie por propagación bidimensional, aunque por razones de espacio, solo se presentan la capa superficial y la segunda y tercera capa.

En un modelo ideal, estas capas debían repetirse infinitamente, pero en la práctica, el número de capas se define como un balance entre una profundidad tal, que en las capas mas internas se reproduzcan las propiedades del bulto, y las posibilidades computacionales. A tal efecto, fueron calculados tres modelos de 3, 5 y 7 capas, con el objetivo de seleccionar el que mejor cumpliera con el criterio anteriormente establecido. Los resultados se muestran en la Tabla 4-2

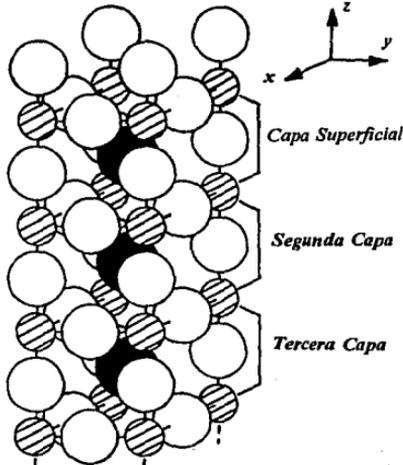


Figura 4-8 Celda unitaria mostrando las diferentes capas.

O: blanco; Ni: rayado; La: negro.

Como se puede apreciar en la tabla anteriormente señalada, para el caso del nickel, el modelo de tres capas no es lo suficiente bueno de acuerdo al criterio establecido. Por otra parte, la capa mas interna es la segunda capa por lo que está muy cerca de la superficie. Sobre esta base, el modelo de 3 capas fue eliminado.

La diferencia entre el modelo de 7 capas y el de 5 capas no es lo suficientemente significativo como para que se justifique el tiempo de computación gastado en el primero, por lo que fue seleccionado como modelo de n -capas a utilizar en los estudios de modelación, aquel de 5 capas, que fue llamado *Modelo I*. Mas adelante serán expuestas otras dos mejoras realizadas al *Modelo I*, en el proceso de acercamiento del *CO*.

Tabla 4-2. Cargas totales atómicas calculadas para los átomos de la celda unitaria en la capa mas interna y en el sólido. (para los tres modelos de superficie calculados se presenta la diferencia de carga respecto al valor del sólido).

Atomo	q (sólido)	Δq (3 capas)	Δq (5 capas)	Δq (7 capas)
Ni	8.534	0.653	0.351	0.244
O_x, O_y (*)	7.263	0.074	0.045	0.028
O_z	7.263	0.017	0.025	0.028
La	0.676	0.047	0.035	0.027

(*) Por razones de simetria los valores de O_x y O_y son equivalentes.

4.3 Estructura de bandas de las Superficies

Evaluar la actividad de una superficie catalítica requiere de un conocimiento previo de su estructura electrónica. En las figuras 4-9 a la 4-14 se presentan la *EB* y *DE* de los dos tipos de superficies estudiadas: la superficie libre sin oxígeno apical (*SL*) y la superficie oxigenada (*SO*).

Si comparamos las Estructuras de Bandas de los sólidos con las superficies observaremos que solo las diferencias vienen dadas por la estructura en capas del modelo de superficies y su carácter bidimensional; Así nuestro modelo de superficie, al presentar 5 capas generará 15 bandas t_x y 10 bandas e_x . Para una superficie de infinitas capas, éstas series de bandas se convertirían en un continuo. De ésta manera, como ya se señaló el análisis hecho para el sólido, el cual fue mas fácil de realizar por tener una estructura de bandas mas sencilla, puede ser extrapolado en muchos aspectos a la superficie.

En algunos casos como en el $LaCrO_3$, el $LaNiO_3$ y el $LaCuO_3$, la *EB* y *DE* de la *SL* y *SO*, cambian algo su topología al pasar de la *SL* a la *SO*; sin embargo, estos cambios no reflejaron ninguna regularidad que pudiera ser relacionada con la actividad catalítica de estas especies.

Si comparamos las estructuras de bandas de la *SO* y la *SL*, podemos observar que en la última aparece una banda en la brecha de energía $e_x - t_x$, lo que debemos interpretar como un efecto causado por la pérdida de simetria octaédrica del fragmento *MO*, debido a la ausencia del

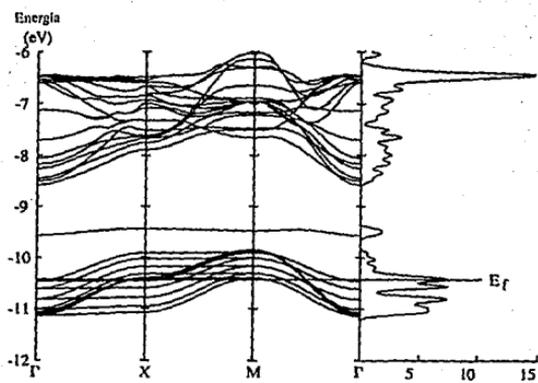
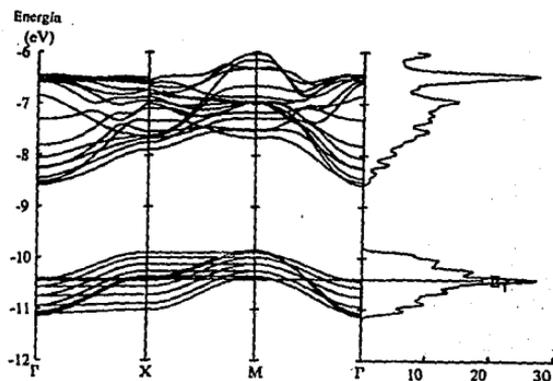


Figura 4-9 Estructura de Bandas y Densidades de Estado de la SO (arriba) y SL (abajo) del $LaCrO_3$.

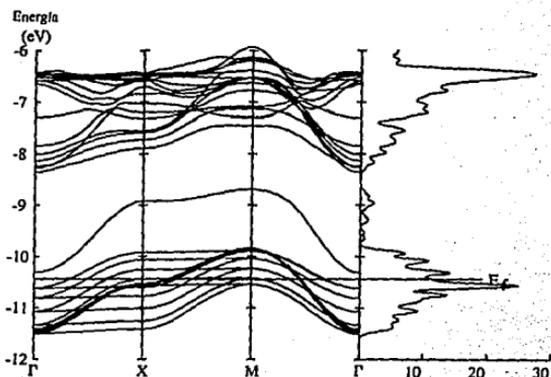
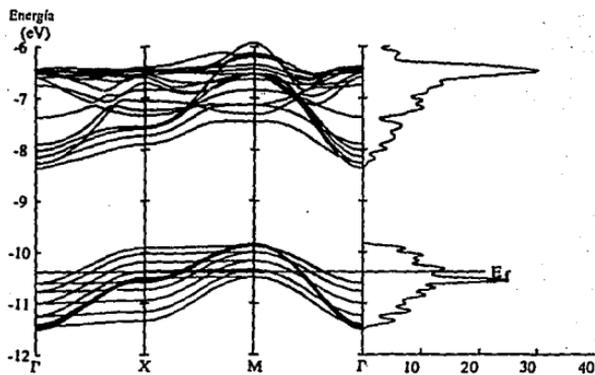


Figura 4-10 Estructura de Bandas y Densidades de Estado de la *SO* (arriba) y la *SL* (abajo) del LaMnO_3 .

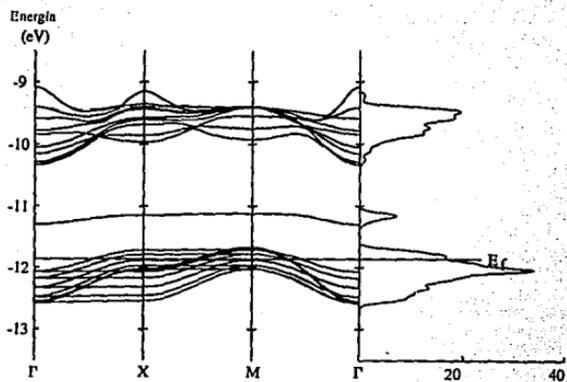
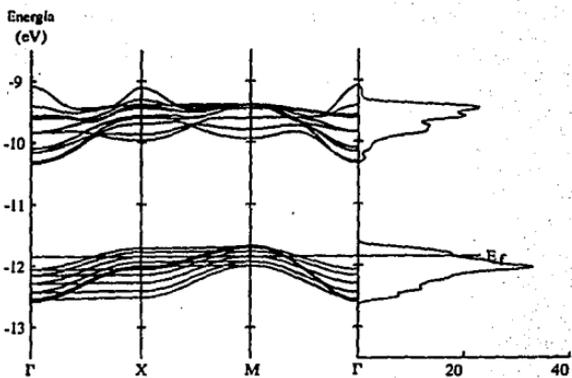


Figura 4-11 Estructura de Bandas y Densidades de Estado de la *SO* (arriba) y la *SL* (abajo) del LaFeO_3 .

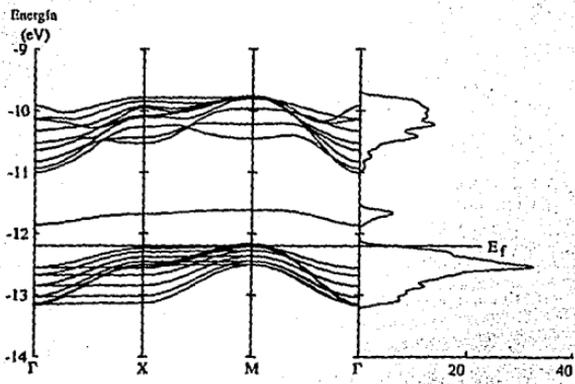
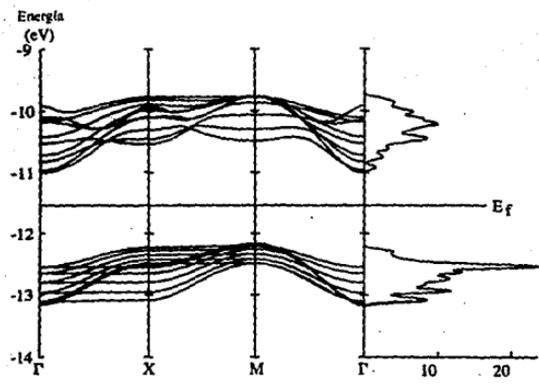


Figura 4-12 Estructura de Bandas y Densidades de Estado de la SO (arriba) y la SL (abajo) del $LaCoO_3$.

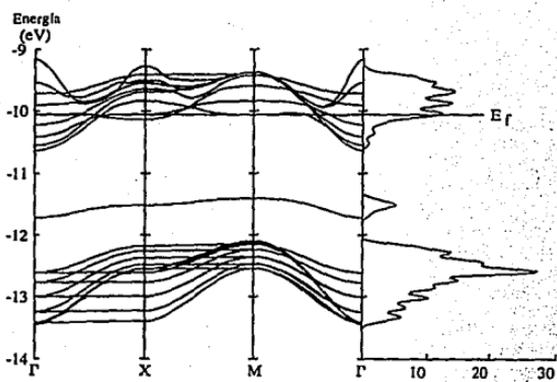
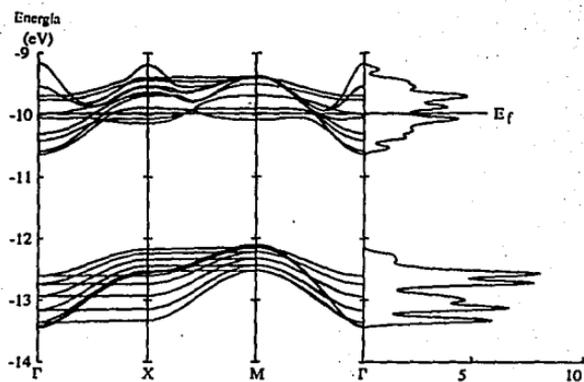


Figura 4-13 Estructura de Bandas y Densidades de Estado de la SO (arriba) y la SL (abajo) del $LaNiO_3$.

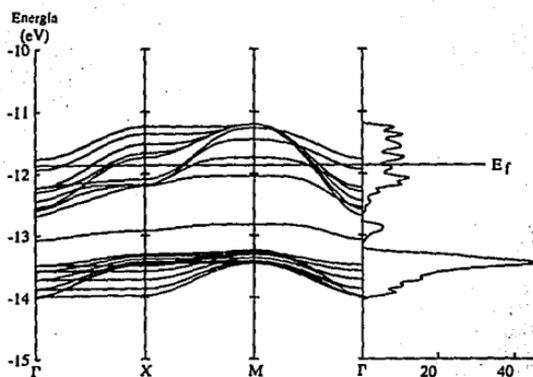
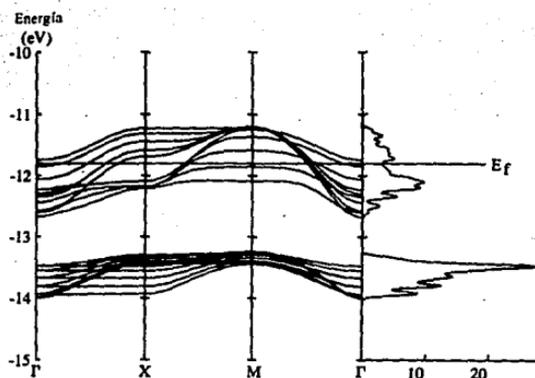


Figura 4-14 Estructura de Bandas y Densidades de Estado de la *SO* (arriba) y la *SL* (abajo) del LaCuO_2 .

oxígeno apical. Esta banda según se ha reportado⁷⁹ y pudimos comprobar, es de naturaleza e_g y corresponde al orbital cristalino d_{3z^2} , el cual resulta significativamente estabilizado, produciéndose un estado superficial con carácter aceptor. Pero es este el único estado superficial producido como resultado de la pérdida de simetría? Al parecer sí. Definimos un estado superficial como aquellas bandas (i) con contribuciones significativas debidas a los átomos de las primeras y segunda capa y (ii) que caen en la brecha de energía.

Como ya señalamos, Wolfram y co., atribuyen en sus trabajos las propiedades catalíticas de estas perovskitas a la existencia de estos estados superficiales; sin embargo, como ya señalamos, la oxidación del CO transcurre en presencia de atmósfera de oxígeno y con todos los sitios catiónicos saturados y recuperada la simetría octaédrica del sistema MO_3 . Sobre ésta base, se hizo necesario un estudio de cómo se presentan los estados e_g y t_{2g} en SL y SO .

Análisis de la composición de las bandas: SO y SL del $LaNiO_3$ tomado como prototipo

Si analizamos el punto Γ , en la SO nos encontramos con que al igual que en el sólido, 5 de las 15 bandas t_{2g} , presentan contribución d_{xy} , de forma pura; estas son las bandas t_{2g} más estabilizadas. Las otras 10 bandas presentan contribuciones d_{xz} y d_{yz} , y además contribuciones debidas a los orbitales p de los oxígenos. Este es un resultado esperable si tenemos en cuenta las características del punto de simetría en que estamos y el hecho de que no hay periodicidad en la dirección Z .

Estas 10 bandas, producto de estar ortogonalizadas presentan degeneración por pares, formando combinaciones lineales de los orbitales d_{xz} y d_{yz} , con los coeficientes cruzados dos a dos; de manera que en una de ellas el carácter es esencialmente d_{xz} y en la otra esencialmente d_{yz} . Este cruzamiento de los coeficientes se observa desde la capa 1 hasta la capa 5.

Las 10 bandas e_g presentan un carácter más puro, con más predominio de un orbital d_{3z^2} ó d_{xy} , sobre el otro y en dependencia de la dirección de simetría, observándose las contribuciones de los orbitales s y p , de los tres oxígenos para las bandas con más carácter d_{3z^2} y solo para los O_x y O_y en las bandas con más carácter d_{3z^2} .

Cuando pasamos al modelo SL , en el cual hemos eliminado el oxígeno apical (O_z de la superficie), se produce una estabilización de ciertas bandas, en las cuales la contribución de este oxígeno era significativa.

Como era de esperar, las bandas d_{xy} no se alteran pero las 10 bandas d_{xz} - d_{yz} , degeneradas por pares, mantienen su degeneración pero experimentan una estabilización que se hace mayor cuanto mayor es la contribución de los orbitales p_x y p_y del O_z , como se puede ver en la tabla 4.

Las 5 bandas e_g con contribución d_{3z^2} , evidentemente, al no presentar contribuciones de los orbitales p del O_z , sus bandas no se verán afectadas por la pérdida del oxígeno apical, pero en las 5 bandas d_{3z^2} se presentan estabilizaciones, las cuales se muestran en la tabla 4-4.

En las tablas 4-3 y 4-4 hemos calculado las posibles estabilizaciones de las bandas considerando que en cierta forma conservan su individualidad, aunque sabemos que como resultado de la pérdida del oxígeno apical, en estas, se produce un reacomodo de las contribuciones relativas.

Esto puede verse mejor en la figura 4-15 donde se observa el comportamiento para las 15 bandas t_{2g} (1 a la 15) y las 10 bandas e_g (16 a 25) en el modelo de superficie SO . Obsérvese cómo cada banda presenta un patrón de acumulación de carga en determinadas capas del modelo; sin embargo para el modelo SL solo aquellas bandas que por su simetría no presentan

contribuciones del O_2 mantuvieron su patrón de distribución de carga.

Tabla 4-3 Efecto de estabilización¹ de los 5 pares de bandas degeneradas t_{2g} al pasar de $SO(MO_3)$ a $SL(MO_3)$.

E(SO)	E(SL)	$\Delta E_{estab.}$	
-13.367	-13.427	0.060	
-13.166	-13.249	0.083	
-12.937	-13.002	1.065	
-12.738	-12.772	0.034	
-12.604	-12.614	0.010	

¹ Energías en eV.

* c representa la mayor contribución del orbital p del O_2 .

Tabla 4-4. Efecto de estabilización¹ de los 5 pares de bandas degeneradas e_g al pasar de $SO(MO_3)$ a $SL(MO_3)$.

E(SO)	E(SL)	$\Delta E_{estab.}$	c_s^*	c_p^*
-10.587	-11.717	1.130	0.031	-0.069
-10.307	-10.553	0.246	-0.054	0.128
-9.989	-10.224	0.235	-0.070	0.169
-9.749	-9.902	0.153	0.087	-0.213
-9.684	-9.707	0.023	0.069	-0.169

¹ Energías en eV.

* c representa las contribuciones de los orbitales s y p del O_2 .

Partiendo de la definición ya señalada de banda superficial y considerando solo el comportamiento de las contribuciones del orden de 10^1 , que casi siempre son debidas al níquel fueron identificados los estados superficiales, graficando el coeficiente de mayor peso de los orbitales d del níquel versus número de capa del níquel para cada banda. En las 10 bandas t_{2g} con carácter $xz-yz$ hay cambios en los patrones de distribución de carga pero no se observa ninguna banda con comportamiento de banda superficial. En las 5 bandas e_g con carácter d_{z^2} solo una banda presenta carácter superficial; tal comportamiento se muestra en la figura 4-16.

En resumen podemos decir que: (i) La banda con carácter superficial parece ser la de menor energía de su tipo. (ii) El fenómeno de estabilización, tanto para las bandas t_{2g} como para las e_g , es el resultado del carácter antienlazante de las interacciones de los orbitales d del Níquel con los orbitales del O_2 . (iii) Para los 5 pares de banda degeneradas t_{2g} , la magnitud de la estabilización parece depender de la contribución del oxígeno apical; sin embargo, para las

superficial, produce un proceso total de acomodado de las contribuciones y por ende de las cargas de las 5 bandas e_s , por lo que en este caso, resulta mas difícil considerar la individualidad de cada banda, al pasar del modelo *SO* al modelo *SL*.

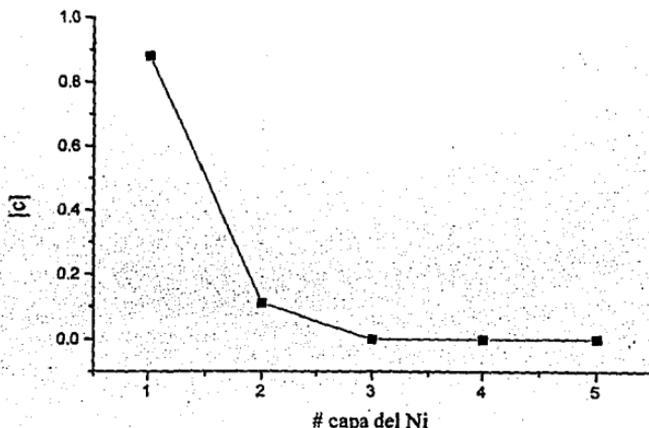


Figura 4-16 Comportamiento de una Banda Superficial e_s con carácter d_s .

4.4 Diseño y optimización de una Superficie Catalítica: $LaNiO_3$ como prototipo

En el proceso de acercamiento del *CO*, y como resultado del número finito de capas del modelo se produce un fenómeno de migración de cargas que distorsiona el análisis del mecanismo de transferencia de carga. A tal efecto, al modelo de superficie anterior tuvieron que efectuarse dos ajustes más.

El primer ajuste tuvo como objetivo eliminar la existencia de dos superficies y con ello una doble migración de carga que se producía de las superficies al bulto; aún fue necesario realizar un segundo ajuste que minimizara una acumulación no deseable de carga que se producía hacia la capa mas interna la cual actuaba como bulto y que alejaba considerablemente el valor de la carga del nickel en esa capa (*Ni3*) del correspondiente al sólido.

La migración de carga debida a la primera limitación fue atenuada añadiendo átomos de hidrógeno (átomos virtuales) sobre los oxígenos apicales (O_s) de una de las superficies.

Los átomos virtuales previnieron la migración de carga de la superficie al bulto, distribuyéndola en las cercanías de ésta, lo que producía un comportamiento mas cercano a la

realidad. Así, no solo la tercera capa actuaba como bulto, sino también la cuarta capa. Fueron ensayadas varias distancias *O-H*, encontrándose que para una distancia de 1.5 nm se obtenía la mejor preservación de la carga del *Ni3* respecto a la del sólido. Este modelo fue llamado *Modelo II*.

La segunda limitación fue corregida ajustando la carga total de la celda unitaria de 5 capas de manera que la carga del *Ni4* reprodujera la carga del níquel del bulto.

Toda vez que el programa impone que la carga total debe definirse como un entero, el valor final fue encontrado por interpolación entre los dos valores más cercanos al del bulto.

De esta forma, para cada distancia del *CO* a la superficie fue efectuado tal ajuste, encontrándose que los valores de carga total ajustada oscilaron entre $173e^-$, $174e^-$ y $175e^-$. Este modelo final, que incluía las tres correcciones hechas, fue llamado *Modelo III*.

En la figura 4-17, el comportamiento de la carga del níquel de las diferentes capas ha sido graficado para los tres modelos a las distancias de 1.0 nm , 1.8 nm , 2.4 m y 2.8 nm del *CO* a la superficie. En todos los cálculos fue usado como camino de acercamiento del *CO* a la superficie, la entrada vertical respecto al oxígeno puente entre los dos átomos de níquel (*O*), y no al apical (*O*).

Obsérvese cómo la adición de los hidrógenos virtuales acerca la carga de los *Ni2*, *Ni3* y *Ni4* más hacia el valor de $8.532e^-$ del bulto y disminuye considerablemente la diferencia con respecto a los *Ni1* y *Ni5*; del *Modelo II* al *III* ya podemos observar la esperable diferencia entre la carga del níquel superficial y los correspondientes a las capas internas; ya en el *Modelo III* el acercamiento del *CO* influye menos en la estabilidad de la carga de los níqueles de las capas internas.

En la figura 4-18 se hace más evidente la efectividad del *Modelo III* con respecto a los otros modelos; se grafica la carga del níquel en función de la profundidad (número de capas) para los tres modelos a dos distancias, 0.24 nm y 0.18 nm , correspondientes a distancias de fisisorción y quimisorción respectivamente (en la primera no ha comenzado el proceso de transferencia de carga y en la segunda ya comenzó).

Finalmente, en la figura 4-19 se grafica la carga del níquel de cada capa como una función de la distancia del *CO* a la superficie para el *Modelo III*.

Obsérvese los pequeños cambios producidos en la carga de los níqueles de las capas internas a diferencia del níquel de la superficie. El *Ni4*, como ya se apuntó, constituye la referencia.

Podemos concluir señalando que en el *Modelo I* se evidencia el efecto de doble superficie, el cual produce un exceso de carga en la capa 3.

En el *Modelo II*, el efecto de la superficie es atenuado en una de ellas lo cual también contribuye a eliminar el exceso de carga en las capas internas; con la aproximación del *CO* hay una transferencia de carga a la superficie, la cual es transmitida al bulto y que a 0.24 nm y 0.28 nm se aprecia mucho más.

En el *Modelo III*, el efecto de ajustar la tercera capa al valor del bulto convierte a la carga del *Ni3* como casi independiente de la distancia *CO-superficie*, haciéndola muy buena como capa interna según los requerimientos impuestos; nótese además que la segunda capa recibe el efecto de superficie como debe ser esperado.

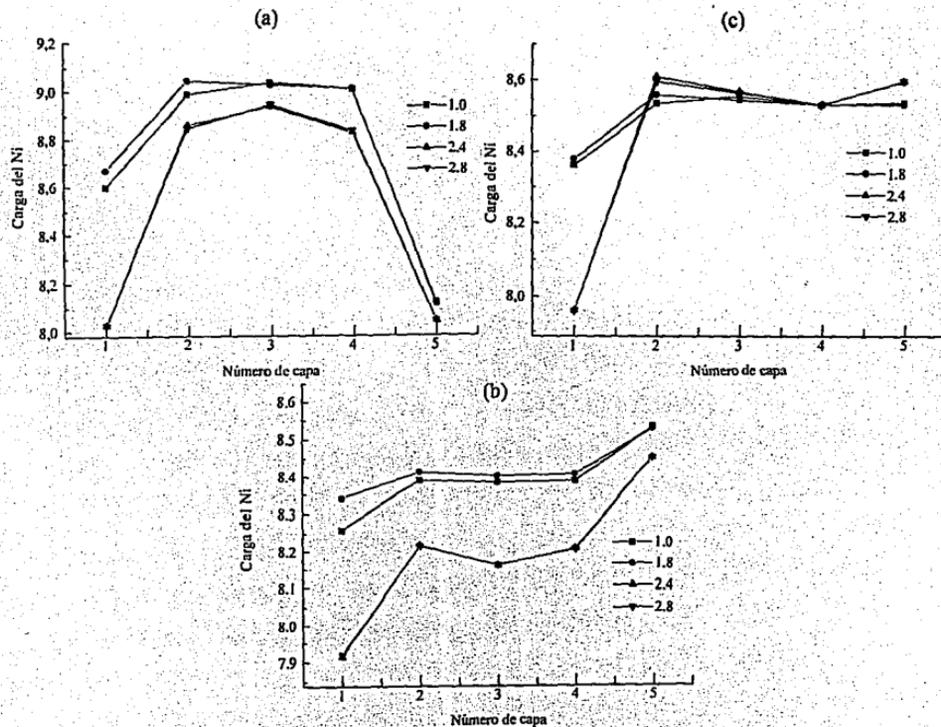


Figura 4-17 Carga del Niquel en las diferentes capas para los modelos a) I; b) II; c) III a tres distancias del CO a la superficie.

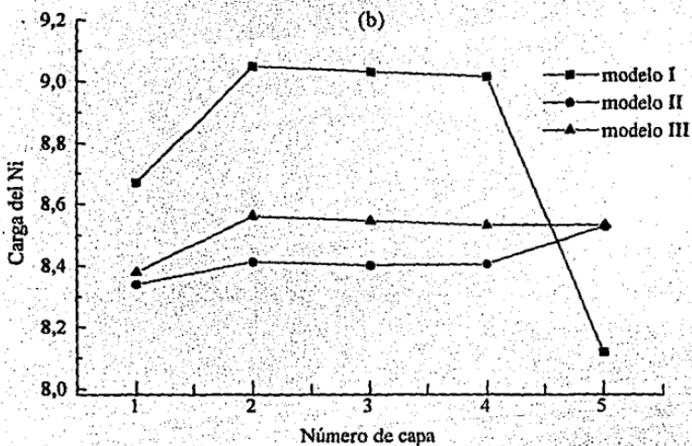
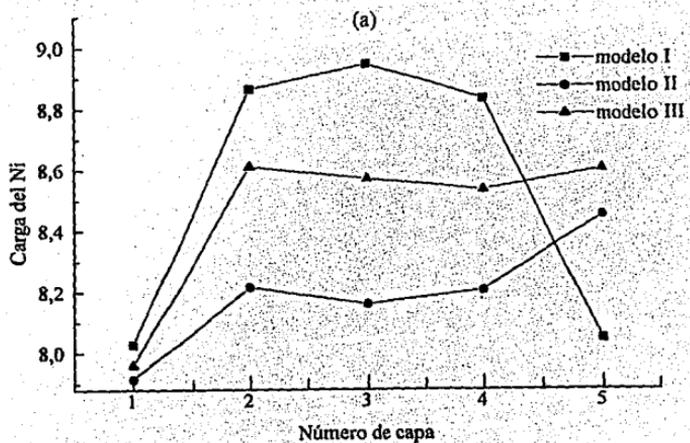


Figura 4-18 Carga del Níquel en las diferentes capas para los tres modelos a las distancias a) 2.4 A y b) 1.8A.

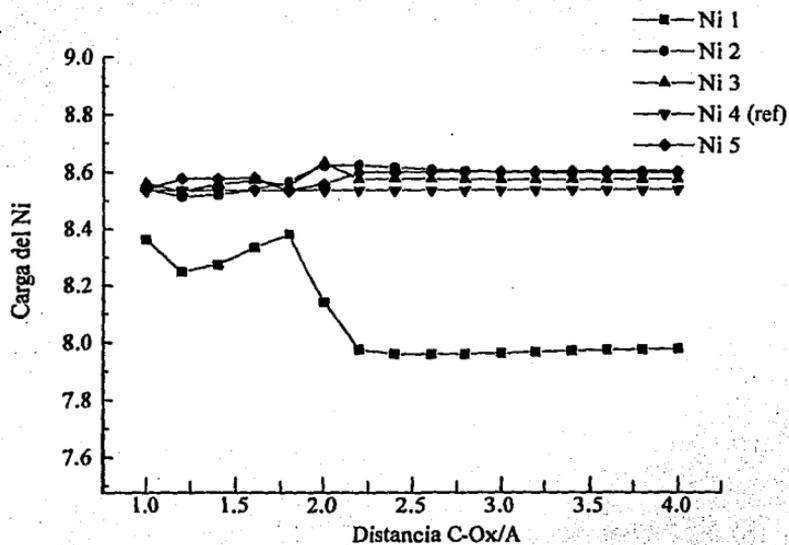


Figura 4-19 Carga del Níquel de cada capa en función de la distancia del CO a la superficie para el Modelo III.

CAPITULO 5. Modelación Catalítica de la Quimisorción del CO A CO_2 .

5.1 Optimización del Estado Precursor: $LaNiO$, como prototipo

Como ya señalamos en el Capítulo 1, la activación de los enlaces producida por la interacción *adsorbato-superficie* constituye un hecho experimental indudable; tal fenómeno origina un proceso de rompimiento y formación de nuevos enlaces, como resultado de lo cual sobre ciertas superficies pueden producirse procesos de quimisorción. La admolécula se acomoda sobre la superficie, formándose un estado activado o estado precursor en el cual se van reforzando los enlaces admolécula-superficie a expensas de debilitarse los enlaces entre los átomos que forman la admolécula. De esta forma, el estado precursor formado facilita la transición hacia la formación de los productos.

Sobre la base de los anterior, podríamos considerar que la mejor geometría para el estado precursor, es aquella en la que determinados enlaces son debilitados y otros reforzados.

En el caso particular del sistema $CO/LaNiO$, la mejor orientación del CO respecto a la superficie es aquella en la cual el enlace del nickel con los oxígenos de la superficie (*enlace Ni-O_s*) se debilita y simultáneamente el enlace del carbono del CO con el oxígeno de la superficie (*enlace C-O_s*) se refuerza.

Toda vez que los valores de $COOP$ permiten estimar la fortaleza de los enlaces, este parámetro podría ser adecuado para monitorear el comportamiento de los enlaces anteriormente señalados en la medida en que el CO se acerca a la superficie, y así saber cual es el mejor acomodo que este pudiera adoptar.

Por este camino, se realizó una proceso de optimización del camino de acercamiento y de la geometría del estado. Con ello se trató de averiguar, en primer lugar, si el estado precursor más favorecido es el de carbonato, como señala el mecanismo de reacción discutido en la sección 2.3, o si, por el contrario, alguna de las especies sugeridas por los datos de espectroscopía *IR* entre ellas la especie lineal, deben ser consideradas. En segundo lugar, buscamos determinar la geometría mas favorecida para el estado precursor, dada la diversidad de planos $Ni-O$ en que puede este formarse.

Diseño del experimento de modelación del acercamiento y entrada del CO

Por analogía con los sistemas CO/Ni y CO/Pd ya discutidos en la sección 2.4 y las evidencias experimentales existentes presentadas en la sección 2.3 para los sistemas $CO/LaMO_3$, el CO fue acercado a los oxígenos de la superficie por el átomo de carbono.

Para analizar el camino de acercamiento mas favorecido, 5 posibilidades fueron consideradas, para un acercamiento desde $4A$ hasta $1A$ en pasos de $0.2A$; estas aparecen en la figura 5-1.

Los 5 caminos de acercamiento fueron: verticalmente sobre el O_2 (*camino 1*), verticalmente

sobre el O_z (camino II), también verticalmente pero a 0.1Å del O_z (camino III). Desde el camino II fueron calculadas dos posibilidades más: en la primera (camino IV), el CO a una cierta distancia de la superficie, rota 90° con respecto al eje z y se mueve en dirección horizontal hacia el O_x ; en la segunda variante (camino V) el CO rota 45° para colocarse en diagonalmente al nickel.

El mejor estado precursor

En el proceso de acercamiento del CO a la superficie, fueron calculados los COOP para los enlaces C-O_z, C-O_x, Ni-O_z, Ni-O_x, los cuales son mostrados en la figura 5-2.

Analizando los diagramas de COOP de la figura 5-2, podemos ver que en primer lugar, para los caminos I, II, III y V se observa una región de debilitamiento del enlace C-O_z, que llamaremos *barrera antienlazante*, la cual no aparece para el camino IV. Para el acercamiento por el O_z (camino I) la región antienlazante aparece, para el enlace C-O_z, a 2.8Å , se hace máxima a 2.0Å y la recuperación comienza a 1.8Å ; para el acercamiento vertical por el O_z la barrera aparece igualmente a 2.8Å del O_z y para el enlace C-O_x, se hace máxima 2.2Å y la recuperación comienza a 2.0Å . Sin embargo, resulta significativo que para los caminos IV y V derivados del camino II, en el primer caso, la barrera se elimina y en el segundo caso la barrera se reduce; ambos caminos corresponden a un acercamiento en el que, para el camino IV la inclinación de la molécula de CO comienza a 2.9Å y a 2.3Å alcanzó un ángulo de 36° respecto a la normal a la superficie, mientras que en el camino V la inclinación comienza a 2.6Å (de la línea de enlace Ni-O_z-Ni) y a 2.0Å solo se había inclinado 75° . Para el camino III, donde la entrada no se produce directamente sobre un oxígeno, la barrera, observada para el enlace C-O_z, aunque atenuada es observada entre 2.8Å y 2.2Å .

El análisis anterior nos permite concluir que el acercamiento del CO a los oxígenos superficiales en posición totalmente vertical, se topa con una pequeña barrera de repulsión, probablemente debida a los pares libres de los oxígenos, que en el caso del O_z comprometido con solo un nickel de la superficie y con carga ligeramente mayor (en relación con el O_x) se extiende en un rango de 0.6Å , mientras que en el O_x se extiende a 0.4Å ; de tal manera que el CO tratará de acercarse a la superficie con cierto ángulo de inclinación.

A pequeñas distancias, el diagrama de COOP muestra que cuando los átomos O_z-C-O son colineales (caminos I, II y IV) el enlace C-O_z es más fuerte que cuando estos forman un ángulo de 90° (camino III a 1.9Å por ej.). Por otra parte, los caminos que tienen los átomos Ni-O_z-C colineales (camino I) no rompen el enlace Ni-O_z, pero cuando forman un ángulo recto lo rompen (valores negativos del COOP) o casi lo rompen. Comparando los caminos II y IV, en ambos, el enlace Ni-O_x se ve significativamente debilitado pero el II se debilita mucho más.

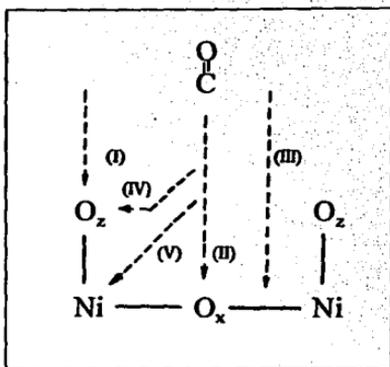


Figura 5-1. Posibles caminos de acercamiento.

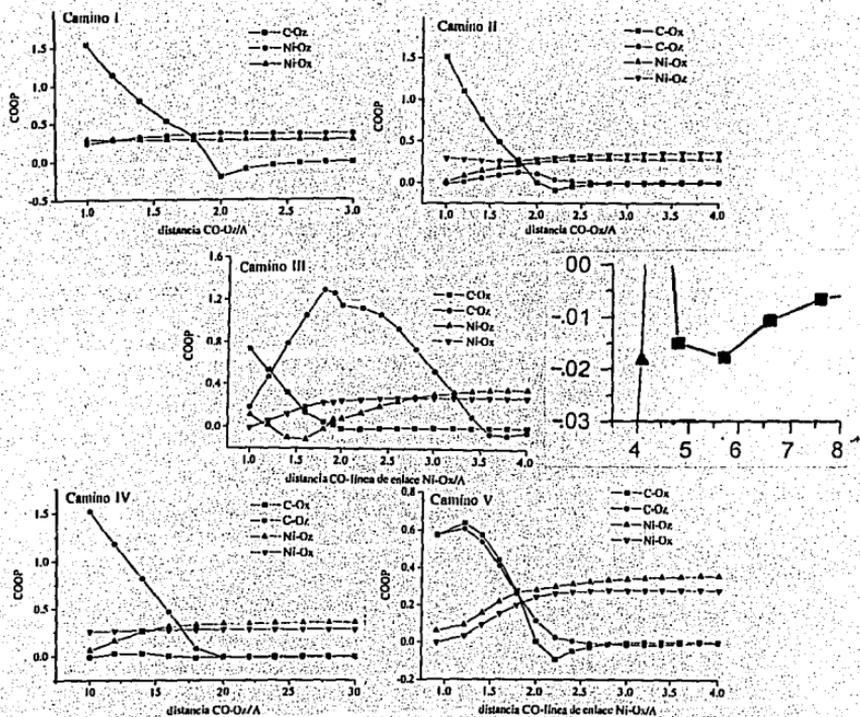


Figura S-2 COOP calculados en el proceso de acercamiento del CO para los diferentes caminos.

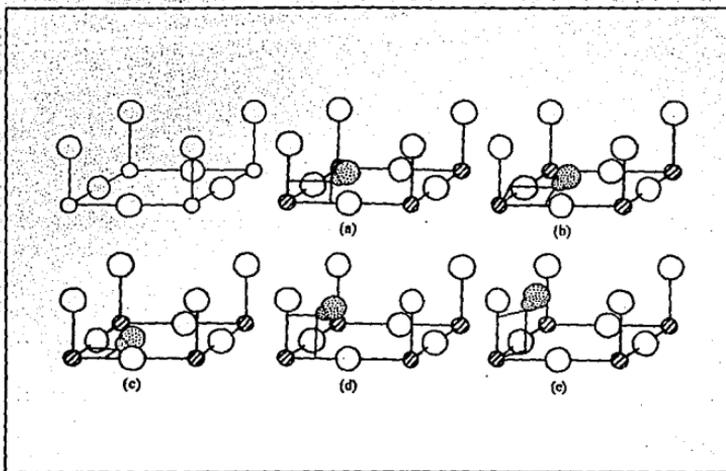


Figura 5-3 Otras posibles geometrías del CA ; O : Blanco; Ni : Rayado; CO : Punteado.

Concluimos hasta aquí, que la aproximación por el camino I es desfavorable con respecto al camino II y la inclinación del CO en un ángulo de 90° como en el camino IV tampoco es favorable. El camino II con cierta inclinación del CO que permita evitar la barrera antienlazante de los oxígenos pudiera ser el más favorecido.

Los valores del $COOP$ en el camino III muestran que cuando el CO interactúa con el O_1 a la distancia de 1.8Å , el enlace $Ni-O_1$ se debilita pero no se rompe; a menores distancias llega a romperse, pero ya el enlace $C-O_1$ quedó debilitado y al carbono le sería ya muy difícil llevárselo, pues pasaría a competir con el O_2 , cuyo enlace con el carbono comienza a reforzarse y con el nickel a debilitarse.

Resulta significativo que a 1.9Å el enlace $C-O_1$ está ligeramente más débil que a 1.8Å , estando en el primer caso más cerca; ello pudiera sugerir que la tendencia a un mayor acercamiento del CO al Ni y al O_1 mejora el desarrollo del proceso. Esto puede ser confirmado cuando analizamos el camino V , en el cual, el acercamiento simultáneo a los dos oxígenos (x y z) refuerza ambos enlaces y debilita los $Ni-O_1$, pero debilita más el enlace $Ni-O_2$. De esta forma, no es la posición de mayor acercamiento la de mayor enlace, sino la de mayor población de traslape, lo cual depende en parte, de la simetría de los orbitales interactuantes.

Podemos concluir que al parecer el CO va a tener una gran tendencia a coordinarse con los dos oxígenos superficiales; pero contrariamente a lo que pudiera esperarse en cuanto a que el O_1 pudiera ser más lábil, por estar más superficial, es el O_2 el preferido por el CO y por tanto

mas lábil, lo cual pudiera entenderse si tenemos en cuenta que debe repartir su densidad electrónica entre dos enlaces con dos iones nickel. Por otra parte, si tenemos en cuenta que en el acercamiento vertical por el O_2 (*camino I*), (el cual es muy poco favorable, ya que el enlace $Ni-O_2$ apenas se debilita), no hay posibilidad alguna de interacción entre el CO y el O_2 , la conclusión anterior relativa a la tendencia del CO a coordinarse con los dos oxigenos superficiales quedaria reafirmada; de ahí que la hipótesis de que el *estado precursor de carbonato parece ser mas probable* que la formación de la especie lineal o aquella resultado del camino *III* que no forma carbonato como estado precursor.

Para probar con mas elementos que en realidad es el carbonato el estado precursor mas favorecido, y por tanto el mas probable, fueron calculadas otras estructuras en las que se tuvieron en cuenta los resultado discutidos anteriormente.

Estas posiciones geométricas se muestran en la figura 5-3 y a continuación serán descritas. Colocando al CO en el plano O_2-Ni-O_2 cerca del O_2 , pero no exactamente sobre él (a 1.2Å de la línea de enlace $Ni-O_2$, y a 1.8Å de la línea de enlace $Ni-O_2$) y formando un ángulo de 45° con la línea de enlace $Ni-O_2$, (estructura *a* en la figura 2), rotamos el plano que contiene al CO sobre el eje $Ni-O_2$ en un ángulo de 45° (estructura *b*) y 90° (estructura *c*); de esta forma la situación a la que llevamos el sistema, es a que el carbono del CO se aleje del O_2 y disminuya con ello, la probabilidad de formación de carbonato: a mayor ángulo de rotación mas se aleja el CO del O_2 y mas débil será la posibilidad de formación de carbonato.

El diseño de la *estructura a* como modelo de partida responde a que, en primer lugar la distancia de 1.8Å es indicador del comienzo de una interacción; en segundo lugar y como ya se concluyó, la entrada totalmente vertical sobre el O_2 no es favorecida, por lo que un ligero corrimiento del *camino II* y con una cierta inclinación podía ser mas efectivo.

La Tabla 5-1 muestra los valores de $COOP$, calculados para estas estructuras; en las estructuras *a* y la *b* el enlace $C-O_2$ se ve debilitado, como era de esperarse, y el enlace $Ni-O_2$, cuya distancia no ha cambiado, se ve fortalecido, lo cual muestra que la formación de carbonato favorece el rompimiento del enlace $Ni-O_2$. Para la estructura *c* el enlace $Ni-O_2$ se hace aún mas fuerte.

Para el O_2 , un análisis similar fue hecho; el CO fue colocado en el mismo plano, pero ésta vez a 1.2Å de la línea de enlace $Ni-O_2$, a 1.8Å de la línea de enlace $Ni-O_2$ y formando un ángulo de

Tabla 5-1. Valores de $COOP$ para estructuras de posibles estados precursores mostrados en la figura 5-3.

Structure	$C-O_2$	$C-O_2$	$Ni-O_2$	$Ni-O_2$
(a)	1.049	0.137	0.008	0.190
(b)	1.046	0.034	0.023	0.317
(c)	1.040	-0.002	0.056	0.340
(d)	0.153	1.038	0.203	0.101
(e)	0.038	1.047	0.252	0.120

45° con la línea de enlace $Ni-O_2$ (estructura d). Este plano fue rotado 45° alrededor del eje $Ni-O_2$ (estructura e). La misma tendencia fue encontrada; la formación del carbonato mejora el rompimiento de uno de los enlaces $Ni-O_2$.

Por otro lado, el enlace $Ni-O_2$, en estos casos dos últimos casos es mas fuerte que el enlace $Ni-O_1$ de los tres primeros casos, lo que permite corroborar que el CO reacciona mas fácilmente con el O_2 para formar el CO_2 que con el O_1 .

Podemos concluir que la formación de carbonato como estado precursor mejora el proceso de rompimiento del enlace $Ni-O_2$, cuando este se coordina previamente con el O_1 y el O_2 .

5.2 Estructura de Bandas y Análisis de la Composición Orbital: $LaNiO_3$ como prototipo

La figura 5-4 muestra la estructura de bandas de la Superficie oxigenada (SO) en comparación con la superficie con el CO sobre el O_1 . De nuevo nos encontramos con una situación donde el fragmento MO_6 ha perdido su simetría octaédrica, transformándose en un fragmento $MO_3(CO)$ de simetría C_{3v} . Por tanto, determinadas bandas que permanecían degeneradas en la SO y en el sólido, en el punto de simetría Γ , se desdoblan, experimentando un proceso de estabilización cuya esencia ya explicamos en el capítulo anterior.

Sin embargo, nos encontramos aquí un fenómeno mas complejo. Encontraremos bandas que se separan significativamente de su grupo y llegan a caer en la brecha de energía prohibida (e_g-t_{2g}), pero su carga no disminuye monotónicamente con la profundidad; otras, aunque si disminuyen su carga monotónicamente, no caen en la brecha de energía y deben ser consideradas según se ha planteado por diversos autores, *resonancias*¹²⁰, y solo una banda realmente cumplió con las dos condiciones de un estado superficial, pero caía en otra brecha de energía, por debajo de -14eV. Dentro de éstas bandas, resultaron importantes para nosotros las bandas de resonancia, por ser las que verdaderamente presentaban una contribución significativa de los orbitales del CO ; estas bandas, que no son estados superficiales, por no caer en la brecha de energía, serán denominadas por nosotros *Bandas Catalíticas*. De esta forma, centramos la atención en la banda superficial por debajo de -14 eV, por la posibilidad de interacción con otros orbitales del CO y por ser el único estado totalmente superficial y las bandas de resonancia por ser las que al parecer juegan el papel protagonista como *Bandas Catalíticas*.

Analizando la estructura de bandas de la superficie con CO , vemos primeramente que en el grupo de bandas t_{2g} la banda de menor energía, en el proceso de estabilización, cae en la brecha de energía; como ya señalamos, esta no es una banda de interés, aunque podemos señalar que tiene una naturaleza d_{xy} . Estas bandas xy a diferencia del modelo de SL si van a ser sensibles a la presencia del CO , por lo que se romperá la degeneración entre ellas y van a experimentar un proceso de estabilización, resultado de su presencia perturbadora.

Las bandas d_{xz} - d_{yz} que en la SO formaban combinaciones lineales, degeneradas por pares en el punto Γ , aquí, por la presencia del CO , van a mantener su individualidad, siendo las d_{xz} , por razones obvias, las que se estabilizarán; por debajo de 14eV, nos encontramos con la banda superficial de naturaleza d_{xy} , que no podemos señalar en la figura 5-4, por estar fuera del rango de energía considerado; a esta banda le llamaremos *banda superficial primaria* y genera un estado orbital que llamaremos *estado π_y* , pues como se puede observar en el esquema 5a tiene una naturaleza π y esta formada por orbitales p_y de los tres oxígenos y del CO (el grado de

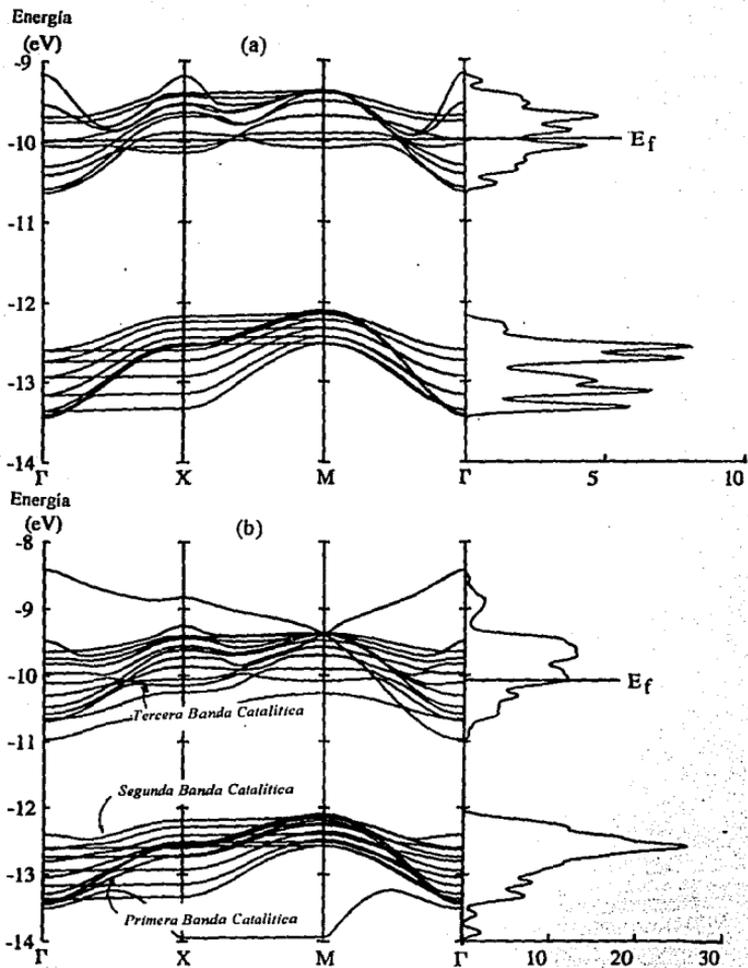


Figura 5-4 Estructura de Bandas y Densidades de estado de a) SO y b) $SO + CO$ sobre el O_x .

Tabla 5-2. Energía de bandas para una monocapa de CO a distancias de 3.8221Å

banda [†]	Naturaleza	Energía/eV
1	$2\pi^*$	-8.98
2	$2\pi^*$	-8.98
3	5σ	-13.39
4	2π	-15.62
5	2π	-15.62
6	4σ	-19.49
7	3σ	-25.13

[†]Por carecer de importancia se han suprimido las bandas generadas por los orbitales 1s y 2s.

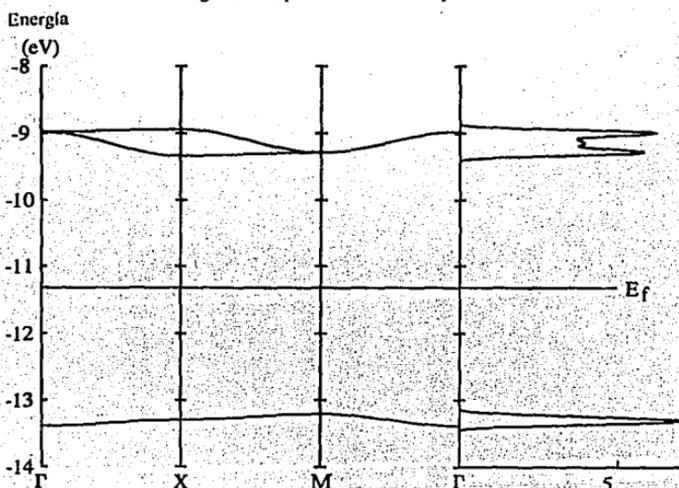


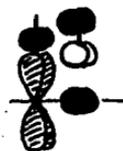
Figura 5-5 Estructura de Bandas y Densidades de Estado de una monocapa de CO con periodicidad de 3.8221Å.

sombreado está relacionado con la carga orbital).

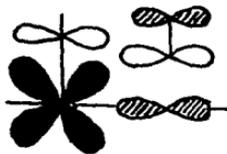
Quedaría sin definir si este estado es generado por su interacción con los orbitales $2\pi^*$ o 1π del CO, puesto que este último presenta una energía calculada por nosotros de 15.62eV; este valor aparece en la tabla 5-2, en la cual se relacionan las energías calculadas para una monocapa de CO con una periodicidad dada por la distancia Ni-Ni del $LaNiO_3$. Asimismo, la figura 5-5 muestra la correspondiente EB del CO.

En el grupo de bandas t_{2g} , la menos energética y que hemos señalado como *primera banda catalítica* en la figura 5-4, está compuesta además por los orbitales p_x de los tres oxígenos y del CO; este tipo de estado orbital que llamaremos *estado π_x* , se ha representado en el esquema 5b.

La banda más energética del grupo de bandas t_{2g} es la *segunda banda catalítica* y presenta fuertes contribuciones del CO; es también un *estado π_x* .

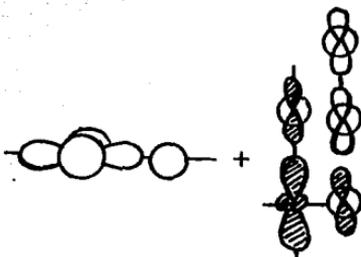


5a



5b

En el grupo de bandas e_g , como se aprecia en la figura 5-3 también pudimos identificar una banda de resonancia que denominaremos *tercera banda catalítica*. Como se puede apreciar en el esquema 5c, esta banda es generada por un estado orbital de naturaleza σ con participación de orbitales d_{z^2} y $d_{x^2-y^2}$ por parte del Metal de transición, y orbitales s y p_z por parte de los tres oxígenos y el CO. A estos estados le llamaremos *estados σ híbridos*.



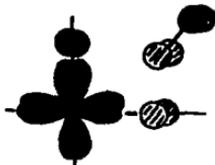
5c

Es importante señalar que todas las bandas t_{2g} presentan *estados* π con contribuciones variadas de los tres oxígenos y el CO y en las bandas e_g , *estados* σ z también con contribuciones variadas de los tres oxígenos y el CO.

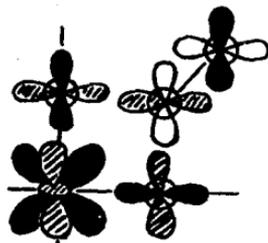
En resumen, podemos decir que en el estudio de la composición orbital para el modelo de superficie con el CO vertical sobre el O_1 , fueron encontrados 1 estado superficial y 3 estados de resonancia: un *estado* π y, dos *estados* π x y un *estado* σ z.

Para el estado precursor calculado en la sección 5.1 fue efectuado un análisis de la composición de las bandas, con el objetivo de encontrar una explicación al hecho de que la inclinación del CO, sea un elemento tan importante en el proceso de quimisorción. Se observó, en primer lugar que los orbitales d_{xy} y d_{xz} , determinadas bandas se mezclan en para formar estados hibridizados, lo cual permite darle una participación mas efectiva a los orbitales d_{xy} , formando *estados hibridizados* π y, en los que el CO tendrá mas posibilidades de interactuar con el Ni; entre este tipo de bandas nos encontramos la *primera banda catalítica* cuyo estado orbital se muestra en el esquema 5d.

En otra serie de bandas nos encontramos a los orbitales d_{xz} hibridizados con los orbitales d_{xy} , de tal forma que un traslape con los orbitales s , p_x y p_z de los tres oxígenos y el CO se haría muy efectivo; entre ellas pudo identificarse la *segunda banda catalítica* que como se aprecia en el esquema 5e, forma un *estado hibridizado* σ xz. La *banda superficial primaria*, que como se recordará aparece por debajo de 14eV, genera en este caso también un *estado hibridizado* σ xz. En estos dos casos, podemos observar que se produce una mezcla de orbitales t_{2g} y e_g , por lo que no podemos considerarlos ni estados puramente σ ni puramente π .

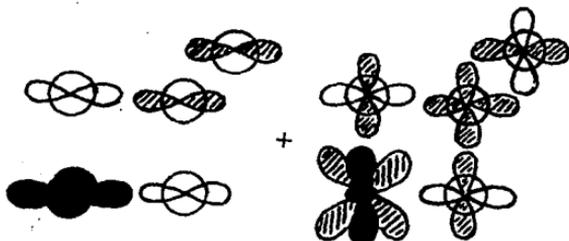


5d



5e

Para las bandas e_g , nos encontramos que en su mayoría presentan combinaciones lineales $d_{x^2-y^2}$ y d_{z^2} , con contribuciones s , p_x y p_z de los oxígenos y el CO. Entre estas bandas nos encontramos la *tercera banda catalítica* que también genera un *estado superficial hibridizado $s\pi$* con participación del orbital d_{xz} , como se muestra en el esquema 5f. Aquí también se observa la mezcla $t_{2g} - e_g$.



5f

5-3 Análisis de las curvas de Densidad de Estado (DE): $LaNiO_3$ como prototipo

En la figura 5-6 se presentan las curvas de DE de la SO de $LaNiO_3$ (izquierda), la monocapa de CO (centro) y la superficie con el CO verticalmente sobre el O_x (derecha).

Nótese que para el caso de la superficie con el CO, y como ya se analizó en la sección anterior, se produce una interacción $5\sigma - e_g$ y $2\pi^* - t_{2g}$ la cual es permitida por simetría, pero como se puede apreciar en las curvas de la SO y de la monocapa de CO, no resulta muy favorable por razones de energía.

La única vía por la cual la simetría podría permitir una interacción mas favorecida por energía, esto es, entre los orbitales $5\sigma - t_{2g}$ y $2\pi^* - e_g$ sería si considerásemos que en las

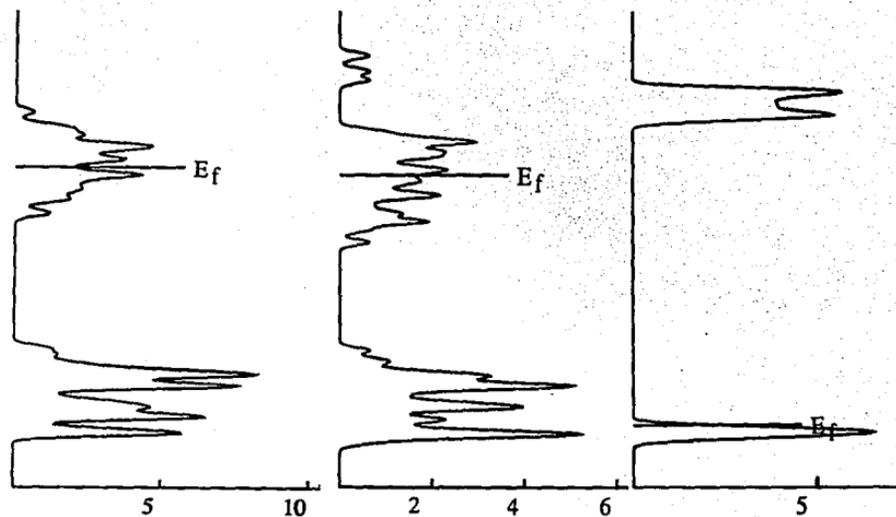


Figura 5-6 DE de la SO (izquierda), la monocapa de CO (centro) y la SO/CO (derecha).

condiciones del estado precursor, ciertos *estados de resonancia* presentan hibridizaciones de los orbitales e_x y t_{2g} , de manera que, como ya señalamos el traslape no es puramente σ ni puramente π . Sobre esta base los pares de orbitales anteriores podrán interactuar por energía y por simetría.

De esta manera puede intentarse, mediante un análisis de orbitales fronteras, cuyo fundamento ya describimos en la sección 3.4, encontrar alguna información sobre la actividad catalítica de estas superficies, para la reacción de oxidación del CO que estamos considerando.

La interacción $5\sigma-t_{2g}$ es, de acuerdo al enfoque de Hoffmann una interacción del tipo *2-orbitales 4-electrones*; el componente antienlazante de esta interacción se encuentra por encima del nivel de Fermi y ello permite que los electrones 5σ se carguen al nivel de Fermi como se mostró en el esquema 3c (pag.73). Esta interacción no debe desestabilizar el sistema, toda vez que la superficie puede actuar como reservorio electrónico, según comentamos cuando discutimos el *modelo III* en el capítulo 4.

Como los orbitales de valencia son los mas facilmente perturbados en cualquier interacción orbital, al análisis de la energía y simetría de los orbitales frontera (*HOMO* y *LUMO*) podría ser útil.

Estas ideas podría entonces ser extrapolada a la interacción entre una admolécula y una superficie catalítica.

La interacción del orbital cristalino $2\pi^*$ vacío del CO y el orbital cristalino e_x de la SO con este último orbital semilleno produce una interacción tipo, *2-orbitales 2-electrones*. Es una interacción donador-aceptor que puede producir una transferencia de carga desde la superficie al CO.

De acuerdo al análisis de las curvas de *DE* debemos esperar que en el estado precursor, al presentar estados superficiales hibridizados se haga mas efectiva la interacción orbital. En efecto, en la entrada vertical por el O_i la simetría de los orbitales impedia una interacción efectiva; sin embargo, en el caso del estado precursor, la hibridización de orbitales e_x-t_{2g} provoca que las interacciones entre los orbitales de la admolécula y de la superficie ya no esten impedidos por simetría.

5-4 Elucidación del Mecanismo Transferencia de Carga

En la sección anterior, el mecanismo de la acción del catalizador al nivel de interacción orbital comenzó a esclarecerse. Ya estamos en condiciones de ir estableciendo qué ocurre en realidad cuando decimos que la esencia de todo proceso de quimisorción está en la *activación de los enlaces*. Como hemos señalado, el acercamiento de una molécula a la superficie produce una tendencia a la coordinación de esta con los átomos superficiales, lo cual debilita los enlaces entre los átomos de la admolécula y entre ciertos átomos de la superficie catalítica. El carbono refuerza su coordinación con los oxígenos de la superficie y debilita su enlace con el oxígeno unido a él, por lo que está en un *estado activado* (que llamamos en la Química del estado sólido, *estado precursor*), con posibilidades de aumentar su valencia libre por reordenamiento de sus *enlaces activados*.

Pero esta coordinación deberá ser mas efectiva en la medida en que la simetría y energía de los orbitales interactuantes sea mas afin; por ello, la molécula *escogerá* el mejor acomodo y los sitios de adsorción mas afines para su *interacción orbital*, de manera que la quimisorción y

el proceso de transferencia de carga, que se deriva de ella se verifique.

Es por ello que en esta sección pasamos a discutir cómo transcurre este proceso de transferencia de carga por el camino de acercamiento y el estado precursor más favorable.

Ya discutimos en la sección 2.1 el mecanismo de doble transferencia de carga que se produce en los sistemas *CO/Metal*, tanto en la interacción del *CO* con un cúmulo como con una superficie, por lo que nuestro punto de partida en el análisis será ¿qué tanto se cumple este mecanismo en estos sistemas donde la interacción es directa con los oxígenos? y ¿cuál es la participación del metal de transición? Si logramos responder las dos preguntas anteriores podremos esclarecer el mecanismo de transferencia de carga y caracterizar los sitios activos.

Antes de analizar el comportamiento de la carga orbital, hagamos un simple análisis cualitativo del problema a nivel de simetría orbital. Si tenemos en cuenta la tesis de T. Wolfram acerca de la importancia de los estados superficiales en los problemas de actividad catalítica y que expusimos en la sección 2.3, tendremos que para la entrada vertical por el O_z , los esquemas 5a a 5c nos dicen que vamos a encontrarnos con estados superficiales σ_x que garantizarían la transferencia de carga de los orbitales 5σ del *CO* a la superficie, mientras que los estados π_x y π_y posibilitarían la transferencia de carga del *CO* a la superficie vía electrones π . De manera que debería esperarse que el doble mecanismo de transferencia de carga funcionará también en este caso, con una participación al parecer indirecta del *Ni*.

Los esquemas 5d a 5f nos indican que la entrada del *CO* con cierta inclinación de acuerdo con el estado precursor encontrado si favorecería más su interacción orbital con el níquel, al favorecer un mayor traslape; pero en tal caso el mecanismo de transferencia de carga sería aun más complejo; las vías no serían puramente σ ni puramente π en virtud de la existencia, como ya vimos en la sección anterior, de estados superficiales hibridizados entre orbitales t_x y orbitales e_x , lo que produce una zona orbital donde se ha perdido el carácter puramente t_x y e_x .

En la figura 5-7 se muestra las variaciones de la carga orbital, para el camino de acercamiento sobre el O_x (camino II).

En las figuras anteriores, se muestra a la izquierda, el gráfico para aquellos orbitales que pudieran participar en el mecanismo de donación $CO \rightarrow (O_z - M - O_x)^+$, vía electrones σ y a la derecha el gráfico para aquellos orbitales que pudieran participar en el mecanismo de retrodonación $(O_z - M - O_x)^+ \rightarrow CO$, vía electrones π .

En el acercamiento del *CO* hasta 1.8 Å del O_x , los orbitales 5σ donan carga y los orbitales $2\pi^*$ ganan ligeramente. El O_z y el $Ni:e_x$ también participan, lo cual refuerza la hipótesis de la formación del carbonato. Después de 1.8 Å hay un cambio en el comportamiento de los orbitales, de acuerdo a la tendencia que llevaban, lo que puede estar relacionado con el rompimiento del mecanismo de carbonato, indicador de que un nuevo camino en busca de un estado precursor que conserve la estructura de carbonato deberá ser tomado.

El orbital $Ni:d_{xz}$ gana carga mientras que los xy , xz y yz al ser de más baja energía y estar llenos tendrán una pequeña participación en el proceso de quimisorción. Si el *Ni* se cambiara por otro metal de la misma serie de transición, por ejemplo el *Cr*, *Mn* o *Fe*, el nivel de Fermi bajaría a la banda t_{xy} . Este cambio en la simetría de la banda en el nivel de Fermi, deberá cambiar el mecanismo de transferencia de carga, en el sentido de que se activarían los orbitales correspondientes a las bandas t_x y al ser la interacción con el orbital p_z del O_x más directa, el mecanismo de transferencia de carga se hace más claro: los orbitales p_z del O_x disminuyen su carga (por transferirla a los t_x del Níquel) y los orbitales p_x y p_y la transfieren

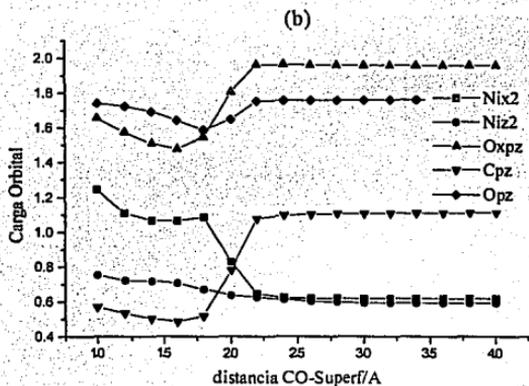
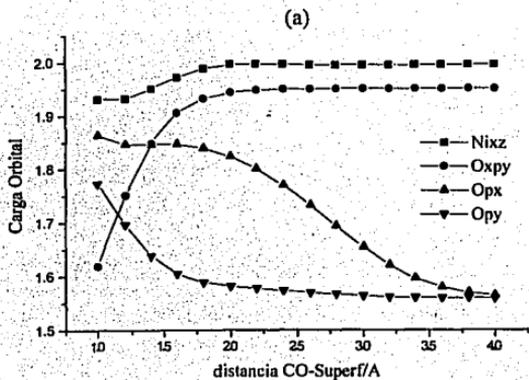


Figura 5-7 Mecanismos de Transferencia de Carga a) via electrones π , (b) via electrones σ .

después al CO por la vía π .

Podemos decir que, en líneas generales el doble mecanismo de transferencia de carga sugerido para el sistema $CO/Metal$ existe en los sistemas de quimisorción $CO/LaMO_3$, cuando el CO se acerca a la superficie para formar el carbonato.

El mecanismo de retrodonación Superficie $\rightarrow CO$ transfiere densidad electrónica al orbital cristalino $2\pi^*$, al cual, al tener un fuerte carácter antienlazante, debilitará el enlace $C-O$, favoreciendo la formación del estado precursor de carbonato.

Al parecer, el O_2 actúa como intermediario entre el CO y el Ni .

5.5 Actividad Catalítica a nivel de Interacción Orbital en la Serie $M = Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu$.

En la figura 5-8 se muestran las curvas de DE para los materiales estudiados y las diferencias de energías entre los orbitales interactuantes se presentan en la tabla 5-3. Tratemos entonces de analizar la posible información que estos diagramas nos pudieran ofrecer acerca del perfil de actividad catalítica de esta serie.

Tabla 5-3 Diferencias de energía entre los orbitales interactuantes

Superf. Catalítica	$\Delta E (5\sigma-t_{2g})/eV$	$\Delta E (2\pi^*-e_p)/eV$
$LaCrO_3$	2.1	1.1
$LaMnO_3$	1.7	1.1
$LaFeO_3$	0.6	2.5
$LaCoO_3$	1.7	-
$LaNiO_3$	0.7	-
$LaCuO_3$	2.5	-

¹ En el caso del $LaCoO_3$, no se ha tomado como $\Delta E (2\pi^*-e_p)$, la energía del nivel de Fermi, sino la correspondiente a la base de la banda e_g .

Recordemos que el perfil experimental de actividad catalítica ha sido reportado como: $LaCoO_3, LaNiO_3 > LaMnO_3 > LaFeO_3 > LaCrO_3$.

Sobre la base de lo anterior podemos señalar que:

- En el caso del $LaCoO_3$ y $LaNiO_3$, el nivel de Fermi se encuentra en la banda e_g , por lo que ambas bandas se encuentran con posibilidades de participar en el proceso de interacción orbital, lo cual favorece el mecanismo de doble transferencia de carga. En el caso del $LaCoO_3$, su carácter de semiconductor pudiera producir, ante la perturbación producida por el acercamiento de la admolécula, transiciones electrónicas a la banda e_g , por la vía de los conocidos mecanismos de conducción electrónica *tipo-n* y *tipo-p*.

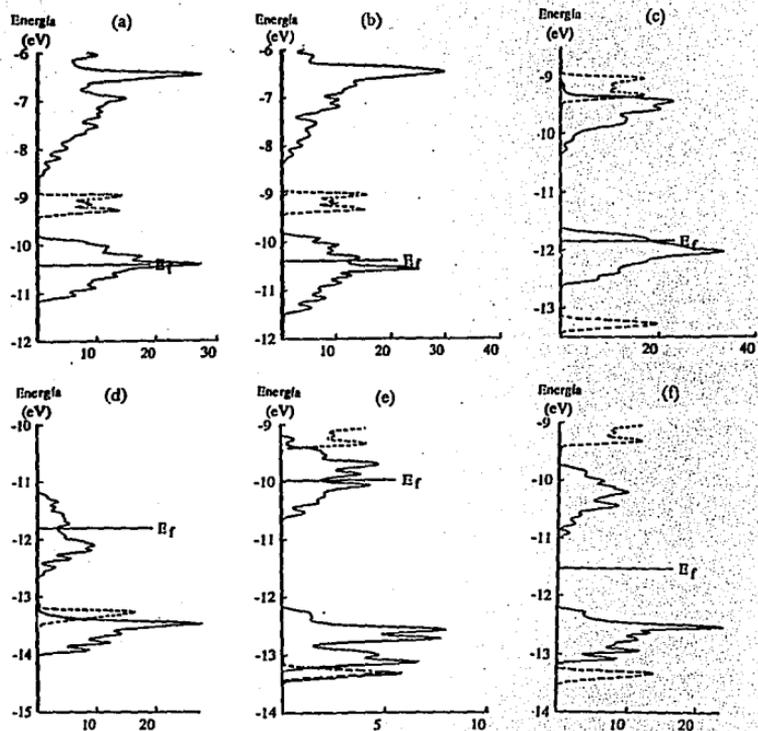


Figura 5-8 DE comparativas de los materiales estudiados (línea continua) respecto a las DE del CO (línea discontinua). a) $LaCrO_3$; b) $LaMnO_3$; c) $LaFeO_3$; d) $LaCoO_3$; e) $LaNiO_3$; f) $LaCuO_3$.

- Para el $LaCrO_3$, el $LaFeO_3$ y el $LaMnO_3$, el nivel de Fermi se encuentra en la banda t_{2g} , siendo el $LaMnO_3$ el que presenta el mejor balance entre las diferencias de energía. No obstante, el no tener posibilidades de activar la banda e_g pudiera ser la explicación de que no sea mejor catalizador que el $LaNiO_3$, a pesar de que como se analizó en el capítulo anterior, presenta una estructura de bandas con una gran dispersión, mayor incluso que la de este último.
- Debemos esperar entonces, que el $LaCuO_3$, se ubique entre los peores catalizadores de la serie, pues a pesar de tener la banda t_{2g} activada existe una diferencia de energía mayor de 2eV entre el orbital cristalino $2\pi^*$ y el nivel de Fermi.

CONCLUSIONES

La metodología seguida por nosotros, puede ser útil en el estudio teórico de procesos de quimisorción y en la explicación de los perfiles experimentales de actividad catalítica, al menos cuando la superficie catalítica es un óxido mixto tipo perovskita con presencia de metales de transición.

Como resultado del estudio realizado de la Oxidación Catalítica del CO sobre perovskitas $LaMO_3$ para ($M=V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu$) pudimos encontrar que:

- El modelo de superficie diseñado (*Modelo III*) cumple el requerimiento de que el bulto esté bien representado y consideramos que puede ser usado para modelar una superficie catalítica a la cual le acercamos una molécula. Un modelo de más capas no mejoran significativamente los resultados; el *modelo III* resultó ser un modelo óptimo en el sentido de dar un buen balance entre los requerimientos del modelo de superficie establecido por nosotros y un tiempo de cómputo adecuado.

- En estas superficies de óxidos modeladas, la existencia de sitios catiónicos libres (por ausencia del oxígeno apical), produce un desdoblamiento de la banda e_g y t_{2g} . En este caso fue constatada la existencia de estados superficiales como sugirió Wolfram en su momento.

- En las superficies con los sitios catiónicos saturados, la restauración de la simetría octaédrica restaura la degeneración de los orbitales e_g y t_{2g} .

- En principio, el COOP puede ser un buen criterio para determinar el estado precursor molécula-superficie mas favorable.

- El modelo utilizado, predice el debilitamiento del enlace $M-O_x$ en la superficie del catalizador y el fortalecimiento del enlace $C-O_x$ para formar el CO. El rompimiento del enlace $M-O_x$ constituye así, un efecto de la activación de los enlaces.

- La formación de carbonato como estado precursor, mejora el proceso de quimisorción al facilitar el rompimiento del enlace $M-O_x$.

- El proceso de quimisorción del CO genera estados superficiales del tipo π_y , π_x y σ_z , que fueron definidos por nosotros atendiendo al tipo de orbital d del metal y al tipo de orbitales de los oxígenos, participantes.

- La existencia de un estado precursor en el cual el CO presenta cierta inclinación y no se coordina totalmente vertical, puede ser explicado por la existencia de ciertos estados superficiales en los que hay hibridación entre orbitales t_{2g} y e_g ; ello posibilita que la interacción entre los orbitales del CO y la Superficie catalítica cercanos en energía, no esté impedida por sus respectivas simetrías.

- El doble mecanismo de transferencia de carga establecido para los sistemas $CO/Metal$, puede ser aplicado a los sistemas $CO/LaMO_3$, solo que en este caso, el O_x actúa como intermediario entre el CO y el Metal y, para el estado precursor encontrado, las vías de transferencia electrónica ya no son puramente σ ni puramente π , por formarse los estados hibridizados $t_{2g} - e_g$.

- Las curvas de *DE* alrededor del nivel de Fermi pueden ser un parámetro importante a relacionar con la actividad catalítica.
- Aunque en el proceso de quimisorción del *CO* en atmósfera de oxígeno, los centros de adsorción para el *CO* son los oxígenos superficiales, el centro activo incluye el metal de transición, el cual participa en la transferencia de carga e interactúa con los orbitales frontera del *CO*.

El método de Hückel Extendido en su versión de *amarre fuerte* para sólidos, puede ser una buena alternativa para estudiar los procesos de quimisorción a nivel de interacción orbital y esclarecer aspectos relacionados con el papel de las superficies catalíticas, la geometría del estado precursor, así como la determinación de perfiles de actividad catalítica.

APENDICES

Apéndice 1. Ejemplo de Archivo de Entrada al VB1.

LaNiO3 con cinco capas, y oxígeno apical (Superficie sin Oxígeno).

```

0 27 0 0
* Ni 1
O Ox 1          0 0 0 Ni 1
O Oy 1         1.91105 0 0 Ox 1
O Oz 1         0 1.91105 0 Oy 1
* La 1
Ni Ni 2        1.91105 1.91105 -1.91105 La 1
O OX 2
O Oy 2         0 0 -3.8221 Ni 2
O Oz 2        1.91105 0 -3.8221 Ox 2
O OZ 2         0 1.91105 -3.8221 Oy 2
La La 2        0 0 -1.91105 Oz 2
Ni Ni 3        1.91105 1.91105 -5.73315 La 2
O OX 3
O Oy 3         0 0 -7.6442 Ni 3
O Oz 3        1.91105 0 -7.6442 Ox 3
La La 3        0 1.91105 -7.6442 Oy 3
Ni Ni 4        0 0 -5.73315 Oz 3
O OX 4
O Oy 4        1.91105 1.91105 -9.55525 La 3
O Oz 4
La La 4        0 0 -11.4663 Ni 4
Ni Ni 5        1.91105 0 -11.4663 Ox 4
O OX 5
O Oy 5        0 1.91105 -11.4663 Oy 4
O Oz 5        0 0 -9.55525 Oz 4
O OZ 5        1.91105 1.91105 -13.37735 La 4
O Oz 6
Ni dir a      0 0 -15.2884 Ni 5
Ni dir b     1.91105 0 -15.2884 Ox 5
0 1.91105 -15.2884 Oy 5
0 0 -13.37735 Oz 5
0 0 -17.19945 Oz 6

3.8221 0 0 Ni dir a
0 3.8221 0 Ni dir b
2 2 2 0 1 26 1 27 0 0
Ni
4 1.825 -9.17
4 1.125 -5.15
3 5.75 -13.49 0.5683
2 0 0.6292 0
La
6 2.14 -7.67
6 2.08 -5.01
5 3.78 -8.21 0.7765
1 1.381 0.4586 0
0 0 163 0 0 0 0 0 -10 3.5

```

Apéndice 2. Parámetros del Hückel Extendido para los elementos de interés según datos compilados por Santiago Alvarez (comunicación personal).

Elemento	Orbitales	H_{ii}/eV	ζ_1	ζ_2	C_1	C_2
<i>O</i>	2s	-32.3	2.275	-	-	-
	2p	-14.8	2.275	-	-	-
<i>Ni</i>	4s	-9.17	1.825	-	-	-
	4p	-5.15	1.125	-	-	-
	3d	-13.49	5.75	2.00	0.5683	0.6292
<i>La</i>	5s	-7.67	2.14	-	-	-
	5p	-5.01	2.08	-	-	-
	4d	-8.31	3.78	1.381	0.7765	0.4586
<i>H</i>	1s	-13.6	1.3	-	-	-

Apéndice 3. Ejemplo de Archivo de Entrada al VB2

```

1 2 1 0 0 Ni1-Ox
1 3 2 0 0 Ni1-Oy
1 4 3 0 0 Ni1-Oz
6 7 4 0 0 Ni2-Ox
6 8 5 0 0 Ni2-Oy
6 9 6 0 0 Ni2-Oz
11 12 7 0 0 Ni3-Ox
11 13 8 0 0 Ni3-Oy
11 14 9 0 0 Ni3-Oz
0 0 0 0 0
0 0 0 0 F 0 0
TTTTFFF 0.09375 0.03125 0 1 0 0
TTTTFFF 0.21875 0.03125 0 1 0 0
TTTTFFF 0.34375 0.03125 0 1 0 0
TTTTFFF 0.46875 0.03125 0 1 0 0
TTTTFFF 0.15625 0.09375 0 1 0 0
TTTTFFF 0.28125 0.09375 0 1 0 0
TTTTFFF 0.40625 0.09375 0 1 0 0
TTTTFFF 0.21875 0.15625 0 1 0 0
TTTTFFF 0.34375 0.15625 0 1 0 0
TTTTFFF 0.46875 0.15625 0 1 0 0
TTTTFFF 0.28125 0.21875 0 1 0 0
TTTTFFF 0.40625 0.21875 0 1 0 0
TTTTFFF 0.34375 0.28125 0 1 0 0
TTTTFFF 0.46875 0.28125 0 1 0 0
TTTTFFF 0.40625 0.34375 0 1 0 0
TTTTFFF 0.46875 0.40625 0 1 0 0
FFFFFFF000 1 0 1

```

BIBLIOGRAFIA

1. F. Nakajima *Catalysis Today* 10(1), 1 (1991); K. Saito, S. Ichihara *Catalysis Today* 10(1), 45 (1991).
2. M. Funaliki, T. Yamada, K. Kayano, *Catalysis Today*, 10(1), 33 (1991).
3. T. Engel, T. Ertl *Adv. Catalysis*, 28, 1 (1979); J.C. Schlatter *Science*, 179, 798 (1973).
4. R.J.H. Voorhoeve, D.W. Jr. Johnson, J.P. Remeika, P.R. Gallagher *Science*, 195, 827 (1977).
5. (a) W.F. Libby *Science*, 171, 499 (1970); (b) L.A. Pedersen, W.F. Libby *Science*, 176, 1355 (1972); (c) R.J.H. Voorhoeve, J.P. Remeika, P.E. Freeland, B.T. Mathias *Science*, 177, 353 (1972); (d) D.W. Jr. Johnson, P.K. Gallagher, F. Schrey, W.W. Rhodes *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 55, 520 (1976); (e) P.K. Gallagher, D.W. Jr. Johnson, E.M. Vogel *J. Am. Ceram. Soc.*, 60, 28 (1977).
6. H.M. Leicester, *The historical background of chemistry*, Dover Pub. Inc., N.Y. (1971); A.J. Ihde, *The development of modern chemistry* Dover Pub. Inc., N.Y. (1984).
7. G.A. Somorjai, *Catalysis today* 18, 113 (1993); J.A. Rabo, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 75, 1 (1993).
8. K.J. Laidler, H. Eyring, *The Theory of Rate Processes*, McGraw-Hill Book Co. Inc. N.Y. and London (1941).
9. S. Arrhenius, *Z. Physik Chem.*, 4, 226 (1889).
10. F. London, *Probleme der Modern Physik*, p.104 (1928); F. London, *Z. Elektrochem.*, 35, 552 (1929).
11. H. Eyring, M. Polanyi, *Z. Physik. Chem.*, B, 12, 279 (1931); H. Eyring *J. Am. Chem. Soc.*, 53, 2537 (1931); *Chem. Rev.*, 10, 103 (1932); *Trans. Faraday Soc.*, 34, 3 (1938).
12. M. Polanyi, M.G. Evans, *Trans. Faraday Soc.*, 31, 875 (1935).
13. D.E. Manolopoulos, K. Stark, H.J. Wemer, D.W. Arnold, S.E. Bradforth, D.M. Neumark, *Science*, 262, 1852 (1993); G.C. Schatz, *Science*, 262, 1828 (1993); Y.-S.M. Wu, A. Kuppermann, *Chem. Phys. Lett.*, 201, 178 (1993).

14. E.K. Rideal, *Phil. Mag.*, **40**, 461 (1920); S. Dushman, *J. Am. Chem. Soc.*, **43**, 397 (1921); M. Polanyi, E. Wigner, *Z. Physik. Chem.*, **139**, 439 (1928); F.A. Lindemann, *Trans. Faraday Soc.*, **17**, 598 (1922); H. Pelzer, *Z. Elektrochem.*, **39**, 608 (1933).
15. H.S. Taylor, *J. Am. Chem. Soc.*, **53**, 578 (1931); *Chem. Rev.*, **9**, 1(1931).
16. A. Sherman, H. Eyring, *J. Am. Chem. Soc.*, **54**, 2661 (1932).
17. A. Sherman, C.E. Sun, H. Eyring, *J. Chem. Phys.*, **3**, 49; (1934).
18. O. Beeck, A. Wheeler, A. E. Smith, *Phys. Rev.*, **43**, 5 (1933).
19. P.H. Emmett, S. Brunauer, *J. Am. Chem. Soc.*, **56**, 35 (1934); P.H. Emmett, R.W. Harkness, *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, 1631 (1935).
20. P.W. Atkins, *Fisicoquímica*, Ed. Addison-Wesley Iberoamericana S.A. (1986).
21. H.S. Taylor, *Proc. Roy. Soc.*, **108**, A, 105 (1925); *J. Phys. Chem.*, **30**, 145 (1926).
22. C.N. Hinshelwood, C.R. Prichard, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 806 (1925).
23. Ya. Guerasimov y otros, *Curso de Química Física*, Tomo II, ed. MIR, Moscú, URSS.
24. F.M. Dantzenberg, J.N. Heller, P. Biloen, W.M.H. Sachtler, *J. Catal.*, **63**, 119 (1980).
25. J.J. Rooney, G. Webb, *J. Catal.*, **3**, 488 (1964); J.J. Rooney, *J. Mol. Catal.* **31**, 147 (1985); Patterson Rooney *Catalysis Today*, **12**, 113 (1992).
26. K. Kishi, M.W. Roberts, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, **71**, 1715 (1975); K. Kishi, M.W. Roberts, *Proc. Roy. Soc. Lond.*, **A352**, 289 (1976); D.W. Johnson, M.W. Roberts, *Surf. Sci.*, **87**, L255 (1979); G.A. Somorjai, P.R. Watson, *J. Catal.*, **74**, 282 (1982).
27. *Studies in Surface Sciences and Catalysis*, Ed. J.L.G. Fierro, Vol.57: *Spectroscopic Characterization of Heterogeneous Catalysis(en dos partes)*, Elsevier Sc. Publ. B.V. (1990).
28. C.M. Friend, *Scientific American*, Abril (1993).
29. M. Grunze, M. Golze, W. Hirschwald, H.-J. Freund, H. Pulm, U. Seip, M.C. Tsai, G. Ertl, J. Küppers, *Phys. Rev. Lett.*, **53**, 850 (1984).
30. D.W. Johnson, M.W. Roberts, *Surf. Sci.*, **87**, L255 (1979).
31. M. Bowker, D.A. King, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **75**, 2100 (1979).

32. S.S. Fu, G. Somorjai, *Surf. Sci.*, **262**, 68 (1992).
33. G.A. Somorjai *Catalysis Today*, **12**, 343 (1992).
34. G. Ertl, *Proc.R.A.Welch Conf on Heterog.Cat.*, **26**, 179 (1981).
35. G.A. Somorjai, D.G. Castner, UCB; and Black, Castiel, Wallis, UCI, *Phys.Rev.*, **B24**, 1616 (1981).
36. (a) T. Engel, G. Ertl, *Adv. Catal.*, **28**, 1 (1979); (b) M. Ehsasi, M. Matloch, O. Frank, J.H. Block, K. Christmann, F.S. Rys, W. Hirschwald *J. Chem. Phys.*, **91**, 4949 (1989); (c) T. Campbell, G. Ertl, H. Kuipers, J. Segner *J. Chem. Phys.*, **73**, 5862 (1980); (d) L.A. Fair, R.J. Madix *J. Chem. Phys.*, **73**, 3486 (1980); (e) M.A. Barteau, E.I. Ko, R.J. Madix *Surf. Sci.*, **104**, 161 (1981).
37. (a) P. Araya, W. Porod, R. Saut, E.E. Wolf, *Surf. Sci.*, **208**, L80 (1989); (b) H.P. Kaukonen, R.M. Nieminen, *J. Chem. Phys.*, **91**, 4380 (1989); (c) P.J. Berlowitz, C.H.F. Peden, D.W. Goodman, *J. Chem. Phys.*, **92**, 1213 (1988).
38. H.P. Bonzel, R. Ku, *Surf. Sci.*, **33**, 91 (1972); *J. Vac. Sci. Technol.*, **9**, 663 (1973) H.P. Bonzel, J.J. Burton, *Surf. Sci.*, **52**, 223 (1975); T. Engel, G. Ertl, *J. Chem. Phys.*, **69**, 1267 (1978); T. Engel, G. Ertl, *Adv. Catal.*, **28**, 1 (1979).
39. R.W. Joyner, *Catalysis Today*, **12**, 355 (1992).
40. G. Coulsdon, G.L. Haller Proc. NATO ASI, "Particles beams in heterogeneous catalysis", ed. R.A. Van Santen y H.H. Brongersma, pub. Plenum, N.Y.
41. ref 27 (parte A), p.A142: W.M. Huo, *J. Chem. Phys.*, **43**, 624 (1964).
42. L.E. Orgel, *Inorg. Chem.*, **1**, 25 (1962); C.J. Ballhausen, *Introduction to Ligand Field Theory*, Mc.Graw-Hill Book Co. Inc., New York, N.Y. (1962).
43. U. Gelii, E. Basiler, S. Svensson, T. Bergmark, K.J. Sieghahn, *Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **2**, 405 (1973); D. Turner, D. Baker, A.D. Baker, C.R. Brunkle, "Molecular Photoelectron Spectroscopy", Wiley-Interscience, N.Y. (1970).
44. S. S. Sung, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 578 (1985).
45. T. Hughbanks, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 1150 (1983).
46. (a) G. Blyholder, *J. Phys. Chem.*, **68**, 2772 (1964); (b) A. B. Anderson, *J. Chem. Phys.*, **64**, 4046; R.A. Van Santen, *Proc. Int. Cong. Catalysis, 8th* (1984); (c) A.B. Anderson, R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.*, **61**, 4545 (1974); (d) H. Kobayashi, S. Yoshiba, M. Yamaguchi, *Surf. Sci.*, **107**, 321 (1981); H. Kobayashi, M. Yamaguchi, S. Yoshiba, T. Yonezawa, *J. Mol. Catal.*, **22**, 205 (1983); (e) N.K. Ray, A.B. Anderson,

- Surf. Sci.*, **119**, 35 (1982); (f) P.S. Bagus, C.J. Nelin, C.W. Bauschlicher Jr, *Phys. Rev. B*, **28**, 5423 (1983).
47. G. Brodén, T.N. Rhodin, C. Brucker, R. Benbow, Z. Hurych, *Surf. Sci.*, **59**, 593 (1976).
 48. V. Ponoc, *Catalysis Today*, **12**, 227 (1992).
 49. T.T. Nguyen, N. Sheppard, *Advances in Infrared and Raman Spectroscopy*, Vol.5, R.E. Hester, R.H.J. Clark, Eds.; Heyden, London (1978).
 50. J.W. Lauher, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 5306, (1978); *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 2604, (1979).
 51. G. Ertl, *Relations between metal clusters and metal surfaces in Metal Clusters in Catalysis*, Ed. Gates y co. (1986).
 52. E.J. Baran *Catalysis Today*, **8**, 133 (1990).
 53. J.L.G. Fierro *Catalysis Today*, **8**, 153 (1990).
 54. G.J. Parravano, *J. Chem. Phys.*, **20**, 342 (1952); *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 1497 (1953).
 55. M. Iwamoto, Y. Yukihiko, N. Yamazoe, T. Seiyama, *The J. Phys. Chem.*, **82**, 2564 (1978).
 56. (a)J.L.G. Fierro, L.G. Tejuca, *J.Catal.*, **87**, 126 (1984); (b)J.L.G. Fierro, J.M.D. Tascón, L.G. Tejuca, *J.Catal.*, **89**, 209 (1984); (c)J.M.D. Tascón, J.L.G. Fierro, L.G. Tejuca, *J.Chem.Soc.Faraday Trans.1*, **81**, 2399, 2407 (1985); (d)M. Crespin, W.K. Hall, *J. Catal.* **69**, 359 (1981).
 57. T. Nakamura, G. Petzow, I. Gauckler, *J. Mater. Res. Bull.* **14**, 649 (1979).
 58. (a)J.M.D. Tascón, L.G. Tejuca, C.H. Rochester, *J. Catal.*, **95**, 558 (1985); (b)J.M.D. Tascón, L.G. Tejuca, *Reactive Kinetics Catalysis Letter*, **15**, 185 (1981).
 59. L.G. Tejuca, J.L.G. Fierro, J.M.D. Tascón, *Adv. in Catal.*, **36**, 237 (1989).
 60. J.L. Glez Fierro, L. Glez Tejuca, *J. Colloid and Interface Sc.*, **96**, 107 (1983).
 61. J.M.D. Tascón, J.L. Glez Fierro, L. Glez Tejuca *Z. Phys. Chem.(Weisbaden)*, **124**, 249 (1981).
 62. J.M.D. Tascón, L. Glez Tejuca, *Z. Phys. Chem.(Weisbaden)*, **121**, 63 (1980).
 63. J.M.D. Tascón, L.G. Tejuca, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, **77**, 591 (1981).

64. B. Viswanathan, S. George, *Indian J. Chem. Sec.A*, **22A**, 1026 (1983).
65. N. Yamazoe, Y. Teraoka, T. Seiyama, *Chem. Lett.* 1767 (1981); L.G. Tejuca, J.L.G. Fierro, *Termochim. Acta*, **147**, 361 (1989); J.L.G. Fierro, *Catalysis Today*, **8**, 153 (1990).
66. P.J. Gellings, H.J.M. Bouwmeester, *Catalysis Today*, **12**, 1 (1992).
67. L. Glez Tejuca, C.H. Rochester, J.L. Glez Fierro, J.M.D. Tascon, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, **80**, 1089 (1984).
68. J.M.D. Tascón, L.G. Tejuca, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, **77**, 591(1981).
69. R.J.H. Voorhoeve, J.P. Remeika, L.E. Trimble, *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, **272**, 3 (1976).
70. (a)K. Tabata, M. Misono, *Catalysis today*, **8**, 249 (1990); (b)T.Shimizu, *Chem.Lett.*, **1** (1980).
71. L.F. Mattheiss (a)*The Physical Review*, **181**, 987 (1969); (b) *Phys. Rev. B*, **2**, 3918 (1970); (c) *Phys. Rev. B*, **6**, 4718 (1972); (d)*Phys.Rev. B*, **6**, 4740 (1972).
72. (a) T. Wolfram, E.A. Kraut, W. Hall, *Phys. Rev. B*, **6**, 1499 (1972); (b) F.J. Morin, T. Wolfram, *Phys. Rev. Lett.*, **30**, 1214 (1973); (c) T.Wolfram, R. Hurst, F.J. Morin, *Phys. Rev. B*, **15**, 1151 (1977).
73. (a) T. Wolfram, *Phys. Rev. Lett.*, **29**, 1383 (1972); (b) T. Wolfram, F.J. Morin, *Phys. Rev. Lett.*, **30**, 1214 (1973); (c) T. Wolfram, F.J. Morin, *Appl. Phys.*, **8**, 125 (1975).
74. J.B. Goodenough, *Progress in Solid State Chemistry*, Vol.5, p.145, Ed. H. Reiss, Pergamon, Oxford (1971).
75. A.H. Khan, A.J. Leyendecker, *Phys. Rev.*, **135**, A1321 (1964).
76. T. Wolfram, E.A. Kraut, F.J. Morin, *Phys. Rev. B*, **7**, 1677 (1973).
77. R.B. Woodward, R. Hoffmann, *The Conservation of Orbital Symmetry* (Verlag-Chemie, Weinheim, Bergstrasse, Germany (1970).
78. F.D. Mango, *Adv. Catal. Rel. Subj.*, **20**, 291 (1969).
79. T. Wolfram, F.J. Morin, *Appl. Phys.*, **8**, 125 (1975).
80. T. Wolfram, R. Hurst, F.J. Morin, *Phys. Rev. B*, **15**, 1151 (1977).

81. I.N. Levine, Química Cuántica, Ed.AC, Madrid, España (1977); F.L. Pilar, *Elementary Quantum Chemistry*, cap. 8, Elementary Quantum Chemistry, ed. McGraw Hill, N.Y. (1968); A. Szabo, N.S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry; Introduction to Advanced Molecular Structure Theory*, McGraw Hill, N.Y. (1989).
82. L. Pauling, *The nature of the chemical bond*, Ithaca, Cornell University Press (1939); Coulson, *Valence*.
83. M. Born, J.R. Oppenheimer, *Ann. Physik*, **84**, 457 (1927).
84. F.M. Fernandez, E.A. Castro, *Teoría de Perturbaciones y Principio Variacional*, en *Química Teórica: Estructura, interacciones y reactividad*, cap.1, ed.S. Fraga, CSIC, Madrid (1987).
85. J.C. Slater, *Phys. Rev.*, **34**, 1293 (1929); **35**, 509 (1930).
86. L.A.G. Bernardo, T.L. Sordo, J.A. Sordo, *Funciones de base en Química Teórica: Estructura, Interacciones y Reactividad*, coord. S. Fraga, CSIC, Madrid (1987).
87. F. Hund, *Z. Physik*, **31**, 759 (1928); R.S. Mulliken, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **29**, 1 (1978); *Phys. Rev.*, **32**, 186 (1928); **32**, 761 (1928); **41**, 49 (1932).
88. J.C. Slater, *Phys. Rev.*, **36**, 57 (1930).
89. C.C.J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.*, **23**, 69 (1951); L.A. Montero, *Hartree Fock Approach to Polyatomic Systems en International School of Theoretical Chemistry in Pinar del Rio*, July 6th. to 17th. (1992).
90. R. Hoffmann, W.N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.*, **36**, 2179, 3489 (1962); **37**, 2872 (1962); J.P. Lowe, *Quantum Chemistry*, Academic Press, INC, N.Y. (1978).
91. E. Hückel, *Zeitschr. f. Physik* **70**, 204 (1931).
92. A. Streitwieser Jr., *Molecular Orbital Theory for Organic Chemists*, Wiley, N.Y. (1961).
93. J.A. Pople, G.A. Segal, *J. Chem. Phys.*, **43**, S136 (1965).
94. R. Rein, N. Fukuda, H. Win, G.A. Clarke, F.E. Harris, *J. Chem. Phys.* **47**, 2026 (1967).
95. R.S. Mulliken, *J. Chem. Phys.*, **23**, 1833, 1841, 2338, 2343 (1955).
96. R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.*, **39**, 1397, 2745 (1963); **40**, 2474 (1964).
97. A.B. Anderson, *The J. Chem. Phys.*, **62**, 1187 (1975).

98. R. Hoffmann, *Solids and Surfaces: A Chemist's View of Bonding in Extended Structures*; VCH Publishers Inc., N.Y. (1988).
99. A.R. West, *Basic Solid State Chemistry*, John Wiley and sons, N.Y. (1984); W.A. Harrison, *Solid State Theory*, McGrawHill, Inc (1970); Kittel,
100. J.M. André, *J. Chem. Phys.*, **50**, 1536 (1969).
101. M-H. Whangbo, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**: 6093 (1978).
102. W. van Doorn, J. Koutecký, *Int. J. Quantum Chem.*, **12**, Suppl.2, 13 (1977); R. Hungbinks, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 3528 (1983); S.D. Wijesekera, R. Hoffmann, *Organometal.*, **3**, 949 (1984); M. Kertesz, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 3453 (1984).
103. J.W. Lauher, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**: 5306; (1978); *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 2604, (1979).
104. E.L. Muetterties, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **84**, 959 (1975); E.L. Muetterties, **85**, 451 (1976); E.L. Muetterties, T.N. Rhodin, E. Band, C.F. Brucker, W.R. Pretzer, **79**, 91 (1979).
105. M. Moscovits, *Acc. Chem. Res.*, **12**, 229 (1979).
106. T.A. Albright, J.K. Burdett, M.-H. Whangbo, *Orbital Interactions in Chemistry*, John Wiley & Sons, Inc., N.Y. (1985).
107. A. Imamura, *Mol. Phys.*, **15**, 225 (1968); L. Libit, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 1370 (1974); M.-H. Whangbo, H.B. Schlegel, S. Wolfe, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 1296 (1977).
108. F.A. Cotton, G. Wilkinson, *Basic Inorganic Chemistry*, John Wiley, N.Y. (1976).
109. S.C. Avanzino, H.W. Chen, C.J. Donohue, W.L. Jolly, *Inorg. Chem.*, **19**, 2201 (1980).
110. K. Fukui, T. Yonezawa, H. Shingu, *J. Chem. Phys.*, **20**, 722 (1952).
111. R.S. Mulliken, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 811 (1952).
112. L. Salem, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 543, 553 (1968); A. Devaquet, L. Salem, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 3743 (1969).
113. R.G. Pearson, *Symmetry Rules for Chemical Reactions*, J. Wiley & Sons, N.Y. (1976).
114. G. Klopman, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 223 (1968).

115. K. Fukui, S. Inagaki, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 4445 (1975).
116. K. Fukui, *Science*, **218**, 747 (1982).
117. K. Tanaka, T. Yamabe, K. Fukui, *Chem. Phys. Lett.*, **48**, 141 (1977).
118. J.B. Danes, J.R. Schrieffer, *Int. J. Quantum Chem.*, **10S**, 287 (1976).
119. J.W. Gadzuk, *Surf. Sci.*, **43**, 44 (1974); C.M. Varma, A.J. Wilson, *Phys. Rev. B.*, **22**, 3795 (1980); A.J. Wilson, C.M. Varma, *Phys. Rev. B.*, **22**, 3805 (1980); T.B. Grimley, *J. Vac. Sci. Technol.*, **8**, 31 (1971); R.A. Van Santen, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **83**, 1915 (1987); J.P. La Femina, J.P. Lowe, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 2527 (1986); M. Fujimoto, *Acc. Chem. Res.*, **20**, 448 (1987); *J. Phys. Chem.*, **41**, 3555 (1987); L. Salem, C. Leforestier, *Surf. Sci.*, **82**, 390 (1979); L. Salem, *J. Phys. Chem.*, **89**, 5576 (1985).
120. Dr. Rafael Baquero, Comunicación privada.