

00582

8

**UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTONOMA DE MEXICO**



**FACULTAD DE QUIMICA
DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO**

**ESTUDIO TEORICO SOBRE LA INTERACCION DE
MOLECULAS DIATOMICAS CON SISTEMAS MODELO
QUE CONTIENEN ATOMOS DE TRANSICION.**

700309

T E S I S

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIAS QUIMICAS**

P R E S E N T A

FERNANDO COLMENARES LANDIN



MEXICO, D. F.

2001



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 esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

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

Jurado asignado:

Presidente	Dr. Manuel Fernando Rubio Arroyo
Primer vocal	Dr. Vladimir Tchijov Tchijova
Segundo vocal	Dr. Marcelo Galván Espinoza
Tercer vocal	Dr. Emilio Orgaz Baqué
Secretario	Dr. Carlos Amador Bedolla
Primer suplente	Dr. Germund Höjer Franzen
Segundo suplente	Dr. Gabriel E. Cuevas González-Bravo

Sitio donde se desarrolló el tema:

Departamento de Física y Química Teórica.

División de Estudios de Posgrado.

Facultad de Química, UNAM.

Asesor	Dr. Octavio Novaro Peñalosa
Sustentante	M. en C. Fernando Colmenares Landín

A mis padres y a toda mi familia.

A mis amigas y amigos.

AGRADECIMIENTOS

Deseo agradecer al Dr. Octavio Novaro el haber dirigido este proyecto doctoral, su apoyo y su amistad.

Asimismo, agradezco al Dr. Juan Antonio Montaraz y a la Dra. Suemi Rodríguez el apoyo y las facilidades que me brindaron para que pudiera concluir las investigaciones asociadas con este proyecto, durante mi estancia sabática en la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán. Extiendo este agradecimiento a todo el personal del Centro de Investigaciones Teóricas, por su hospitalidad y amistad.

Agradezco también a todos los amigos y amigas de la Facultad de Química el apoyo que siempre me han brindado.

RESUMEN

El presente trabajo pertenece a la línea de investigación que contempla la modelación teórica de la interacción de moléculas diatómicas con sistemas que contienen átomos de transición. Para la realización del mismo, se llevaron a cabo cálculos químico-cuánticos tipo Hartree-Fock (potenciales efectivos) con inclusión de la correlación electrónica tanto a nivel variacional como perturbativo, mediante el uso del paquete de cómputo para el cálculo de propiedades moleculares PSHF-CIPSI.

Se analiza la estabilidad y las características más importantes de los nueve estados de menor energía de la molécula CuRu y los correspondientes ocho estados de menor energía de la molécula CuRuH₂ que pertenecen a la simetría C_{2v} y que están asociados con la aproximación lateral de la molécula de hidrógeno hacia el átomo de rutenio. El efecto de la interacción entre los centros metálicos sobre la capacidad del átomo de rutenio hacia la captura y disociación de la molécula de hidrógeno se analiza mediante un estudio comparativo entre los resultados obtenidos para la estabilidad y los parámetros geométricos asociados con los estados de menor energía de la molécula de CuRuH₂ y los resultados previamente publicados para las interacciones más simples Ru + H₂ y Ru⁺ + H₂. Para todos los canales de reacción investigados para la interacción CuRu + H₂, la presencia del cobre disminuye la capacidad del rutenio hacia la captura y disociación de la molécula de hidrógeno.

En un segundo apartado, se presentan los resultados obtenidos para la interacción

$Zn + N_2$. Con base en las superficies de potencial correspondientes a los estados asociados con los modos de coordinación lineal y lateral del sistema ZnN_2 que se correlacionan con el estado basal, $Zn(^1S_0) + N_2$, y los dos primeros estados excitados, $Zn(^3P_1) + N_2$ y $Zn(^1P_1) + N_2$, de los fragmentos libres, se discuten los aspectos más importantes de la interacción metal-ligante y se analiza, dentro del marco del modelo de Landau-Zener, el proceso de emisión no radiativa detectado en condiciones de aislamiento matricial para el estado $Zn(^1P_1)$ en presencia de nitrógeno.

ABSTRACT

In this work, aspects involving the interaction among small diatomic molecules with transition metal containing systems have been theoretically modeled. All the results concerning the particular systems investigated were obtained from Hartree-Fock type calculations (effective potentials) with additional inclusion of the electronic correlation effects through variational and perturbational schemes, using the PSHF-CIPSI sequence of programs.

Firstly, it is analyzed the stability and the main features associated with the nine low-lying electronic states of the CuRu molecule and the eight-low lying states of the CuRuH₂ molecule belonging to the C_{2v} symmetry group which evolve from the H₂ side-on interaction with the ruthenium atom. The effect of the copper atom on the ability of the ruthenium atom toward the capture and dissociation of the H₂ molecule is analyzed through comparison with the results previously reported for the simpler systems RuH₂ and RuH₂⁺. For all the reaction channels investigated here, the copper atom depresses the ability of ruthenium to dissociate the H₂ molecule.

In a second part, the main features concerning the Zn + N₂ interaction are analyzed as evolving from the potential energy surfaces belonging to both, the linear and bent electronic states of the ZnN₂ system which correlate with the ground state, Zn(¹S₀) + N₂, and the first two excited states, Zn(³P₁) + N₂ y Zn(¹P₁) + N₂, of the free fragments. In the aim for explaining the quenching of the excited ¹P₁ state of atomic zinc by molecular

nitrogen, as observed from matrix-isolation spectroscopy studies, the efficiency of electronic to vibrational energy transfer as well as the spin-orbit coupling among the different states were estimated in the framework of the Landau-Zener theory.

INDICE

Introducción	i-vii
Capítulo 1	
Aspectos Teóricos	
1.1 La ecuación de Schroedinger independiente del tiempo y la aproximación de Born-Oppenheimer	1
1.2 La aproximación de Hartree-Fock	4
1.3 Potenciales efectivos	11
1.4 Inclusión de la correlación electrónica	16
1.5 El modelo de Landau-Zener	19
Capítulo 2	
Método de Cálculo	27
Capítulo 3	
Estudio de la interacción de H ₂ con el sistema bimetalico CuRu.	
3.1 Antecedentes	30
3.2 Discusión de Resultados	
3.2.1 Interacción Cu + Ru	35
3.2.2 Interacción CuRu + H ₂	37
3.3 Conclusiones	48

Capítulo 4

Estudio de la interacción $Zn + N_2$.

4.1	Antecedentes	49
4.2	Discusión de Resultados	
4.2.1	Interacción metal-ligante	51
4.2.2	Aplicación del modelo de Landau-Zener	58
4.3	Conclusiones	61

Capítulo 5

Logros y perspectivas	62
-----------------------------	----

Apéndice A. Parámetros utilizados para la aplicación del modelo de Landau-Zener	66
--	----

Referencias	70
-------------------	----

INTRODUCCION

El estudio de la interacción de pequeñas moléculas diatómicas con sistemas que contienen átomos de transición ha sido el objeto de una cantidad importante de investigaciones teóricas. En particular, se ha abordado el estudio de modelos de reacción en los que se considera la interacción de moléculas como el H_2 o N_2 con un sólo átomo de transición (1-22).

A pesar de la aparente simplicidad que puede representar desde el punto de vista químico el estudio de la interacción de pequeñas moléculas con átomos de transición, el tratamiento metodológico asociado con el análisis de este tipo de sistemas es en general complicado. Esto es debido fundamentalmente a la cercanía energética que existe entre los diferentes estados electrónicos de los átomos pertenecientes a las series de transición y al hecho de que la descripción cuantitativa de este tipo de sistemas implica incluir en la medida de lo posible los efectos debidos a la correlación electrónica (23).

No obstante lo anterior, cabe mencionar que el estudio de estos sistemas ha permitido en algunos casos analizar aspectos relativos a los factores que determinan la interacción metal-ligante, la estabilidad de los estados de menor energía, así como los canales de reacción que favorecen la captura y/o disociación de las moléculas diatómicas por el átomo de transición, mediante la aplicación de esquemas metodológicos que difícilmente pueden ser utilizados en modelos moleculares que contienen un mayor número de átomos, debido a las limitaciones computacionales que surgen conforme se

incrementan las dimensiones del sistema.

Es interesante notar que en general es diferente el esquema metodológico que se ha seguido para la descripción de los tipos de interacciones mencionados, $M + H_2$ y $M + N_2$. Por una parte, las investigaciones sobre el sistema modelo $M + H_2$ se han orientado a la obtención de las superficies de energía potencial correspondientes a los estados asociados con los modos de coordinación lineal (end-on) y lateral (side-on) que se correlacionan con el estado basal y los primeros estados excitados de los fragmentos libres. La determinación de los estados responsables de la captura y en su caso la disociación de la molécula de hidrógeno ha sido uno de los aspectos de mayor interés considerados en algunas de estas investigaciones (1-13). Asimismo, el análisis de las superficies de potencial ha permitido conocer aspectos relacionados con la estabilidad de los complejos del tipo MH_2 , así como la determinación de los canales de reacción atractivos.

Por otra parte, en lo que respecta a la interacción $M + N_2$ el tratamiento metodológico se ha enfocado en general a la determinación de los estados de menor energía del sistema MN_2 mediante la aplicación directa de esquemas de optimización de geometría en los que se ha intentado incluir de manera importante los efectos debidos a la correlación electrónica (17-22).

El presente trabajo está inmerso dentro de esta línea de investigación y consiste de un estudio teórico sobre las interacciones $CuRu + H_2$ y $Zn + N_2$. El objetivo general que se ha planteado para esta investigación es el de analizar el efecto del entorno químico sobre el comportamiento de un átomo de transición hacia determinados procesos

químicos o físicos, en términos del comportamiento previamente determinado, en cada caso, para sistemas asociados con las interacciones mencionadas: la modelación teórica de las reacciones $\text{Ru} + \text{H}_2$ (5-7) y $\text{Ru}^+ + \text{H}_2$ (8) para el caso del sistema $\text{CuRu} + \text{H}_2$ y, por otra parte, el comportamiento espectroscópico en las regiones del visible y del ultravioleta observado para el zinc atómico en fase gaseosa (61) y en matrices sólidas de gases nobles (62), para la interacción $\text{Zn} + \text{N}_2$. A continuación se exponen los intereses particulares que han motivado la elección de estos sistemas.

Previamente, se ha realizado un estudio sobre la interacción $\text{Ru} + \text{H}_2$ (5-7). De acuerdo con los resultados obtenidos del mismo, existe una disociación significativa de la molécula de hidrógeno asociada con los estados triplete que se correlacionan adiabáticamente con el primer estado excitado de los fragmentos libres $\text{Ru}(^3\text{F};\text{d}^7\text{s}^1) + \text{H}_2$ del centro metálico. De manera muy importante, cabe mencionar que las superficies de potencial pertenecientes a estos estados se caracterizan por la presencia de mínimos energéticos localizados en regiones planas dentro de amplios intervalos del ángulo H-Ru-H, con energías menores a la energía de los fragmentos libres en su estado basal $\text{Ru}(^5\text{F};\text{d}^7\text{s}^1) + \text{H}_2$, y que la configuración dominante a la función de onda de estos estados en la región de estos mínimos es de tipo d^8 . De acuerdo con la discusión que se presenta en las referencias 5 y 6, la configuración tipo d-máxima, es decir, todos los electrones de valencia ocupando la capa d del centro metálico, que se determina para estos estados en la región de los mínimos, se puede explicar en términos de la existencia de cruces evitados por simetría entre las curvas que se correlacionan con el primer triplete excitado

$\text{Ru}(^3\text{F};\text{d}^7\text{s}^1) + \text{H}_2$ y las curvas que provienen del segundo estado excitado de los fragmentos libres $\text{Ru}(^3\text{F};\text{d}^8) + \text{H}_2$.

Es importante señalar que el comportamiento encontrado para los canales atractivos de la interacción $\text{Ru} + \text{H}_2$ también se observa para los estados atractivos asociados con la interacción de hidrógeno molecular con otros átomos pertenecientes a la parte media y final de las diferentes series de transición (2,3) e incluso con cationes de algunos de estos elementos (8). De manera general, se encuentra que en la medida en que en el átomo metálico los estados con configuración tipo d-máxima son energéticamente accesibles, es decir, tienen energías cercanas a la correspondiente al estado basal, se favorece la existencia de canales atractivos que en sus mínimos energéticos poseen este tipo de configuración dominante y que pueden presentar un potencial importante hacia la captura y disociación de la molécula de hidrógeno (5,6). De hecho, como se discute en la referencia 5, para la interacción de H_2 con átomos de la parte final de la primera serie de transición, la mayor separación energética entre los estados electrónicos que presentan una ocupación tipo d-máxima y el estado basal, en relación al valor de esta diferencia para los correspondientes elementos de la segunda serie de transición, pudiera explicar la menor estabilidad de los complejos MH_2 que forman estos átomos con la molécula de hidrógeno, así como también la menor disociación de la molécula del hidrógeno asociada con los mismos (9-10).

Es interesante mencionar que en virtud de la posición energética relativa que guardan los estados con este tipo de configuración d-máxima, en general por encima de

los estados que poseen configuración tipo $d^{n-1}s^1$ y $d^{n-2}s^2$, no es fácil determinar el papel que pueden jugar los mismos en procesos como la disociación de la molécula de hidrógeno (23). En particular, por ejemplo, con base en el análisis de población asociado a los estados de menor energía de la molécula RuH_2 , Balasubramanian et al. (7) sugieren que las regiones de los mínimos energéticos asociadas con estos estados se encuentran descritas por una mezcla no despreciable de las configuraciones tipo d^7s^1 y d^6s^2 . Sin embargo, como ya se mencionó anteriormente, el análisis de las superficies de potencial y la consideración explícita de los cruces evitados por simetría entre las superficies asociadas con los estados de los fragmentos libres $\text{Ru}(^3\text{F};d^7s^1) + \text{H}_2$ y $\text{Ru}(^3\text{F};d^8) + \text{H}_2$, permite concluir que la participación de estados con configuraciones dominantes tipo d^8 en los mínimos energéticos es importante en la captura y disociación de la molécula de hidrógeno por rutenio (5,6).

Desafortunadamente, en la medida que se incrementa el número de átomos que constituyen el sistema, la obtención de las superficies de potencial y el consiguiente análisis de la interacción entre diferentes estados electrónicos a través de la determinación de los posibles cruces evitados por simetría se convierte en una tarea muy difícil de realizar desde el punto de vista computacional. En este sentido, uno de los objetivos del presente trabajo consiste en analizar la posible aplicación de los resultados obtenidos para este tipo de interacciones simples, como pueden ser aquéllos mencionados para la interacción de la molécula de hidrógeno con un sólo átomo de transición, como una guía para abordar el estudio de sistemas más complicados

En particular, en este trabajo se estudió la interacción $\text{CuRu} + \text{H}_2$ mediante un enfoque comparativo en el que se consideran los resultados previamente informados para las interacciones más simples $\text{Ru} + \text{H}_2$ (5-7) y $\text{Ru}^+ + \text{H}_2$ (8). Este estudio se llevó a cabo con el objetivo de analizar el efecto del átomo de cobre sobre el potencial que presenta el rutenio hacia la captura y disociación de la molécula de hidrógeno. En este sentido, se describe el efecto del entorno químico, i.e. la presencia de otros átomos aparte de los que participan directamente en la interacción $\text{Ru} + \text{H}_2$, a partir de la consideración de los resultados previamente obtenidos para las interacciones más simples $\text{Ru} + \text{H}_2$ y $\text{Ru}^+ + \text{H}_2$. La elección de esta interacción $\text{CuRu} + \text{H}_2$ se realizó con base en la importancia que tienen los agregados de CuRu como sistemas modelo en diferentes procesos químicos dentro del campo de la catálisis (47-51). Es suficiente mencionar en esta introducción, que se ha encontrado experimentalmente que el cobre afecta los patrones de selectividad característicos del rutenio en diferentes procesos catalíticos, así como la quimisorción misma del hidrógeno molecular sobre superficies de este metal.

Como se ha mencionado anteriormente, en este trabajo también se presentan los resultados obtenidos para la modelación teórica de la interacción $\text{Zn} + \text{N}_2$. Al igual que para la interacción $\text{CuRu} + \text{H}_2$ arriba mencionada, en este estudio también se han determinado los estados más estables asociados con los modos de coordinación lineal y lateral y se ha analizado el debilitamiento del enlace en la molécula diatómica como consecuencia de la interacción metal-ligante. No obstante, esta investigación se ha orientado fundamentalmente al análisis del proceso no radiativo observado

experimentalmente para el estado $Zn(^1P_1)$ en matrices de nitrógeno (14). La metodología seguida para la descripción de este sistema es la misma que la utilizada para el estudio de la interacción de hidrógeno molecular con el dímero metálico CuRu. Así, se calcularon las superficies de energía potencial correspondientes a los estados pertenecientes a los modos de coordinación lineal y lateral que se correlacionan con el estado basal y los dos primeros estados excitados de los fragmentos libres. En una segunda etapa se analizó, dentro del marco de la teoría de Landau-Zener, el efecto del nitrógeno molecular en el comportamiento espectroscópico del zinc. Esta parte de la investigación consistió fundamentalmente en la estimación de la eficiencia de la transferencia de energía electrónica-vibracional y la posible relevancia del acoplamiento espín-órbita entre los diferentes estados considerados.

Previo a la presentación de los resultados correspondientes a las interacciones mencionadas, se presentan algunos aspectos relacionados con la teoría y las aproximaciones utilizadas, así como con la metodología que se ha seguido para la realización de estos estudios.

Se hace notar que los resultados correspondientes a las interacciones que se han estudiado se expresan en las unidades de energía en las que fueron originalmente publicados (13,14): para la interacciones Cu + Ru y CuRu + H₂ se emplean kcal/mol, mientras que para la interacción Zn + N₂ se utilizan unidades atómicas. Asimismo, con el objetivo de facilitar la presentación, los resultados y las conclusiones que se han obtenido para cada una de estas investigaciones se discuten por separado.

CAPITULO 1

1.1 LA ECUACION DE SCHROEDINGER INDEPENDIENTE DEL TIEMPO Y LA APROXIMACION DE BORN-OPPENHEIMER¹.

De acuerdo con la mecánica cuántica, toda la información que se puede conocer sobre un sistema determinado está contenida en la función de onda asociada a dicho sistema. Esta función, $\Psi(r, t)$ que depende de las coordenadas de todas las partículas que constituyen el sistema y del tiempo, satisface la ecuación de Schroedinger dependiente del tiempo:

$$\hat{H}\Psi(r,t) = -\left(\frac{\hbar}{i}\right)^2 \frac{\partial^2 \Psi(r,t)}{\partial t^2}$$

Si el operador Hamiltoniano en esta ecuación no depende explícitamente del tiempo, la función de onda se puede expresar como el producto de una función que depende únicamente de las coordenadas espaciales y una función del tiempo:

$$\Psi(r,t) = \psi(r) \phi(t)$$

de tal forma que la parte espacial $\psi(r)$ satisface la ecuación de Schroedinger independiente del tiempo:

$$\hat{H} \psi_i = E_i \psi_i$$

En esta última ecuación, E_i y ψ_i representan, respectivamente, la energía y la función de onda asociadas con el i -ésimo estado estacionario del sistema, el cual se caracteriza por tener una función de densidad de probabilidad que no cambia con el tiempo.

Para el caso particular de sistemas moleculares, el operador Hamiltoniano no relativista se puede escribir como:

$$\hat{H} = - \sum_{s=1}^N \frac{1}{2M_s} \nabla_s^2 - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \sum_{s=1}^N \sum_{i=1}^n Z_s r_{is}^{-1} + \sum_{i < j} r_{ij}^{-1} + \sum_{s < t} Z_s Z_t R_{st}^{-1}$$

donde los dos primeros términos corresponden a los operadores de energía cinética de los núcleos y electrones, respectivamente, mientras que los términos restantes están asociados con las contribuciones al operador de energía potencial que surgen de las interacciones núcleo-electrón, electrón-electrón y núcleo-núcleo.

Si se considera que en una molécula los electrones se mueven con una velocidad mucho mayor que la correspondiente a los núcleos presentes, la función de onda del sistema ψ puede ser expresada, mediante la aproximación de Born-Oppenheimer, como el producto de una función χ_n que depende solamente de las coordenadas nucleares y una función ψ_{el} , que corresponde a la descripción del movimiento electrónico. De acuerdo

¹ La presentación contenida en las secciones 1.1 y 1.2 está basada en las referencias 24-30

con esta aproximación, el operador Hamiltoniano asociado con la parte electrónica se escribe como:

$$\hat{H}_{el} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \sum_{s=1}^N \sum_{i=1}^n Z_s r_{is}^{-1} + \sum_{i < j}^n r_{ij}^{-1} + \sum_{s < t}^N Z_s Z_t R_{st}^{-1}$$

y la ecuación resultante es:

$$\hat{H}_{el} \Psi_{el} = E_{el} \Psi_{el}$$

que debe ser resuelta para cada posición de los núcleos fijos, es decir, Ψ_{el} depende paraméricamente de las coordenadas nucleares.

Por otra parte, la función nuclear χ_{nuc} , que describe el movimiento vibracional, rotacional y traslacional de los núcleos, es solución de la ecuación:

$$\hat{H} \Psi = \hat{H} \Psi_{el}(\vec{r}; \vec{R}) \chi_{nuc}(\vec{R}) = \left(-\sum_{s=1}^N \frac{1}{2M_s} \nabla_s^2 + \hat{H}_{el} \right) \Psi_{el}(\vec{r}; \vec{R}) \chi_{nuc}(\vec{R}) =$$

$$\left(-\sum_{s=1}^N \frac{1}{2M_s} \nabla_s^2 + E_{el} \right) \Psi_{el}(\vec{r}; \vec{R}) \chi_{nuc}(\vec{R}) = E \Psi_{el}(\vec{r}, \vec{R}) \chi_{nuc}(\vec{R}) = E \Psi$$

en la cual la energía electrónica, E_{el} , genera un potencial para cada arreglo de las coordenadas nucleares.

1.2 LA APROXIMACION DE HARTREE-FOCK

De acuerdo con esta aproximación, la función de onda ψ_0 que corresponde al estado basal de una molécula descrita por el Hamiltoniano electrónico se expresa como un producto antisimetrizado de funciones monoeléctricas χ_i (espín-orbitales), que consisten de una parte espacial (orbital molecular) y de una función de espín.

$$\Psi = \sum_{P=1}^{n!} (-1)^{\lambda_P} \hat{P}[\chi_1(x_1)\chi_2(x_2)\dots\chi_n(x_n)]$$

donde λ_P es la paridad del operador P .

Por aplicación del principio variacional, la mejor aproximación a la función de onda ψ_0 está dada por el conjunto de espín-orbitales ortonormales $\{\chi_i\}$ que minimizan la energía electrónica

$$E_0 = \frac{\langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle}{\langle \Psi_0 | \Psi_0 \rangle}$$

bajo la condición de ortonormalidad:

$$\langle \chi_a | \chi_b \rangle = \delta_{ab}$$

Los espín-orbitales que satisfacen esta condición se obtienen a partir de la ecuación integro-diferencial

$$h(1) \chi_a(1) + \sum_{b \neq a} [dx_2 \chi_b^2(2) r_{12}^{-1} \chi_a(1) - \sum_{b \neq a} [dx_2 \chi_b^*(2) \chi_a(2) r_{12}^{-1} \chi_b(1) = \varepsilon_a \chi_a(1)$$

donde $h(1)$ contiene la información sobre la energía cinética del electrón cuyas coordenadas espaciales y de espín se denotan por 1, así como la energía potencial de atracción entre este electrón y los núcleos presentes en la molécula:

$$h(1) = -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{1A}}$$

Dentro de esta aproximación, ε_a es la energía que corresponde al espín-orbital χ_a

La ecuación integro-diferencial se puede escribir como

$$\left[h(1) + \sum_{b \neq a} \hat{J}_b(1) - \sum_{b \neq a} \hat{K}_b(1) \right] \chi_a(1) = \varepsilon_a \chi_a(1)$$

donde $J_b(1)$ es el operador de Coulomb y representa el potencial local promedio en x_1 debido al espín-orbital χ_b ocupado:

$$\hat{J}_b(1) \chi_a(1) = \left[\int dx_2 \chi_b^*(2) r_{12}^{-1} \chi_b(2) \right] \chi_a(1)$$

mientras que $K_b(1)$ es el operador de intercambio que se define de acuerdo a su efecto sobre χ_a como:

$$\hat{K}_b(1) \chi_a(1) = \left[\int dx_2 \chi_b^*(2) r_{12}^{-1} \chi_a(2) \right] \chi_b(1)$$

Los términos que aparecen debido a la acción del operador de intercambio sobre los espín-orbitales, provienen del hecho de que la función de onda es antisimétrica y no

tienen equivalente físico desde el punto de vista clásico. De las últimas dos ecuaciones se desprende que

$$\hat{J}_a(1) - \hat{K}_a(1) = \hat{0}$$

por lo que la ecuación original se puede escribir como:

$$\left[h(1) + \sum_b \left(\hat{J}_b(1) - \hat{K}_b(1) \right) \right] \chi_a(1) = \varepsilon_a \chi_a(1)$$

donde el término entre paréntesis cuadrados define lo que se conoce como el operador de Fock. Si este operador se denota por \hat{f} las ecuaciones de Hartree-Fock se pueden expresar como:

$$\hat{f}|\chi_a\rangle = \varepsilon_a|\chi_a\rangle$$

Es importante resaltar que el operador de Fock depende de los espín-orbitales que se desean determinar; por esta razón, las ecuaciones de Hartree-Fock son no lineales y deben ser resueltas en forma iterativa, lo que constituye la esencia del método SCF-Hartree-Fock para cálculos atómicos y moleculares.

El determinante de Slater formado a partir de los N espín-orbitales de menor energía obtenidos a través de este procedimiento es la mejor aproximación a la función de onda variacional de un solo determinante para el estado basal de la molécula. Hay que

tener presente que esta función se puede mejorar a través de la consideración de la correlación electrónica. De hecho, la energía de correlación se define como:

$$E_{corr} = E - E_{SCF}$$

donde E representa la energía exacta y E_{SCF} es la energía en límite Hartree-Fock, es decir, el valor al que tiende la energía conforme se aumenta el número de orbitales atómicos que se utilizan para expresar los orbitales moleculares. En este sentido se dice que una función de onda Hartree-Fock no incluye a la correlación electrónica

La siguiente etapa dentro de este procedimiento consiste en determinar los coeficientes de expansión $\{c_{vi}\}$ que provienen de expresar los orbitales moleculares como combinaciones lineales de orbitales atómicos. Si en las ecuaciones de Hartree-Fock se escribe cada espín-orbital χ_i como el producto de una parte espacial ψ_i (orbital molecular) y una función de espín α o β se obtiene, después de integrar sobre las coordenadas de espín:

$$\hat{f}(1)\psi_i = \varepsilon_i \psi_i$$

donde al expresar cada orbital molecular como una combinación lineal de orbitales atómicos $\{\Phi_i\}$ se obtiene la expresión:

$$\sum_i c_{vi} \hat{f}(1)\phi_{vi}(1) = \varepsilon_i \sum_i c_{vi} \phi_{vi}(1)$$

Asimismo, al multiplicar por ϕ_{μ}^* y posteriormente integrar se obtienen las ecuaciones:

$$\sum_{\nu} c_{\nu} \int dr_i \phi_{\mu}^*(1) \hat{f}(1) \phi_{\nu}(1) = \varepsilon_i \sum_{\nu} c_{\nu} \int dr_i \phi_{\mu}^*(1) \phi_{\nu}(1) \quad i = 1, 2, \dots, N$$

La integral del lado derecho de la ecuación define al elemento $S_{\mu\nu}$ de la matriz de sobreposición o traslape S , mientras que la integral del lado izquierdo corresponde con el elemento $F_{\mu\nu}$ de la matriz de Fock F . Si se expresan los coeficientes $\{c_{\nu}\}$ y los valores propios $\{\varepsilon_i\}$ como matrices, se obtiene la forma matricial de las ecuaciones de Roothaan

$$FC = SC\varepsilon$$

Con base en los coeficientes $\{c_{\nu}\}$ se puede definir también la matriz de densidad

$$P = \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu}$$

donde

$$P_{\mu\nu} = 2 \sum_i^{N/2} c_{\mu} c_{\nu}^*$$

La teoría expuesta corresponde a la aproximación Hartree-Fock restringido (Restricted Hartree-Fock), dentro de la cual, para una molécula de N electrones se ocupan los $N/2$ orbitales de menor energía, con un electrón para cada función de espín; es decir, cada parte espacial (orbital molecular) obtenida a través de esta aproximación está asociada con las dos funciones de espín α y β

$$\chi_i(x) = \begin{cases} \psi_i \alpha \\ \psi_i \beta \end{cases}$$

En sistemas de capas abiertas, es decir, aquellos que tienen electrones no apareados, una mejor aproximación la constituye el esquema Hartree-Fock no restringido (Unrestricted Hartree-Fock); en este caso, simplemente se permite que puedan ser diferentes los orbitales moleculares asociados con las funciones de espín α y β . Así,

$$\psi_{UHF}^{\alpha} \neq \psi_{LHF}^{\beta}$$

Con respecto al esquema HF restringido, se tiene entonces un conjunto doble de ecuaciones, cada uno asociado con una función de espín.

$$F^{\alpha} C^{\alpha} = S C^{\alpha} E^{\alpha}$$

$$F^{\beta} C^{\beta} = S C^{\beta} E^{\beta}$$

Como ya se mencionó anteriormente, en las ecuaciones de Hartree-Fock:

$$\hat{f}(1)\psi_i = \varepsilon_i \psi_i$$

el operador de Fock depende de las funciones ψ_i que se desean determinar, es decir, las ecuaciones de Hartree-Fock constituyen un conjunto de ecuaciones no lineales que deben ser resueltas iterativamente. En la práctica esto se hace a través de la aproximación conocida como método de campo autoconsistente (self-consistent field, SCF). Descrito brevemente, este método consiste en proponer un conjunto de coeficientes $\{c_{vi}\}$, que determinan una entrada inicial de orbitales moleculares, a partir de los cuales se genera un

potencial promedio que permite obtener un conjunto mejorado de coeficientes matriciales $\{c_{vi}\}$, que puede ser utilizado a la vez para generar un nuevo potencial promedio. Este procedimiento se repite iterativamente hasta que se satisfacen ciertos criterios de convergencia, como puede ser que los cambios en la energía y/o en la densidad de carga para dos iteraciones subsecuentes estén por debajo de un valor umbral previamente establecido.

1.3 POTENCIALES EFECTIVOS

Los esquemas de potenciales efectivos que se han desarrollado han tenido como fundamento que sólo los electrones de las capas más externas (electrones de valencia) de los átomos y moléculas participan en las interacciones de tipo químico (31-41,54,56). Lo que se pretende al introducir este tipo de aproximación es disminuir el tiempo de cálculo, al eliminar el tratamiento explícito de los electrones de las capas internas (electrones de core), sustituyendo el efecto de los mismos sobre los orbitales de valencia mediante un potencial efectivo. Este tipo de aproximación resulta particularmente útil cuando se consideran sistemas que contienen átomos pesados.

El concepto de potencial efectivo descansa en la aproximación de "core congelado", la cual consiste en describir a los electrones de las capas internas de los diferentes átomos que participan en una interacción química, a través de las funciones monoeléctricas que tienen asociados para estados fijos de los átomos aislados. Mediante esta aproximación se puede determinar autoconsistentemente los orbitales de valencia sin considerar aquellos orbitales asociados con los electrones de capas internas, pero no se evita la realización de las integrales de dos electrones que involucran a los electrones del core, en virtud de las condiciones de ortogonalidad que deben satisfacer los orbitales atómicos.

Así, se han desarrollado diferentes esquemas de potenciales efectivos que han tenido como objetivo la determinación autoconsistente de los orbitales de valencia sin tener que realizar cálculos que involucren a los electrones de las capas internas. A

continuación se discuten algunos de los aspectos más relevantes que están relacionados con aquellos esquemas de potenciales efectivos que obedecen como guía de construcción básica que los pseudo-orbitales asociados con dichos potenciales reproduzcan, en la región de valencia, lo más cercanamente posible el comportamiento de los orbitales correspondientes obtenidos mediante cálculos atómicos que incluyen todos los electrones. Dentro de este esquema se pueden considerar los formalismos propuestos por Durand y Barthelat (35-38) así como de Christiansen et al. (32,54,56) utilizados en el presente trabajo.

Dentro del esquema de campo autoconsistente SCF, la ecuación de Fock para un orbital de valencia ϕ es:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{Z}{r} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V_{core} + V_{val} \right] \phi_l = \varepsilon_l \phi_l$$

donde V_{val} representa las integrales coulómicas y de intercambio que dependen sólo de los electrones de valencia, mientras que el término V_{core} contiene las integrales coulómicas de core, así como las integrales de intercambio core-core y core-valencia.

La ecuación de Fock puede sustituirse por:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{Z_{ef}}{r} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + U_l^{l,CP} + V_{val} \right] \chi_l = \varepsilon_l \chi_l$$

donde Z_{ef} representa la carga neta debida a los electrones de core y del núcleo, χ_l es el pseudo-orbital que sustituye a ϕ_l y el término $U_l^{l,CP}$ representa todas las interacciones

electrónicas de tipo core-core y core-valencia. Asimismo, el término U_l^{ECP} contiene también la parte de las interacciones valencia-valencia que se pierde al sustituir ϕ_l por χ_l , ya que en general estos términos no son iguales, por lo que $V_{val}' \neq V_{val}$.

Una opción práctica para construir el pseudopotencial consiste en ajustar en una primera etapa el pseudo-orbital χ_l para que reproduzca la parte radial del correspondiente orbital ϕ_l en la región de valencia. Así, se define

$$\chi_l = \phi_l + f_l$$

de manera que $f_l = 0$ en la región de valencia, es decir, χ_l reproduce a ϕ_l en esta región, y f_l se ajusta para que χ_l no presente nodos ni oscilaciones y sea lo menor posible en la región del core. Así, a partir de un determinado valor de R_{max} , que usualmente se toma como el radio para el cual el orbital ϕ_l presenta el máximo más externo, χ_l se expresa como una combinación lineal de funciones gaussianas que reproducen al orbital ϕ_l , mientras que para valores menores a este límite el pseudo-orbital toma la forma de una expresión polinomial

$$\chi_l = \sum_i c_i r^{i+N} ; r < R_{max}$$

en la que los valores de c_i se ajustan de tal modo que el pseudo-orbital χ_l reproduzca el valor de ϕ_l y de sus primeras derivadas en el punto R_{max} , a la vez de que satisfaga la condición de normalización.

Una vez conocida la forma del pseudo-orbital χ_l , el potencial efectivo U^{ECP} se

determina en términos de χ_l y el valor de energía Hartree-Fock ε_l :

$$U^{ECP}(r) = \frac{\left[\left(\varepsilon_l + \frac{1}{2} \nabla^2 + \frac{Z_{ef}}{r} + V'_{val} \right) \chi_l \right]}{\chi_l}$$

El potencial numérico así obtenido puede ajustarse a una expresión del tipo

$$U_i^{ECP}(r) = \sum_i c_i \frac{\exp(-\alpha_i r^2)}{r^{n_i}}$$

a través de los parámetros C_i , α_i y n_i .

El potencial efectivo para el átomo se define entonces como:

$$U^{ECP}(r)_{Total} = \sum_l U_l^{ECP}(r) \sum_{m=-l}^l |l, m\rangle \langle l, m|$$

Aunque en general no son apreciables los efectos relativistas directos en los electrones descritos por orbitales de valencia, resulta importante en muchos casos considerar los efectos secundarios que sobre estos orbitales pueden tener la inclusión de los efectos relativistas sobre los electrones de core, mismos que se reflejan en el apantallamiento nuclear y en los requerimientos de ortogonalidad (39). Los potenciales efectivos que incluyen efectos relativistas se pueden derivar siguiendo un esquema semejante al mencionado anteriormente para el caso no-relativista (i.e. ajustando el potencial efectivo de tal manera que la energía y la forma del pseudo-orbital χ reproduzcan el valor de la energía y la forma del correspondiente orbital ϕ en la región de

valencia), a partir de las dos componentes de mayor magnitud obtenidas a través de la ecuación de Dirac-Coulomb-Fock para un cálculo atómico de todos los electrones (39,41). Dado que las soluciones de esta ecuación son funciones propias del momento angular total \hat{J} y no del momento angular orbital \hat{L} , una diferencia importante en relación al caso no-relativista, es que los números cuánticos l y s se sustituyen por el número cuántico j , por tanto el potencial efectivo es dependiente de j . Como usualmente los potenciales efectivos de core que incluyen efectos relativistas son utilizados para describir el efecto de los electrones de las capas internas sobre orbitales de valencia que se expresan en términos del número cuántico l (es decir, se aplican en métodos no-relativistas) conviene expresar la dependencia en j del potencial en términos de l , lo cual puede hacerse al considerar el promedio de los RECP en $j = l + 1/2$ y $j = l - 1/2$ para generar un potencial de core efectivo relativista promedio (AREP, por sus siglas en inglés) (32).

$$U_l^{AREP}(r) = (2l+1)^{-1} \left[l U_{l,l-1/2}^{REP}(r) + (l+1) U_{l,l+1/2}^{REP}(r) \right]$$

lo que permite expresar el potencial efectivo total en forma análoga que para el caso no-relativista

$$U_{total}^{AREP} = \sum_l U_l^{AREP}(r) \sum_{m=-l}^l |l,m\rangle \langle l,m|$$

1.4 INCLUSION DE LA CORRELACION ELECTRONICA

Para los cálculos realizados en la presente investigación se ha contemplado la inclusión de la correlación electrónica tanto a nivel variacional como perturbativo utilizando el algoritmo CIPSI (Configuration interaction by perturbation with multiconfigurational zeroth-order wave functions selected by iterative process). (42,43)

Mediante este esquema se intenta alcanzar un compromiso entre el tiempo de cálculo y la precisión requerida para alcanzar una descripción adecuada de sistemas moleculares en la que los efectos debidos a la correlación electrónica juegan un papel importante. La idea central dentro de este método consiste en incluir en el espacio variacional las contribuciones más importantes asociadas con la expansión de la función de onda exacta multideterminantal y hacer sobre la misma una corrección perturbativa de la energía.

Si $\{|\phi_i\rangle\}$ es un conjunto base de determinantes que permite expresar la función de onda exacta

$$\psi_m = \sum_{i=1}^r c_i |\phi_i\rangle$$

se construye la función de onda aproximada para el estado m considerando una base finita formada por aquellos determinantes $S = \{\phi_k\}$ para los cuales el coeficiente c_k es mayor que un valor umbral α , es decir $|\langle\psi_m|\phi_k\rangle| > \alpha$. Los N determinantes para los cuales se cumple esta condición son utilizados para construir una función de onda

multideterminantal sobre la cual se realiza una primera corrección variacional a la energía.

$$\psi_m = \sum_{k=1}^N c_k |\phi_k\rangle$$

Esta función se utiliza como referencia para efectuar una corrección perturbativa a segundo orden de la energía,

$$E_m^{(2)} = \sum_{l \neq m} \frac{\langle \psi_m^0 | \hat{H} | \phi_l \rangle^2}{E_m^0 - E_l^0}$$

En la práctica, el subespacio $S = \{ |\Phi_k\rangle \}$ se define de manera iterativa: partiendo de una referencia inicial (usualmente el determinante Hartree-Fock asociado con el estado que se desea estudiar) se redefine paulatinamente el espacio variacional inicial incluyendo las contribuciones más importantes obtenidas mediante tratamiento perturbativo (así, se realiza una primera iteración y se incluyen en el espacio variacional S los determinantes más importantes obtenidos de la corrección perturbativa a primer orden, lo que permite realizar una segunda estimación variacional de la energía y la consiguiente corrección perturbativa considerada dentro de este esquema, y así sucesivamente).

Así, para la k -ésima iteración el espacio variacional S se incrementa incluyendo los determinantes más importantes obtenidos

$$\left| \frac{\langle \psi_m^0 | \hat{H} | \phi_l \rangle}{E_m^0 - E_l^0} \right| > \eta^k$$

donde el parámetro η se ajusta para obtener el espacio variacional-dimensional de acuerdo con la precisión requerida y/o las limitaciones computacionales.

1.5 EL MODELO DE LANDAU-ZENER.

Como ya se mencionó en la primera sección de este capítulo, la aproximación de Born-Oppenheimer consiste en separar en la descripción de un sistema molecular el movimiento de los electrones del correspondiente movimiento de los núcleos, con base en la idea de que debido a su mayor rapidez los electrones pueden ajustar instantáneamente sus distribuciones al potencial cambiante producido por los núcleos. Esta separación de las coordenadas nucleares y electrónicas permite resolver la ecuación de Schroedinger para posiciones fijas de los núcleos. La determinación de la energía para diferentes arreglos nucleares permite la obtención de las superficies de energía potencial asociadas con los diferentes estados electrónicos. La energía se denomina potencial en el sentido de que es la diferencia entre la energía total de la molécula y la energía asociada con el operador de energía cinética de los núcleos, los cuales se encuentran fijos para cada cálculo de la energía. Así, las superficies de energía potencial contienen la información sobre cómo cambia la energía como función de la geometría molecular y pueden ser utilizadas para el estudio del movimiento vibracional de la molécula.

Existen procesos físicos y químicos cuya descripción implica la interacción entre diferentes estados electrónicos a través de sus correspondientes superficies de energía potencial. Este es el caso, por ejemplo, de la transferencia de energía electrónica-vibracional y el acoplamiento espín-órbita entre diferentes estados considerados en el presente estudio para interpretar el proceso no radiativo observado para el estado $\text{Zn}(^1\text{P}_1)$

en matrices de nitrógeno. Para la descripción de este tipo de interacciones, que implican que las superficies de potencial de los estados en cuestión se aproximen con la consiguiente formación de estados cercanamente degenerados, la aproximación de Born-Oppenheimer deja de ser aplicable, ya que bajo estas condiciones un pequeño cambio en las posiciones de los núcleos puede provocar cambios significativos en el comportamiento electrónico (44).

Para abordar el estudio de la interacción entre diferentes estados electrónicos, conviene considerar las definiciones de los tipos de proceso a los que puede estar sujeto un sistema.

Un proceso es adiabático si el sistema permanece en un estado simple (definido, por ejemplo, por un conjunto de números cuánticos), a pesar de que el sistema esté sujeto a un cambio mediante el cual se modifican sus niveles de energía. En un proceso de esta naturaleza, la función de onda que describe al sistema en el estado de partida, se adapta a los parámetros que definen el cambio. Para que esto pueda ocurrir, el proceso adiabático debe llevarse a cabo muy lentamente (se han realizado estudios mediante teoría de perturbaciones que han permitido establecer la condición de adiabaticidad en el sentido de que un proceso es adiabático si la velocidad de cambio de la perturbación V es muy pequeña comparada con la diferencia de energía entre el estado inicial y los estados vecinos: $dV/dt \ll (\Delta E)^2 / (\hbar/2\pi)$ (45).

En un proceso no-adiabático (proceso diabático) los parámetros que determinan el proceso cambian bruscamente, de forma que el sistema retiene momentáneamente su

función de onda original. Como esta función de onda puede ser expresada normalmente como una superposición de las funciones que definen el nuevo sistema, se interpreta el estado final como una mezcla de funciones de onda del nuevo sistema. Se dice que el sistema ha hecho una transición a un intervalo de estados, i.e. puede estar definido por cualquiera de las funciones dentro de ese intervalo o por una mezcla de las mismas. (46).

El modelo de Landau-Zener permite evaluar la magnitud de la interacción entre dos estados del sistema ψ_1 y ψ_2 así como la probabilidad de transición entre los mismos en el punto de mayor aproximación entre sus correspondientes superficies de energía potencial. Cabe mencionar que en la región en la que los estados se aproximan y son cercanamente degenerados, el sistema puede pasar de un estado al otro y, por tanto, la densidad electrónica no es estacionaria. Así, mediante el modelo de Landau-Zener se contempla soluciones de la ecuación de Schroedinger dependiente del tiempo, como punto de partida para obtener la probabilidad de transición entre los estados considerados (27). En la discusión siguiente se considera la interacción de dos estados de la misma simetría cuyas superficies de potencial presentan su máxima aproximación en un punto r_0 , como se muestra en la figura 1 (por simplicidad se considera sólo una coordenada de interacción).

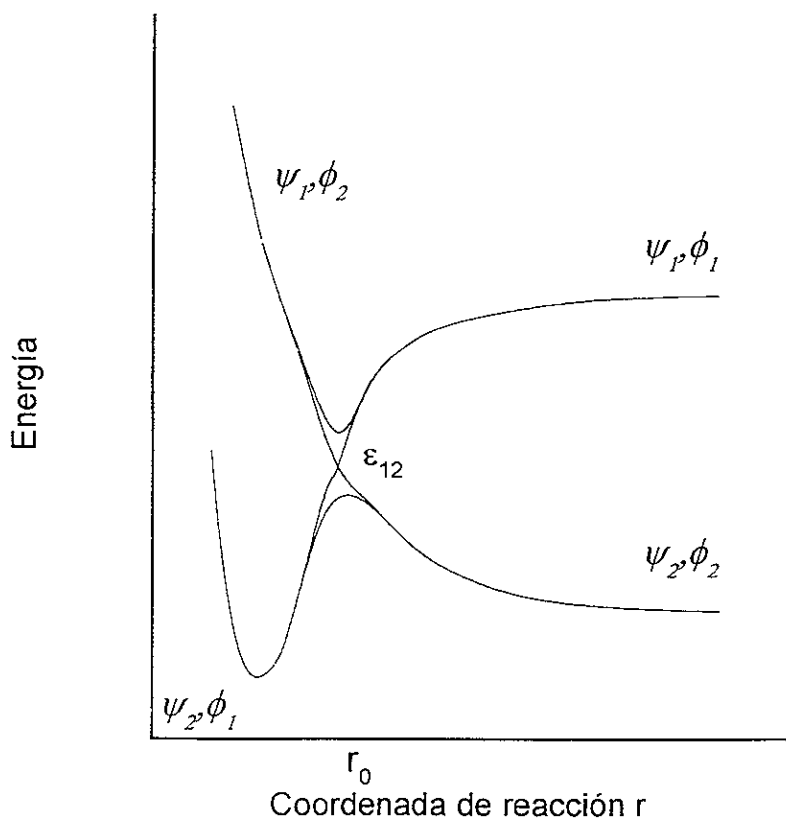


Figura 1

Si el sistema se encuentra originalmente en el estado ψ_2 y se somete a un cambio a una velocidad finita (proceso no-adiabático) existe una probabilidad determinada de que el sistema pase al estado ψ_1 , por lo que la función que describe al sistema después de dicho cambio puede expresarse como:

$$\psi = A_1(r)\psi_1 + A_2(r)\psi_2$$

donde $|A_1(r)|^2$ representa la probabilidad de transición, es decir, la probabilidad de que el sistema pase del estado original descrito por la función ψ_2 a un estado descrito por la función ψ_1 . Es conveniente calcular esta probabilidad de transición en términos de los estados ϕ_1 y ϕ_2 , los cuales corresponden al proceso en el que se desprecia la energía de interacción ε_{12} entre los dos estados considerados y las superficies de potencial correspondientes a estos estados se cruzan en el punto r_0 , como se muestra en la figura.

Si ϕ_1 y ϕ_2 son ortogonales, se puede expresar la función final del sistema ψ como

$$\psi = c_1(t)e^{i2m/h)c_1 t} \phi_1(r) + c_2(t)e^{i2m/h)c_2 t} \phi_2(r)$$

Así, al tiempo t_0 existen $|c_1(t)|^2$ sistemas en el estado ϕ_1 y $|c_2(t)|^2$ sistemas en el estado ϕ_2 .

Para encontrar la magnitud de estos coeficientes es necesario resolver la ecuación de Schroedinger dependiente del tiempo:

$$\left(\hat{H} - \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial t} \right) \left(c_1(t) \exp\left(\frac{2\pi i}{h} \varepsilon_1 t \right) \phi_1(r) + c_2(t) \exp\left(\frac{2\pi i}{h} \varepsilon_2 t \right) \phi_2(r) \right) = 0$$

Se analiza entonces la dependencia temporal de c_1 y c_2 para un punto fijo r_1 . Por conveniencia, este punto se ubica en el infinito, donde se cumple que:

$$\phi_1 \approx \psi_1 \text{ y } \phi_2 = \psi_2 \quad r \gg r_0$$

lo que permite establecer las condiciones a la frontera

$$c_1(-\infty) = 0 \quad \text{y} \quad |c_2(-\infty)| = 1$$

si se considera que el sistema se encuentra originalmente descrito por la función ψ_2 .

Así, la probabilidad de transición P es

$$P = |A_1(r \gg r_0)|^2 = |c_2(\infty)|^2 = 1 - |c_1(\infty)|^2$$

Al resolver la ecuación diferencial bajo las condiciones a la frontera impuestas se obtiene para el valor asintótico $|c_1(\infty)|^2$

$$|c_1(\infty)|^2 = 1 - \exp^{-2\gamma}$$

con

$$\gamma = \frac{2\pi \varepsilon_{12}^2}{h \frac{d}{dt} (\varepsilon_1 - \varepsilon_2)}$$

entonces

$$P = \exp^{-2\gamma}$$

El denominador de esta última ecuación puede ser expresado en términos de la rapidez v con la que los estados se cruzan en el punto r_0 y de las pendientes de las superficies de potencial correspondientes a estos estados en el mismo punto.

$$\left| \frac{d}{dt}(\varepsilon_1 - \varepsilon_2) \right| = v \left| \frac{\partial \varepsilon_1}{\partial r} - \frac{\partial \varepsilon_2}{\partial r} \right| = v |s_1 - s_2|$$

Así, la probabilidad para la transición no adiabática se puede escribir como:

$$P = \exp \left[-\frac{4z^2 \varepsilon_{12}^2}{h v |s_1 - s_2|} \right]$$

De acuerdo con este modelo, el cruce no adiabático entre dos estados se favorece en la medida en que la diferencia de energía entre los dos potenciales es pequeña, cuando la velocidad nuclear es grande (ya que los electrones tienen menos tiempo para adaptarse a los cambios en las superficies potenciales aumentando por tanto la probabilidad de que el sistema cambie de un estado al otro), así como en el caso en que la diferencia entre los gradientes de las correspondientes superficies de potencial es grande, lo que implica la existencia de sólo una pequeña región asociada con el cruce entre los estados y por tanto un intervalo de tiempo corto para que los electrones se adapten a los cambios en las superficies de potencial, incrementando la probabilidad de transición.

Por otra parte, es importante mencionar las limitaciones debidas a las suposiciones que se han hecho en la derivación de la fórmula de Landau-Zener. El modelo sólo puede ser aplicado en cruces entre potenciales que tienen pequeñas diferencias energéticas y se proyectan sólo en un pequeño intervalo de la coordenada de reacción r , ya que la suposición de que los núcleos siguen una trayectoria clásica constante y la aproximación de que en la región del cruce las superficies de potencial correspondientes a los estados

considerados siguen un comportamiento lineal es aplicable sólo en la medida en que está bien definida la región del cruce entre las superficies de potencial (44).

CAPITULO 2

METODO DE CALCULO

Se realizaron cálculos tipo Hartree-Fock mediante el programa PSHF (52), el cual es una adaptación del programa HONDO para pseudopotenciales. Para los átomos metálicos se consideró el efecto de los electrones de las capas internas sobre los electrones de valencia mediante el uso de potenciales efectivos de core, de acuerdo con el modelo desarrollado por Durand and Barthelat (35-38).

A. Interacciones Cu + Ru y CuRu + H₂

Para el átomo de cobre se consideraron el pseudopotencial y la base Gaussiana desarrollados por Péliissier (53). El pseudopotencial incluye efectos relativistas y la base asociada es de calidad triple- ζ para las capas 3d y 4s y tiene una calidad doble- ζ para la función p de polarización. Para el átomo de rutenio se utilizó el potencial efectivo relativista promedio (AREP, por sus siglas en inglés) y la base Gaussiana desarrollada por LaJohn *et al.* (54). La base es de calidad triple- ζ para las capas de valencia 4d y 5d. Para el átomo de hidrógeno se consideró la base publicada en la referencia (55), la cual se aumentó con una función de polarización p (con exponente 0.68), de la misma manera que para el estudio de la interacción Ru + H₂ previamente realizado (5, 6).

Los efectos de la correlación electrónica se consideraron tanto a nivel variacional como perturbativo mediante el uso del programa CIPSI (42,43). Para los estados

electrónicos de la molécula CuRu, el espacio variacional incluyó cerca de 500 configuraciones, las cuales generaron más de 1.8×10^7 configuraciones en el espacio perturbativo. Para los estados electrónicos de la molécula CuRuH₂ se consideraron espacios variacionales y perturbativos de aproximadamente 200 y 1×10^7 configuraciones, respectivamente.

B. Interacción Zn + N₂

Al igual que para los átomos de transición mencionados en la sección anterior, para el átomo de zinc se utilizó el potencial efectivo relativista promedio y el conjunto de funciones gaussianas base propuesto por Hurley et al.(56) Para la región de valencia, que sólo incluye las subcapas 4s y 3d, el conjunto de funciones primitivas se contrajo para formar una base de calidad triple- ζ . En virtud de que se consideraron estados excitados del átomo de zinc para los que las configuraciones dominantes presentan una ocupación simple en la subcapa 4p, esta base se aumentó mediante la inclusión de dos funciones tipo p difusas tomadas de las tablas de Wachters (57), las cuales se escalaron en el factor 1.5, de acuerdo con la recomendación del autor para el uso de estas funciones en cálculos moleculares. Por consistencia, para los átomos de nitrógeno se utilizó el potencial efectivo desarrollado por Pacios y colaboradores (58) y la base de calidad triple- ζ propuesta en la referencia 59 para la descripción del espacio de valencia 2s y 2p.

De la misma manera que para las interacciones CuRu y CuRu + H₂, los efectos de

la correlación electrónica se consideraron mediante el programa CIPSI (42,43). Para cada uno de los estados investigados se utilizaron aproximadamente 500 determinantes para la corrección variacional y más de 20 millones de configuraciones en el espacio perturbativo.

Para los estados pertenecientes al modo de coordinación lateral (C_{2v}) asociados con las interacciones mencionadas en los incisos **A** y **B**, se consideró el eje z como el eje principal, con la molécula de hidrógeno o de nitrógeno sobre el plano yz y perpendicular al eje z que contiene a los centros metálicos. Asimismo, para los estados correspondientes a la coordinación lineal ($C_{\infty v}$), todos los átomos participantes se ubicaron sobre el eje z . El sistema de referencia empleado para cada uno de los modos de coordinación se muestra esquemáticamente en las Figuras 4 y 5 del capítulo 4 para la interacción $Zn + N_2$.

CAPITULO 3

ESTUDIO DE LA INTERACCION DE H₂ CON EL SISTEMA BIMETALICO CuRu.

3.1 Antecedentes

Se ha publicado información sobre el uso de compuestos que contienen cobre y rutenio como catalizadores en diferentes procesos industriales, entre los que destacan la deshidrogenación de ciclohexano para formar compuestos aromáticos (47) y la hidrogenólisis de etano (48). Este tipo de compuestos también han sido utilizados como sistemas modelo para estudiar aspectos relativos a la interacción metal-metal en procesos catalíticos (49). En particular, diferentes grupos experimentales han analizado la naturaleza de la interacción cobre-rutenio, así como la actividad catalítica y los patrones de selectividad asociados con este tipo de compuestos en diferentes reacciones, tales como la hidrogenólisis de n-butano (50). Aunque estos metales son inmiscibles, se ha propuesto que pueden formar agregados bimetalicos por quimisorción del cobre sobre la superficie del rutenio (51). En todo caso, experimentalmente se ha determinado que aún pequeñas cantidades de cobre afectan significativamente el proceso de quimisorción de hidrógeno por el rutenio (47). Asimismo, se han publicado trabajos en los cuales se informa que la presencia del cobre también disminuye la actividad catalítica del rutenio en procesos de hidrogenólisis, alterando los patrones de selectividad característicos del rutenio en este tipo de reacciones (49).

El mecanismo a través del cual el metal inactivo afecta la actividad y los patrones de selectividad característicos de los catalizadores de rutenio no ha sido bien establecido. En este sentido, aunque los aspectos catalíticos asociados con este tipo de compuestos dependen fuertemente del entorno químico y otros factores, la modelación teórica de las interacciones $\text{Cu} + \text{Ru}$ y $\text{CuRu} + \text{H}_2$ puede aportar información útil en lo que respecta a la quimisorción de hidrógeno en sistemas más complicados.

Previamente, se han publicado resultados de estudios teóricos realizados para la interacción de la molécula de hidrógeno con los átomos cobre y rutenio, $\text{Cu} + \text{H}_2$ y $\text{Ru} + \text{H}_2$ (4-7); entre otros aspectos, en estos estudios se ha analizado la capacidad que presentan los centros metálicos hacia la captura y disociación de la molécula de hidrógeno. De acuerdo con los resultados que se presentan en la referencia 4, la molécula de hidrógeno interactúa débilmente con el átomo de cobre a través del canal de reacción ${}^2\text{B}_2$ perteneciente al modo de coordinación lateral que se correlaciona con el estado $\text{Cu} ({}^2\text{P}; \text{d}^{10}\text{p}^1) + \text{H}_2$ de los fragmentos libres. Por otra parte, para la interacción $\text{Ru} + \text{H}_2$, el análisis de las superficies de potencial correspondientes al estado basal y los primeros estados excitados del sistema RuH_2 pertenecientes a la simetría C_{2v} muestra la existencia de canales de reacción para los cuales existe una elongación importante de la distancia H-H (5-7). De acuerdo con la discusión que se presenta en las referencias 5 y 6, el debilitamiento del enlace H-H y el consecuente incremento o elongación de la distancia de enlace está determinado por la participación de los estados electrónicos del centro metálico que presentan una ocupación de tipo d-máxima, es decir, aquellos estados

electrónicos para los cuales la configuración electrónica se caracteriza por tener todos los electrones de valencia en la subcapa tipo d (para el caso del rutenio, los estados con configuración dominante tipo d^8). Asimismo, de acuerdo con las investigaciones mencionadas, se detecta una interacción importante entre la capa d del centro metálico y la molécula de hidrógeno (a través fundamentalmente de la interacción orbital $Ru(d_{yz}) + H_2(\sigma^*)$, cuando la molécula de hidrógeno se encuentra en el plano yz y se aproxima al centro metálico en la dirección del eje z), lo que sugiere una transferencia de carga desde el centro metálico hacia la molécula de hidrógeno; en este sentido la ocupación electrónica de este orbital en las configuraciones dominantes asociadas con los estados electrónicos atractivos juega también un papel importante en el debilitamiento del enlace H-H y por tanto en la elongación del mismo como consecuencia de la interacción con el centro metálico.

El objetivo principal de la presente investigación consistió en analizar el efecto del cobre sobre el potencial que presenta el átomo de rutenio hacia la captura y disociación de la molécula de hidrógeno. En una primera etapa, se determinó la estabilidad relativa y la geometría de equilibrio para los estados de menor energía de la molécula CuRu. Posteriormente, se estudió la interacción de la molécula de hidrógeno con este fragmento metálico, a través de las curvas de energía potencial correspondientes a los estados de la molécula CuRuH₂ que se relacionan con los estados electrónicos del bimetalo previamente determinados. De acuerdo con el objetivo arriba mencionado, se consideraron en esta investigación sólo los estados electrónicos de menor energía de la molécula CuRuH₂

pertenecientes a la simetría C_{2v} para los cuales el rutenio es el vecino más cercano de los átomos de hidrógeno. No se contempló en este estudio la investigación de los canales de reacción asociados con el modo de coordinación lineal, debido a que de acuerdo con los resultados publicados para la interacción de la molécula de hidrógeno con diferentes átomos de la parte media y final de las series de transición no se han encontrado canales de reacción pertenecientes al modo de coordinación lineal que conduzcan a una elongación significativa de la molécula de hidrógeno (3,12). De hecho, como se discute en la referencia 12, donde se analizan comparativamente los aspectos más importantes relacionados con los estados lineales y laterales de menor energía para la interacción $Mo + H_2$, para los estados atractivos correspondientes al modo de coordinación lateral la interacción antes mencionada entre la capa d metálica y el orbital σ^* de la molécula de hidrógeno favorece el debilitamiento del enlace y la consecuente elongación de la distancia H-H en esta molécula. La ausencia de interacciones orbitales equivalentes para los estados de menor energía asociados con la aproximación lineal, permiten explicar la menor elongación de la distancia H-H, en relación con los estados pertenecientes a la geometría lateral. Asimismo, como el objetivo de este trabajo ha sido el de analizar el efecto del cobre sobre el potencial del átomo de rutenio hacia la captura y disociación de la molécula de hidrógeno, no se consideró el análisis de estados para los cuales la molécula de hidrógeno tuviera una interacción directa con ambos centros metálicos.

De acuerdo con el objetivo ya mencionado, las características más importantes asociadas con la interacción $\text{CuRu} + \text{H}_2$ se discuten en términos de los resultados previamente publicados para las interacciones más simples $\text{Ru} + \text{H}_2$ (5-7) y $\text{Ru}^+ + \text{H}_2$ (8).

3.2 DISCUSION DE RESULTADOS

3.2.1. Interacción Cu + Ru

En la Tabla 1 se muestran la energía relativa y la distancia de equilibrio calculadas para los estados más estables de la molécula CuRu. Asimismo, se muestran las distancias de equilibrio y las configuraciones correspondientes a las contribuciones dominantes en las expansiones variacionales de las funciones de onda asociadas con estos estados.

Estado	$d_{\text{Cu-Ru}}$ (u.a.)	Energía (kcal/mol)	Coefficiente IC	Configuración (sólo valencia)
$X^4\Delta$	4.9	0	0.9581	$14\sigma^2 7\pi^4 2\delta^4 15\sigma^2 3\delta^3 16\sigma^2 8\pi^2$
$^4\Sigma^+$	5.0	1.61	0.9669	$14\sigma^2 7\pi^4 2\delta^4 15\sigma^1 3\delta^2 16\sigma^2 8\pi^4$
$^4\Pi$	4.9	4.95	0.9569	$14\sigma^2 7\pi^4 2\delta^4 15\sigma^2 3\delta^2 16\sigma^2 8\pi^3$
$^6\Pi$	5.0	17.82	0.9609	$14\sigma^2 7\pi^4 2\delta^4 15\sigma^2 3\delta^2 16\sigma^1 8\pi^3 17\sigma^1$
$^6\Delta$	5.0	18.82	0.9658	$14\sigma^2 7\pi^4 2\delta^4 15\sigma^2 3\delta^3 16\sigma^1 8\pi^2 17\sigma^1$
$^6\Sigma^+$	5.1	30.68	0.9690	$14\sigma^2 7\pi^4 2\delta^4 15\sigma^1 3\delta^2 16\sigma^1 8\pi^4 17\sigma^1$
$^2\Delta$	5.0	41.91	0.9329	$14\sigma^2 7\pi^4 2\delta^4 15\sigma^2 3\delta^3 16\sigma^2 8\pi^2$
$^2\Pi$	4.9	45.11	0.9324	$14\sigma^2 7\pi^4 2\delta^4 15\sigma^2 3\delta^2 16\sigma^2 8\pi^3$
$^2\Sigma^-$	5.0	53.58	0.9112	$14\sigma^2 7\pi^4 2\delta^4 15\sigma^2 3\delta^4 16\sigma^1 8\pi^2$

Tabla 1. Energías relativas y configuraciones dominantes para los estados de menor energía de la molécula CuRu.

Aunque existen mínimos locales de energía para los estados sextupletes que se correlacionan con el estado basal de los fragmentos libres, $\text{Cu}(^2S; d^{10} s^1) + \text{Ru}(^3F; d^7 s^1)$, los

mínimos energéticos más profundos están asociados con los estados cuadrupletes. Para todos estos estados existen mínimos de energía para una distancia aproximada de 4.9 u.a.. Cabe mencionar que esta distancia está en buen acuerdo con la distancia de 5.0 u.a. obtenida experimentalmente mediante mediciones EXAFS en cúmulos bimetalicos (60).

El menor nivel de energía comprende a los estados cercanamente degenerados $^4\Delta$ y $^4\Sigma$, aunque el primero es ligeramente más estable y por tanto se propone como el más probable candidato para ser el estado basal de la molécula CuRu; asimismo, existe un estado cuadruplete Π que se encuentra aproximadamente 5 kcal/mol por encima del menor nivel energético. De acuerdo con los datos que se muestran en la Tabla 1, los estados doblete poseen energías relativas muy por encima de la energía correspondiente al estado basal de la molécula CuRu, por lo que no representan canales viables para la interacción del hidrógeno con el dímero metálico.

De acuerdo con las configuraciones electrónicas dominantes que se presentan en la Tabla 1, la diferencia más importante entre los estados cuadrupletes y sextupletes de esta molécula está relacionada con la ocupación de los orbitales moleculares 16σ y 17σ , los cuales contienen las contribuciones de enlace y de antienlace de las funciones tipo $3s$ y $4s$ de los átomos de cobre y rutenio, respectivamente. Para los estados de alta multiplicidad ambos orbitales tienen una ocupación simple, mientras que para los estados cuadrupletes sólo el orbital enlazante 16σ se encuentra ocupado. En virtud de que sólo se detectaron interacciones poco significativas entre los orbitales pertenecientes a las capas tipo d de estos átomos (fundamentalmente a través de los orbitales d_{z^2}) la interacción sigma de

enlace parece ser el factor estabilizante más importante asociado con los estados atractivos de la molécula CuRu. Como se discute posteriormente, cuando se analizan las superficies de potencial obtenidas para los estados atractivos de la molécula CuRuH₂ en términos de las correspondientes superficies de potencial previamente publicadas para las reacciones más simples Ru + H₂ (5-7) y Ru⁺ + H₂ (8), la interacción metal-metal a través de este orbital sigma conlleva un carácter iónico Cu⁻Ru⁺ para los estados de menor energía del fragmento metálico, que es importante al analizar el efecto del átomo de cobre sobre la capacidad del rutenio hacia la captura y disociación de la molécula de hidrógeno.

3.2.2. Interacción CuRu + H₂

Una vez que se determinaron los estados de menor energía para la molécula CuRu se analizó la interacción de este sistema bimetalico con la molécula de hidrógeno. En este estudio se consideraron sólo aquellos estados de la simetría C_{2v} de la molécula CuRuH₂ para los cuales la molécula de hidrógeno es perpendicular al eje internuclear entre los centros metálicos y tiene al átomo de rutenio como vecino más cercano.

En la Figura 2 se muestran las curvas de energía potencial correspondientes a los estados electrónicos del sistema CuRuH₂ asociados con los estados de menor energía previamente determinados para el fragmento metálico CuRu. Para cada distancia rutenio-(centro de masa de la molécula de hidrógeno), se mantuvo fija la distancia H-H en el valor de 1.41 u.a (correspondiente a la distancia de equilibrio de la molécula aislada). Asimismo, para la distancia internuclear en la molécula de CuRu se consideró el valor

constante de 4.9 u.a., previamente obtenido por optimización de geometría para el estado basal ${}^4\Delta$ del dímero metálico.

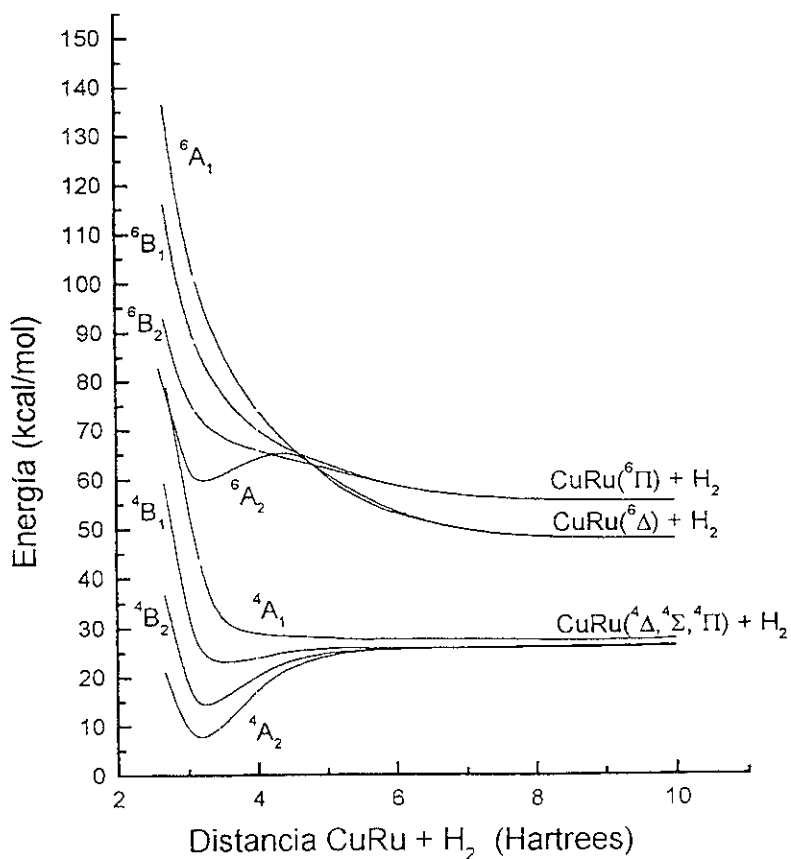


Figura 2. Curvas de Energía potencial vs distancia Ru-H₂ para los estados de menor energía de la molécula CuRuH_2 correspondientes a la simetría C_{2v} . Las distancias Cu-Ru y H-H se mantuvieron constantes en los valores de 4.9 u.a. y 1.41 u.a., respectivamente.

Para los estados atractivos de la molécula CuRuH_2 , se permitió la relajación de la distancia H-H a partir de los mínimos relativos que se muestran en la Figura 2, optimizando la distancia Ru-H para diferentes ángulos H-Ru-H. Así, mediante este procedimiento se determinaron los mínimos de energía correspondientes a las superficies de potencial pertenecientes a estos estados, los cuales se muestran en la Figura 3 (cabe mencionar que la reoptimización de la distancia Cu-Ru a partir de los mínimos así localizados no produjo cambios significativos en la energía). En la Tabla 2 se muestran los valores de energía y las configuraciones electrónicas dominantes obtenidos para los diferentes estados considerados, mientras que en la Tabla 3 se presentan los parámetros geométricos asociados con los mínimos energéticos de los estados más estables de la molécula de CuRuH_2 .

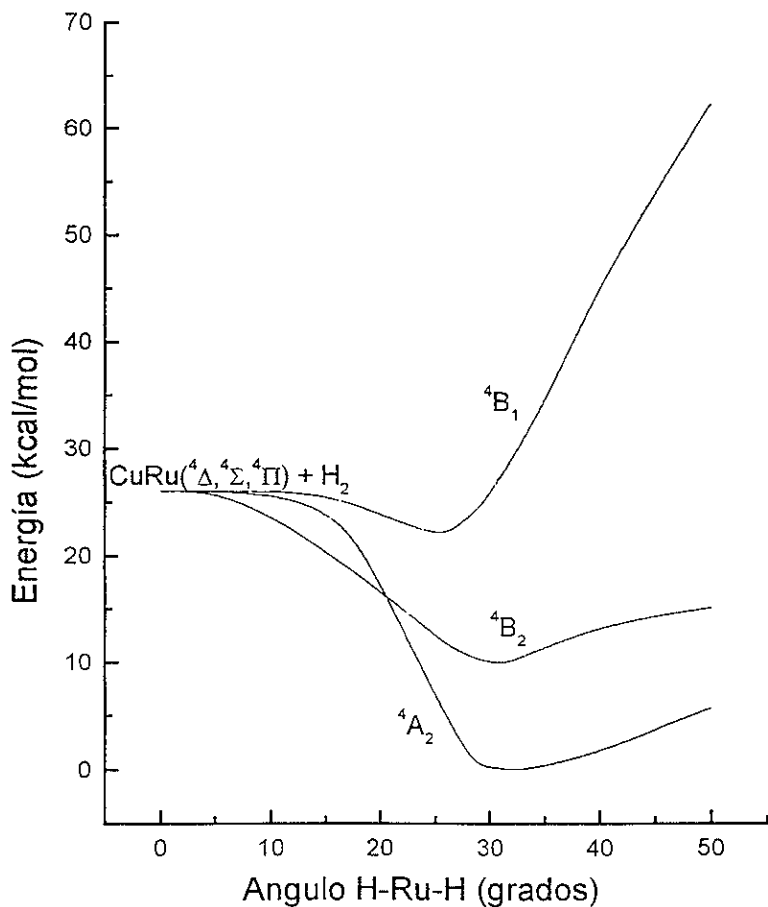


Figura 3. Curvas de energía potencial correspondientes a los estados cuádruplete atractivos

Como se muestra en la Figura 3, el estado basal de la molécula CuRuH₂ corresponde al estado ⁴A₂ que se correlaciona con el límite de disociación CuRu(⁴Σ) + H₂. Para este estado, el mínimo de energía se localiza a una distancia Ru-H de 3.18 u.a. y un

ángulo H-Ru-H de 32° y se encuentra 26 kcal/mol por debajo de la energía del estado basal de los fragmentos separados, lo que sugiere la formación de un complejo estable entre la molécula de hidrógeno y el fragmento metálico.

Estado	Energía (kcal/mol)	Coefficiente IC	Configuración (sólo valencia).
⁴ A ₂	0	0.9699	15a ₁ ² 16a ₁ ² 2a ₂ ² 17a ₁ ² 7b ₁ ² 7b ₂ ² 3a ₂ ¹ 18a ₁ ¹ 8b ₁ ² 8b ₂ ² 19a ₁ ² 20a ₁ ¹
⁴ B ₂	10.02	0.9726	15a ₁ ² 16a ₁ ² 2a ₂ ² 17a ₁ ² 7b ₁ ² 7b ₂ ² 3a ₂ ¹ 18a ₁ ² 8b ₁ ¹ 8b ₂ ² 19a ₁ ² 20a ₁ ¹
⁴ B ₁	21.58	0.9721	15a ₁ ² 16a ₁ ² 2a ₂ ² 17a ₁ ² 7b ₁ ² 7b ₂ ² 3a ₂ ¹ 18a ₁ ² 8b ₁ ² 8b ₂ ¹ 19a ₁ ² 20a ₁ ¹
⁶ A ₂	58.43	0.9782	15a ₁ ² 16a ₁ ² 2a ₂ ² 17a ₁ ² 7b ₁ ² 7b ₂ ² 3a ₂ ¹ 18a ₁ ¹ 8b ₁ ² 8b ₂ ² 19a ₁ ¹ 20a ₁ ¹ 21a ₁ ¹
⁴ A ₁	-	-	15a ₁ ² 16a ₁ ² 2a ₂ ² 17a ₁ ² 7b ₁ ² 7b ₂ ² 3a ₂ ¹ 18a ₁ ² 8b ₁ ¹ 8b ₂ ¹ 19a ₁ ² 20a ₁ ¹

Tabla 2. Energías relativas y configuraciones dominantes para los estados de menor energía de la molécula CuRuH₂.

Es interesante mencionar que las configuraciones dominantes asociadas con los estados de menor energía ⁴A₂ y ⁴B₂ (Tabla 2) presentan una ocupación doble en el orbital molecular 8b₂ que contiene la interacción de enlace Ru(d_{yz}) + H₂(σ*), mientras que el mismo orbital se encuentra con una ocupación simple en las configuraciones correspondientes al estado menos estable ⁴B₁ y el estado repulsivo ⁴A₁.

Estado	distancia Cu-Ru (u.a.)	distancia Ru-H (u.a.)	distancia H-H (u.a.)	ángulo H-Ru-H (grados)
4A_2	5.0	3.18	1.75	32
4B_2	5.0	3.18	1.65	30
4B_1	5.0	3.57	1.54	25

Tabla 3. Parámetros geométricos asociados con los estados atractivos de la molécula $CuRuH_2$.

La comparación entre los resultados obtenidos en esta investigación para la molécula $CuRuH_2$ con aquéllos que provienen de los estudios previamente publicados para las interacciones más simples $Ru + H_2$ (5-7) y $Ru^+ + H_2$ (8), puede ser útil para analizar el efecto del átomo de cobre sobre el potencial del rutenio hacia la captura y disociación de la molécula de hidrógeno.

Como se menciona en las referencias 5-7, los estados triplete de la molécula RuH_2 pertenecientes a la simetría C_{2v} tienen asociadas superficies de energía potencial cuyos mínimos se localizan por debajo de la energía del estado basal de los fragmentos libres $Ru(^5F; d^7 s^1) + H_2$. La forma plana de estas curvas en las regiones de estos mínimos implica la posibilidad de una disociación considerable de la molécula de hidrógeno sin un gasto energético adicional significativo.

Por otra parte, en lo que respecta al sistema catiónico RuH_2^+ los aspectos de mayor interés están relacionados con los estados cuádruplete pertenecientes a la simetría C_{2v} . De acuerdo con los resultados presentados en la referencia (8), todos los estados electrónicos

que se correlacionan con el estado sextuplete excitado de menor energía de los fragmentos libres, $\text{Ru}^+(\text{}^6\text{D}; \text{d}^6\text{s}^1) + \text{H}_2$, son repulsivos, mientras que las superficies de potencial correspondientes a los estados electrónicos ${}^4\text{A}_2$, ${}^4\text{B}_1$ y ${}^4\text{B}_2$ presentan pozos energéticos con energías menores a la correspondiente energía del estado basal de los fragmentos libres, $\text{Ru}^+(\text{}^4\text{F}; \text{d}^7) + \text{H}_2$. El estado basal del sistema catiónico corresponde al estado ${}^4\text{A}_2$ el cual presenta un mínimo energético para una distancia Ru-H de 3.17 u.a. y un ángulo H-Ru-H de 28.2°. A diferencia de las superficies de energía potencial correspondientes a los estados tripletes RuH_2 , las cuales presentan un comportamiento plano en la región de los mínimos energéticos para un intervalo amplio de ángulos H-Ru-H, una característica de las superficies de potencial correspondientes a los estados cuadrupletes del sistema catiónico es que los mínimos energéticos están definidos en un estrecho intervalo de ángulos H-Ru-H; esta característica sugiere, para el caso del estado basal ${}^4\text{A}_2$, la formación de un complejo fuertemente enlazado. Asimismo, los pozos energéticos asociados con los estados correspondientes al sistema catiónico son en general menos profundos que aquéllos correspondientes a los estados equivalentes del sistema neutro (una excepción es el estado basal ${}^4\text{A}_2$, el cual presenta una estabilidad energética comparable a la del estado basal ${}^3\text{A}_2$ de la molécula RuH_2) y se encuentran definidos para ángulos H-Ru-H menores, lo que a la vez implica una menor elongación de la distancia H-H para estos estados, en relación a los correspondientes canales de reacción del sistema neutro.

Así, de acuerdo con los resultados que se presentan en la Tabla 3 para los

parámetros geométricos correspondientes a los estados de menor energía de la molécula CuRuH_2 , el cobre inhibe el potencial del rutenio hacia la disociación de la molécula de hidrógeno, en virtud de que los valores asociados con el ángulo H-Ru-H y la distancia Ru-H implican una elongación mucho menor de la distancia H-H para estos estados, en relación con la que se encuentra en general asociada con los estados triplete de la molécula RuH_2 (5-7).

De hecho, mientras que los valores de los parámetros geométricos mostrados en la Tabla 3 para el estado basal $^4\text{A}_2$ de la molécula CuRuH_2 son significativamente diferentes de los obtenidos para el estado basal de la molécula neutra RuH_2 , una distancia Ru-H de 2.83 u.a y un ángulo H-Ru-H de 60.4° (5-6), resultan cercanamente semejantes a aquéllos publicados en la referencia 8 para el estado basal $^4\text{A}_2$ del sistema catiónico RuH_2^+ ($d_{(\text{Ru-H})} = 3.17$ u.a., $\angle \text{H-Ru-H} = 28.2^\circ$). En general, los parámetros geométricos determinados para los estados de menor energía de la molécula CuRuH_2 son semejantes a los publicados para los correspondientes estados del ion RuH_2^+ .

Así, la comparación de estos resultados sugiere la existencia de un carácter iónico Cu^+Ru^+ asociado con los estados de menor energía del fragmento metálico, que determina el efecto del átomo de cobre sobre la capacidad que presenta el rutenio hacia la disociación de la molécula de hidrógeno.

De acuerdo con la discusión que se presenta en las referencias 5 y 6 los estados electrónicos del átomo de rutenio que se caracterizan por tener una configuración electrónica tipo d-máxima, es decir, aquellas configuraciones en las que todos los

electrones de valencia se encuentran ocupando orbitales de la capa d, juegan un papel importante en lo que respecta a la capacidad del centro metálico hacia la captura y disociación de la molécula de hidrógeno. De hecho, para los estados más estables de la molécula RuH_2 las configuraciones dominantes en las regiones de los mínimos energéticos presentan una configuración tipo d^8 , mientras que las correspondientes a los estados de menor energía del sistema catiónico RuH_2^+ son de carácter d^7 . Como se menciona también en estas referencias, la elongación significativa de la distancia H-H asociada con los estados del sistema neutro RuH_2 implica una interacción importante entre la capa tipo d del centro metálico con la molécula de hidrógeno, predominantemente a través del orbital atómico $\text{Ru}(d_{yz})$ + y el orbital σ^* originalmente vacío de la molécula de hidrógeno. El carácter iónico asociado con los estados de menor energía del fragmento metálico, mismo que implica la remoción de carga del átomo de rutenio, disminuye el efecto de esta interacción molecular, inhibiendo así la capacidad del rutenio hacia la disociación de la molécula de hidrógeno.

En lo que respecta a los estados de alta multiplicidad, sólo la curva correspondiente al estado 6A_2 presenta un mínimo local, el cual se alcanza después de vencer una barrera energética de aproximadamente 17 kcal/mol. (Figura 2). La relajación de la distancia H-H conduce a la definición del mínimo correspondiente a la superficie de potencial perteneciente a este estado, para un ángulo H-Ru-H de aproximadamente 31° y una energía de 10.7 kcal/mol por encima de la energía del correspondiente límite de disociación $\text{CuRu} ({}^6\Delta) + \text{H}_2$.

La contribución dominante en la expansión variacional para este estado en el mínimo presenta la configuración electrónica correspondiente al límite de disociación $\text{CuRu}(^6\Sigma^+) + \text{H}_2$. De hecho, la ocupación electrónica doble del orbital molecular $8b_2$ en esta configuración dominante del estado 6A_2 (Tabla 2) favorece la interacción orbital de enlace $\text{Ru}(d_{yz}) + \text{H}_2 (\sigma^*)$, al igual que para los estados cuadruplete atractivos. Es interesante mencionar que para la interacción más simple $\text{Ru} + \text{H}_2$, el estado equivalente al estado 6A_2 arriba mencionado correspondiente a la molécula CuRuH_2 es el estado 5A_2 . Este estado también tiene asociado un mínimo relativo, pero a diferencia del estado sextuplete arriba mencionado, para el caso de la interacción $\text{Ru} + \text{H}_2$ el mínimo energético se encuentra por debajo de la energía correspondiente al estado basal de los fragmentos separados, a la vez que no existe barrera energética entre dicho mínimo y el límite de disociación (5,6). Así, en lo que respecta al único canal atractivo de alta multiplicidad, la presencia del átomo de cobre disminuye la capacidad del átomo de rutenio hacia la captura y disociación de la molécula de hidrógeno.

Resulta interesante comentar los resultados obtenidos en esta investigación para la molécula CuRuH_2 en relación a las tendencias experimentales que se han observado en diferentes procesos químicos en los que se han utilizado catalizadores de cobre-rutenio. Como se mencionó en la sección 3.1, se ha encontrado que la presencia de cobre en estos catalizadores afecta la quimisorción de hidrógeno por el rutenio, así como los patrones de selectividad característicos de este metal (47-51). En este sentido, aunque la interacción molecular $\text{CuRu} + \text{H}_2$ considerada en esta investigación representa sólo un crudo modelo

de los sistemas catalíticos utilizados experimentalmente, en virtud de que no incluye efectos debidos a la superficie y, en general, al ambiente químico característico de estos sistemas, es interesante mencionar que existe un paralelismo entre los resultados que se presentan para la interacción $\text{CuRu} + \text{H}_2$ y las tendencias experimentales mencionadas, ya que de acuerdo con los resultados obtenidos para todos los estados investigados de la molécula CuRuH_2 , el cobre inhibe la disociación de la molécula de hidrógeno por el rutenio, favoreciendo la formación de un complejo estable sin una elongación significativa de la molécula de hidrógeno.

Es importante señalar que de acuerdo con los resultados que se desprenden de esta investigación, el cambio en el potencial que presenta el rutenio hacia la disociación de la molécula de hidrógeno está determinado por la interacción metal-metal, mediante la cual el cobre remueve carga del rutenio, lo que a su vez afecta la transferencia de carga del metal hacia el orbital σ^* de la molécula de hidrógeno, inhibiendo así la disociación de esta molécula.

3.3 CONCLUSIONES

En esta investigación se han estudiado los nueve estados electrónicos de menor energía del sistema bimetálico CuRu y los ocho estados de menor energía de la molécula CuRuH₂ que pertenecen a la simetría C_{2v} y para los que el átomo de rutenio es el vecino más cercano de los átomos de hidrógeno. Para la molécula lineal el estado basal corresponde con el estado electrónico ⁴Δ, mientras que el estado ⁴A₂ que se correlaciona adiabáticamente con el límite de disociación CuRu(⁴Σ⁺) + H₂ es el estado de menor energía para la molécula CuRuH₂.

Para todos los estados electrónicos investigados para la molécula CuRuH₂, el átomo de cobre disminuye el potencial del rutenio hacia la disociación de la molécula de hidrógeno. El carácter iónico asociado con los estados de menor energía del fragmento bimetálico, que implica la remoción de densidad electrónica del rutenio, permite explicar la menor elongación de la distancia H-H asociada con los estados de este sistema, respecto a la distancia determinada para los estados de menor energía de la molécula RuH₂.

CAPITULO 4

ESTUDIO DE LA INTERACCION Zn + N₂

4.1 Antecedentes

De acuerdo con los resultados experimentales publicados para la interacción Zn + N₂, obtenidos mediante estudios de absorción y emisión en las regiones del visible y ultravioleta en condiciones de aislamiento matricial (14), existe una eficiente emisión no radiativa asociada con el estado excitado $^1P_1(4p)$ del zinc en presencia de nitrógeno molecular. Así, el espectro de absorción en las regiones mencionadas muestra la existencia de una banda centrada en 210 nm que se asigna a la transición $4p\ ^1P_1 \leftarrow 4s\ ^1S_0$. Cabe mencionar que esta banda se localiza ligeramente corrida hacia el azul respecto al valor de 213.86 nm correspondiente a banda de absorción obtenida para este elemento en fase gaseosa (61). De hecho, este comportamiento para el proceso de absorción del zinc también ha sido observado en matrices sólidas de gases raros (62). Por otra parte, en lo que respecta a la espectroscopía de emisión en matrices de nitrógeno, el zinc presenta un comportamiento diferente al que se observa en matrices sólidas de gases raros, ya que en la matriz de nitrógeno no se detecta en la región UV-Visible ninguna señal de emisión asociada con la transición $4s4p\ ^1P_1 \leftarrow 4s^2\ ^1S_0$ a 210 nm. En realidad, de acuerdo con los resultados publicados hasta la fecha se desprende que no existe emisión de los estados triplete y singlete excitados de menor energía del zinc atómico aislado en matrices de argón. Se concluye entonces que un proceso no-radiativo debe acoplar el estado excitado

del zinc con el estado basal (14).

Con la motivación de apoyar desde el punto de vista teórico la interpretación de los resultados experimentales arriba mencionados, se realizaron cálculos químico-cuánticos sobre la interacción $\text{Zn} + \text{N}_2$. En una primera etapa, se calcularon las superficies de energía potencial asociadas con los estados pertenecientes a los modos de coordinación lateral (C_{2v}) y lineal ($C_{\infty v}$) que se correlacionan con el estado basal, $\text{Zn}(^1\text{S}) + \text{N}_2$, y los dos primeros estados excitados, $\text{Zn}(^3\text{P}) + \text{N}_2$ y $\text{Zn}(^1\text{P}) + \text{N}_2$, de los fragmentos libres. Con base en el análisis de las superficies de energía potencial, se estudió la eficiencia de la transferencia de energía electrónica-vibracional en el marco de la teoría unidimensional de Landau-Zener (27). Asimismo, se evaluó mediante el mismo modelo la posible contribución del acoplamiento espín-órbita entre diferentes estados a este proceso de emisión no-radiativo.

A continuación se presentan algunas de las características de la interacción metal-ligante más importantes obtenidas para las superficies de potencial correspondientes a los estados de menor energía asociados con la interacción $\text{Zn} + \text{N}_2$ y posteriormente se discuten los resultados correspondientes a la aplicación del modelo de Landau-Zener para las diferentes interacciones posibles entre estos estados.

4.2 Discusión de Resultados

4.2.1 Interacción Metal-ligante

a) Modo de coordinación lateral.

En la Figura 4 se presentan las curvas de energía potencial correspondientes a los estados electrónicos pertenecientes al modo de coordinación lateral (side-on) que se correlacionan con el estado basal, $Zn(^1S) + N_2$, y los primeros dos estados excitados de los fragmentos libres, $Zn(^3P) + N_2$ y $Zn(^1P) + N_2$. En una primera etapa, se analizó la interacción del átomo de zinc con la molécula de nitrógeno manteniendo constante la distancia N-N en el valor de equilibrio de la molécula aislada para cada distancia Zn-CM(N_2). Para los estados atractivos detectados a través de estas curvas, se permitió la relajación de la distancia N-N, mediante la optimización de la distancia Zn-N para diferentes ángulos N-Zn-N. Se siguió un procedimiento similar para la construcción de la superficie de energía potencial correspondiente al estado repulsivo 1A_1 que se correlaciona con el estado basal de los fragmentos libres, $Zn(^1S) + N_2$. Para los estados repulsivos restantes, la distancia N-N se mantuvo constante en el valor de equilibrio de la molécula aislada para todo el intervalo de ángulos N-Zn-N que se muestra en la Figura 4.

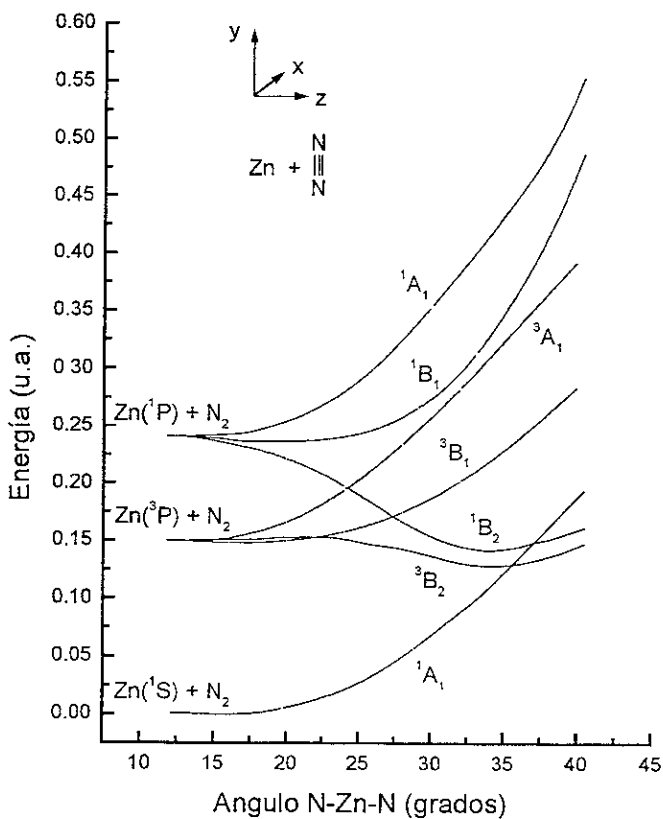


Figura 4

Para este modo de coordinación, el estado electrónico 1A_1 que se correlaciona con el estado basal de los fragmentos separados es repulsivo. Este comportamiento repulsivo también se observa para los restantes estados de la simetría A_1 y los estados de la simetría B_1 que se correlacionan con los límites de disociación de los fragmentos libres $Zn(^3P) + N_2$ y $Zn(^1P) + N_2$. De hecho, sólo los estados 3B_1 y 1B_1 muestran un carácter atractivo.

Para estos estados, los mínimos de energía se encuentran localizados aproximadamente para los mismos parámetros geométricos: una distancia N-N de 2.345 u.a. y un ángulo N-Zn-N de 35°. A pesar de la disminución significativa de la energía asociada con las superficies de potencial correspondientes a estos estados, ambos mínimos energéticos se localizan por encima de la energía de los fragmentos libres en su estado basal: el mínimo asociado con el estado triplete se encuentra a una energía de 0.128 u.a. mientras que la energía correspondiente para el estado singlete es de 0.140 u.a. Así, para estos estados la distancia N-N es aproximadamente 13% mayor que la correspondiente al valor de equilibrio de la molécula aislada.

b) Modo de coordinación lineal

En la Figura 5 se muestran las superficies de energía potencial correspondientes a los estados lineales investigados en el presente estudio. Para cada estado, se analizó primeramente la interacción del átomo de zinc con la molécula de nitrógeno, manteniendo constante la distancia N-N en el valor de equilibrio de la molécula aislada. Para los estados atractivos así detectados, se permitió la relajación de la distancia N-N mediante la optimización de la distancia N-N para diferentes distancias Zn-N1, donde N1 es el átomo de nitrógeno más cercano al centro metálico. Se siguió un procedimiento similar para la construcción de la superficie de energía potencial correspondiente al estado repulsivo ${}^1\Sigma$ que se correlaciona con el estado basal de los fragmentos libres, $\text{Zn}({}^1\text{S}) + \text{N}_2$. Para los estados repulsivos restantes, la distancia N-N se mantuvo constante en el valor de

equilibrio de la molécula aislada para todo el intervalo de distancia Zn-N1 considerado.

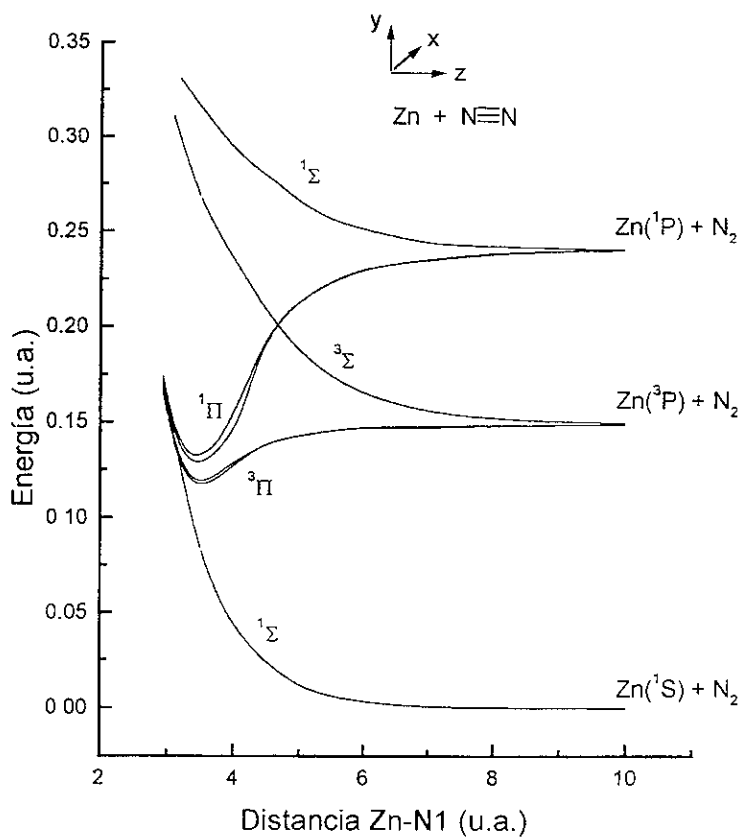


Figura 5

Todos los estados electrónicos tipo sigma son repulsivos, mientras que los estados tipo Π que se correlacionan con los estados excitados $Zn(^3P) + N_2$ y $Zn(^1P) + N_2$ de los fragmentos separados muestran un carácter atractivo. De la misma manera que para los

canales atractivos pertenecientes al modo de coordinación lateral, los estados atractivos correspondientes a la geometría lineal también se localizan por encima del límite de disociación de los fragmentos libres en su estado basal.

El mínimo de mayor interés corresponde a los estados degenerados $^3\Pi_x$ y $^3\Pi_y$ y se localiza a una energía de 0.1182 u.a., para una distancia Zn-N de 3.5 u.a. y una distancia N-N de 2.268 u.a. Para estos estados la distancia N-N tiene un incremento de aproximadamente el 10 % con respecto al correspondiente valor de equilibrio de la molécula aislada.

c) Análisis de Población

Es interesante notar que la distribuciones de carga correspondientes a los estados atractivos $^1B_2 (C_{2v})$ y $^1\Pi (C_{\infty v})$ asociados al límite de disociación $Zn(^1P) + N_2$, muestran la existencia de una transferencia de carga desde el centro metálico hacia la molécula de nitrógeno, como sugiere el análisis de población obtenido a nivel SCF para estos estados (Tablas 5 y 6). Para fines de comparación, se presenta en la Tabla 4 el análisis de población correspondiente al límite de disociación $Zn(^1P) + N_2$ (en la información que se muestra en las tablas 4 a 6 sólo se consideran en el espacio de valencia las funciones tipo 2s y 2p de los átomos de nitrógeno, mientras que para el átomo de zinc se incluyen las subcapas 3d, 4s y 4p).

Para el modo de coordinación lateral, las interacciones orbitales más importantes son las que se establecen entre el orbital π , del ligante con la combinación de orbitales (s -

p_z) del centro metálico, así como la interacción entre el orbital π_z^* del ligante y el orbital p_y del átomo de zinc. Por otra parte, para el estado $^1\Pi$ las interacciones metal-ligante más importantes obedecen el modelo de Chatt-Duncanson (63): la presencia de una donación sigma del ligante hacia el metal, a través de la interacción entre el orbital P_z del Zn originalmente desocupado y el orbital tipo sigma del nitrógeno molecular doblemente ocupado, $p_x(N1) - P_z(N2)$, así como una retrodonación tipo π del centro metálico hacia el ligante, a través de la interacción entre el orbital tipo p_y originalmente con ocupación simple del zinc y el orbital π_y^* desocupado de la molécula de N_2 .

Como ya se mencionó anteriormente, la interacción entre el nitrógeno molecular y el zinc no conduce a la formación de estados estables (es decir, con energía menor a la energía correspondiente a los fragmentos libres en el estado basal $Zn(^1S) + N_2$). Sin embargo, es importante resaltar que la pronunciada disminución de la energía que presentan las curvas asociadas con los estados $^1\Pi (C_{\infty v})$ y $^1B_2 (C_{2v})$ que se correlacionan con el límite de disociación $Zn(^1P) + N_2$ y que está relacionada con las interacciones orbitales arriba mencionadas, juega un papel importante el proceso de emisión no radiativa, ya que como consecuencia de esta disminución energética las curvas de potencial asociadas con estos estados cruzan la curva de potencial correspondiente al estado basal de los fragmentos separados $Zn(^1S) + N_2$, así como las curvas que se correlacionan con el límite de disociación $Zn(^3P) + N_2$, lo que favorece la interacción entre estados con la consiguiente posibilidad de transición entre los mismos, como se discute en el siguiente apartado.

	s	p _x	p _y	p _z	d _{x²-y²}	d _{z²}	d _{xy}	d _{xz}	d _{yz}	Total
Zn	1	0	1	0	2	2	2	2	2	12
N1	1.673	1	1.327	1	-	-	-	-	-	5
N2	1.673	1	1.327	1	-	-	-	-	-	5

Tabla 4. Análisis de Población de Mulliken correspondiente al límite de disociación Zn(¹P) + N₂.

	s	p _x	p _y	p _z	d _{x²-y²}	d _{z²}	d _{xy}	d _{xz}	d _{yz}	Total
Zn	1.061	0.034	0.262	0.257	~2	~2	~2	~2	~2	11.636
N1	1.750	0.98	1.181	1.271	-	-	-	-	-	5.182
N2	1.750	0.98	1.181	1.271	-	-	-	-	-	5.182

Tabla 5. Análisis de población de Mulliken correspondiente al estado lateral ¹B₂.

	s	p _x	p _y	p _z	d _{x²-y²}	d _{z²}	d _{xy}	d _{xz}	d _{yz}	Total
Zn	0.983	0.018	0.383	0.198	~2	~2	~2	~2	~2	11.578
N1	1.559	1.235	1.324	1.427	-	-	-	-	-	5.546
N2	1.556	0.765	1.276	1.279	-	-	-	-	-	4.876

Tabla 6. Análisis de población de Mulliken correspondiente al estado lineal ¹Π_g.

4.2.2. Aplicación del modelo de Landau-Zener.

Una vez obtenidas las superficies de energía potencial correspondientes a los estados asociados con el estado basal $\text{Zn}(^1\text{S}) + \text{N}_2$ y con los dos estados excitados de menor energía $\text{Zn}(^3\text{P}) + \text{N}_2$ y $\text{Zn}(^1\text{P}) + \text{N}_2$, se estimó, mediante el modelo unidimensional de Landau-Zener (27), la contribución de las posibles interacciones entre los diferentes estados electrónicos, al proceso de emisión no radiativa observado para el estado $\text{Zn}(^1\text{P})$ en presencia de nitrógeno molecular bajo condiciones de aislamiento matricial.

Como se muestra en las Figuras 4 y 5, existen cruces entre las curvas asociadas con el estado singlete excitado $\text{Zn}(^1\text{P}) + \text{N}_2$ y la superficie correspondiente al estado basal para los dos modos de interacción. Para la geometría lineal, el cruce entre estos dos estados se presenta en la región repulsiva de las curvas, por lo que no resulta de interés desde la perspectiva del presente estudio, ya que la región energética en que se localiza dicho cruce no es accesible en condiciones de aislamiento matricial. Por otra parte, para el modo de coordinación lateral, el cruce entre las curvas asociadas con los estados $^1\text{B}_2$ y el estado $^1\text{A}_1$ que se correlaciona con el estado basal ocurre en una región cercana al mínimo de la curva $^1\text{B}_2$, por lo que resulta de mayor interés estimar la eficiencia de la transferencia de energía electrónica a vibracional para estos estados.

Existen también cruces entre las curvas correspondientes a los estados $^3\text{B}_1$ y $^3\text{A}_1$ que se correlacionan con el estado $\text{Zn}(^3\text{P}_1) + \text{N}_2$ de los fragmentos libres y el estado $^1\text{B}_2$ asociado con el límite de disociación $\text{Zn}(^1\text{P}_1) + \text{N}_2$. Asimismo, para el modo de coordinación lineal, la curva de energía asociada con el estado $^1\Pi_1$ que se correlaciona

con el límite de disociación $Zn(^1P_1) + N_2$ se cruza con la correspondiente curva del estado $^3\Sigma_1$ que proviene del estado $Zn(^3P_1) + N_2$ de los fragmentos separados. Así, se estimó en el marco del mismo modelo de Landau-Zener, la contribución del acoplamiento espín-órbita entre los estados triplete y los estados atractivos $^1B_2(C_{2v})$ y $^1\Pi_1(C_{\infty v})$ en el proceso de emisión no radiativa del estado $Zn(^1P)$.

En la tabla 7 se muestran la eficiencia calculada para formar Zn atómico en el estado basal asociada con la interacción $^1A_1/^1B_2$, así como la eficiencia asociada con la obtención de zinc en el estado triplete a través de las interacciones $^3A_1/^1B_2$ y $^3B_1/^1B_2$ y $^1\Pi_1/^3\Sigma_1$. Los valores para las diferentes variables utilizados en la ecuación de Landau-Zener se presentan en el apéndice A.

Interacción	Porcentaje de eficiencia de transferencia
$^1B_2/^1A_1(C_{2v})$	6.80
$^1B_2/^3A_1(C_{2v})$	1.00
$^1B_2/^3B_1(C_{2v})$	1.20
$^1\Pi_1/^3\Sigma_1(C_{\infty v})$	0.26

Tabla 7. Probabilidades de transición calculadas para la interacción de los estados 1A_1 , 3A_1 y 3B_1 con el estado atractivo asociado con el límite de disociación $Zn(^1P) + N_2$. Asimismo, se incluye el valor asociado con la interacción lineal $^1\Pi_1/^3\Sigma_1$.

De acuerdo con los resultados mostrados en esta tabla, la eficiencia del canal singulete-singulete es más importante que la debida a las interacciones triplete-singulete. Esto se puede explicar en términos de que la emisión no radiativa vía la interacción

singulete-singulete sólo requiere de inducción vibracional y de que el acoplamiento espín-órbita es relativamente pequeño para el caso del átomo de zinc.

Para la interacción singulete-singulete la probabilidad de salto obtenida (aproximadamente 0.07) resulta importante para un sistema en estado sólido de rápida relajación, como el que se presenta para la interacción Zn-N₂ en condiciones de aislamiento matricial. Es importante mencionar que el valor relativamente pequeño para la probabilidad de salto entre estados puede estar determinado también con la naturaleza unidimensional del modelo de Landau-Zener, mediante el cual se contempla el cruce entre las curvas en un sólo punto, siendo que la existencia de dos coordenadas de reacción independientes asociadas con las superficies de potencial para la interacción Zn + N₂ implican el cruce entre las mismas a través de una línea de intersección.

4.3 CONCLUSIONES

De acuerdo con los resultados obtenidos, la transferencia electrónica-vibracional que puede inducirse dentro del modo de coordinación lateral, entre el estado 1B_2 que se correlaciona con el límite de disociación $Zn(^1P) + N_2$ y el estado 1A_1 asociado con el estado basal de los fragmentos libres $Zn(^1S) + N_2$, representa el factor que más contribuye al proceso de emisión no radiativa observado para el estado $Zn(^1P)$ en presencia de nitrógeno molecular. Asimismo, se concluye que las contribuciones a este proceso debidas al acoplamiento espín-órbita entre los estados triplete 3A_1 y 3B_1 y el estado atractivo 1B_2 , así como la contribución correspondiente al acoplamiento entre los estados $^1\Pi_1/{}^3\Sigma_1$ pertenecientes al modo de coordinación lineal, son significativamente menores a la asociada con la interacción singulete-singulete, lo cual se puede explicar en términos de la magnitud relativamente pequeña de los efectos spin-órbita en el átomo de zinc.

CAPITULO 5

LOGROS Y PERSPECTIVAS

Mientras que en los capítulos 3 y 4 se han presentado los resultados y conclusiones obtenidas para cada una de las interacciones consideradas en esta investigación, $\text{CuRu} + \text{H}_2$ y $\text{Zn} + \text{N}_2$, en este capítulo se resaltan los logros alcanzados y se plantean algunas perspectivas en lo que respecta a la posible aplicación del enfoque metodológico utilizado para abordar el estudio de sistemas de dimensiones mayores.

Por una parte, el estudio realizado para la interacción $\text{CuRu} + \text{H}_2$ con la finalidad de analizar el efecto del átomo de cobre sobre la capacidad del átomo de rutenio hacia la captura y disociación de la molécula de hidrógeno, pudiera aportar elementos útiles y novedosos en lo que respecta a la descripción y análisis del proceso de captura y disociación de la molécula de hidrógeno por sistemas modelo que contienen átomos de transición.

La característica esencial del enfoque metodológico empleado consiste en separar el sistema de interés en dos partes: una interacción simple del tipo $\text{M} + \text{H}_2$, donde M representa un átomo de transición, y un entorno químico que está constituido por todas las especies presentes que no participan directamente en la interacción simple. Esta separación permite analizar los aspectos más importantes asociados con la interacción simple o fundamental, con base en las superficies de energía potencial correspondientes a los estados de menor energía del sistema MH_2 . Estos aspectos pueden incluir, entre otros,

la determinación de los estados electrónicos del centro metálico responsables de la captura y disociación de la molécula diatómica, la configuración electrónica dominante en cada uno de los mínimos energéticos correspondientes a las superficies de potencial asociadas con estos estados electrónicos, así como la determinación de cruces entre las superficies de energía potencial que pudieran jugar un papel determinante en lo que respecta a la interpretación misma del proceso investigado.

De acuerdo con esta propuesta metodológica, es posible utilizar, en mayor o menor medida, la información obtenida para esta interacción como una herramienta de apoyo para analizar el efecto del entorno químico sobre el proceso de captura y disociación de la molécula de hidrógeno por sistemas que contienen dicha interacción simple. Como se ha mencionado anteriormente, en este trabajo se ha analizado el efecto del cobre sobre el potencial que presenta el átomo de rutenio hacia la captura y disociación de la molécula de H_2 , mediante la comparación directa de las superficies de energía potencial correspondientes a los estados de menor energía de los sistemas $CuRuH_2$, RuH_2 y RuH_2^+ .

De manera alternativa a la comparación directa entre las superficies de energía potencial asociadas con diferentes sistemas, la cual se dificulta conforme se incrementan las dimensiones de los mismos, es posible considerar sólo algunos de los aspectos provenientes del estudio de una interacción fundamental, para facilitar el análisis del efecto del entorno químico en el proceso de disociación de la molécula de hidrógeno por un determinado sistema de interés. Así, por ejemplo, las configuraciones electrónicas dominantes en los mínimos de las superficies de energía potencial asociadas con los estados atractivos pertenecientes a la interacción simple $Mo + H_2$ (12) se han utilizado

como guía en estudios comparativos sobre el potencial que presenta el molibdeno para disociar a la molécula de hidrógeno en compuestos modelo binucleares de molibdeno que contienen puentes de azufre. (64,65)

Por otra parte, en lo que respecta al estudio de la interacción $Zn + N_2$, cabe mencionar que los resultados se obtuvieron siguiendo un esquema metodológico estándar, en el que se contempló el cálculo de las superficies de potencial asociadas con los estados electrónicos de menor energía y la aplicación del modelo de Landau-Zener para estimar la interacción entre diferentes estados.

Como ya se ha mencionado, esta investigación se realizó con la finalidad de describir aspectos relacionados con el proceso de emisión no radiativo observado para el estado $Zn(^1P_1)$ en presencia de nitrógeno molecular en condiciones de aislamiento matricial. No obstante, a pesar de que el estudio de esta interacción no fue planteado originalmente en los términos del enfoque metodológico propuesto para la interacción $CuRu + H_2$, en virtud de que en este caso existía un interés específico en modelar el comportamiento espectroscópico observado para el zinc en matrices de nitrógeno, dicha interacción pudiera incluirse dentro del enfoque mencionado, si se plantea como interacción física simple el proceso de emisión del zinc atómico en fase gaseosa y se considera a la molécula de nitrógeno como el entorno químico que puede modificar dicho proceso.

Aunque faltan muchos aspectos por ser considerados en el desarrollo de esta propuesta metodológica, resultan interesantes las perspectivas que puede tener la misma en lo que respecta al estudio de sistemas de mayor dimensión, así como en el sentido de

su posible aplicación para el estudio comparativo del efecto de diferentes entornos químicos sobre una misma interacción simple.

Apéndice A

Parámetros utilizados para la aplicación del Modelo de Landau-Zener unidimensional.

Como se menciona en la sección 1.5, la ecuación asociada con este modelo se puede escribir como:

$$P_{LZ} = \exp \left(- \frac{4\pi^2 V_{12}^2}{h \nu |F_1 - F_2|} \right)$$

donde V_{12}^2 es el elemento de matriz asociado con el acoplamiento entre los estados a considerar en el punto de cruce r_0 , F_1 y F_2 son los gradientes de las curvas diabáticas en este punto y ν es el término correspondiente a la velocidad nuclear. En el presente trabajo, para el cálculo de la velocidad se utilizó la expresión $\nu = (2E_{cin}/\mu)^{1/2}$ donde μ es la masa reducida y E_{cin} es la energía cinética obtenida como la diferencia entre la energía del punto de cruce y la energía correspondiente al límite de disociación del estado excitado que emite no radiativamente $Zn(^1P_1) + N_2$.

El cálculo del elemento de matriz V_{12} depende del tipo de interacción:

Acoplamiento vibrónico: Para la evaluación de la magnitud de la interacción entre los estados 1B_2 y 1A_1 en el punto de cruce mostrado en la figura 4 se estima el elemento de matriz V_{12} asociado con acoplamiento entre estos estados, cuando el sistema en el estado 1B_2 sufre una vibración antisimétrica. En la práctica, se calculó en las cercanías de este

cruce, la energía correspondiente a los estados A' que se correlacionan con los estados 1B_2 y 1A_1 y que surgen de permitir la rotación de la molécula de N_2 alrededor de su centro de masa en el plano del sistema triatómico Zn- N_2 . Para el caso del estado atractivo 1B_2 , la rotación de la molécula de N_2 produce un estado de simetría global A_1 (es decir, el producto directo de la parte electrónica y la parte vibracional de la función de onda produce una función de simetría A_1) que es la misma que la del estado asociado con el límite de disociación en el estado basal. En la figura 6 se muestra la variación de la diferencia de energía entre estos estados en función del ángulo de rotación. Para fines de la aplicación de la ecuación de Landau-Zener, se asignó el valor de 0.0063 u.a. al elemento de matriz V_{12} ; este valor representa la máxima diferencia en energía obtenida para los estados considerados y se obtiene para un ángulo aproximado 23° respecto a la orientación inicial de la molécula de nitrógeno para los estados pertenecientes a la simetría lateral.

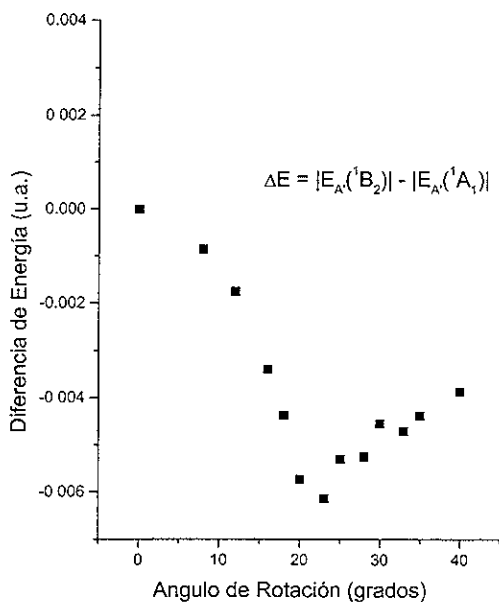


Figura 6.

Acoplamiento espín-órbita: Para el cálculo de la probabilidad de transición asociada con las interacciones singlete-triplete $^1B_2/{}^3A_1$ y $^1B_2/{}^3B_1$ se calculó el potencial de interacción V_{12} con base en el término de acoplamiento espín-órbita, cuya magnitud depende a su vez del elemento metálico considerado y de la simetría puntual de los estados que participan en la interacción.

Para el caso de las interacciones laterales $^1B_2/{}^3A_1$ y $^1B_2/{}^3B_1$, el término de acoplamiento está dado por $V_{12} = (2\zeta/4)^{1/2}$. Para la interacción lineal $^1\Pi_1/{}^3\Sigma_1$, el término de acoplamiento es un medio de la constante de acoplamiento del átomo libre, $V_{12} = \zeta/2$.

De acuerdo con los datos de la referencia 61, la constante de acoplamiento espín-órbita para la configuración tipo 4s4p del zinc atómico toma el valor de 386 cm^{-1} .

RECIBIDO EN EL INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN QUÍMICA Y FÍSICA DE LA UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO, EL 15 DE ABRIL DE 1964.

REFERENCIAS

1. P. R. Armentrout, *Science* **251** (1991) 175.
2. N. Koga y K. Morokuma, *Chem. Rev.* **91** (1991) 823.
3. F. Maseras, A. Lledós, E. Clot y O. Eisenstein, *Chem. Rev.* **100** (2000) 601 y referencias incluidas.
4. M. E. Ruíz, J. García-Prieto y O. Novaro, *J. Chem. Phys.* **80** (1984) 1529.
5. F. Colmenares Landín, "Estudio Químico Cuántico de la Activación de Hidrógeno Molecular por Rutenio" Tesis de Maestría. Facultad de Química, UNAM (1990) y referencias incluidas.
6. F. Colmenares-Landín, S. Castillo, J. M. Martínez-Magadán, O. Novaro y E. Poulain, *Chem. Phys. Lett.* **189** (1992) 378.
7. K. Balasubramanian y J. Z. Wang, *J. Chem. Phys.* **91** (1989) 7761.
8. K. K. Das y K. Balasubramanian, *J. Chem. Phys.* **92** (1990) 6697.
9. M. R. A. Blomberg y E. M. Siegbahn, *J. Chem. Phys.* **78** (1983) 5682.
10. E. M. Siegbahn y M. R. A. Blomberg, *J. Chem. Phys.* **81** (1984) 1373.
11. E. Poulain, F. Colmenares, S. Castillo y O. Novaro, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **210** (1990) 337.
12. J. Li y K. Balasubramanian, *J. Phys. Chem.* **94** (1990) 545.
13. F. Colmenares, A. Ramírez-Solís y O. Novaro, *Chem. Phys. Lett.* **345** (2001) 111.
14. Fernando Colmenares, John G. McCaffrey y Octavio Novaro, *J. Chem Phys.* **114** (2001) 9911.
15. W. H. Breckenridge, *Acc Chem Res.* **22** (1989) 21.
16. C. Crepin, F. Legay, N. Legay-Sommaire y A. Tramer, *Chem. Phys.* **136** (1989) 1.
17. M. L. McKee y S. D. Worley, *J. Phys. Chem. A.* **101** (1997) 5600.
18. D. J. Dooling, R. J. Nielsen y L. J. Broadbelt, *Chem. Engng. Sci.* **54**

- (1999) 3399.
19. E. M. Siegbahn y M. R. A. Blomberg, *Chem. Phys.* **87** (1984) 189.
 20. A. Citra y L. Andrews, *J. Phys. Chem. A.* **104** (2000) 1152.
 21. A. Zacarías, H. Torrens y M. Castro, *Int. J. Quantum Chem.* **61** (1997) 467.
 22. C. W. Bauschlicher, L. G. M. Pettersson y E. M. Siegbahn, *J. Chem. Phys.* **87** (1987) 2129.
 23. J. F. Harrison, *Chem. Rev.* **100** (2000) 679.
 24. A. Szabo y N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry; Introduction to Advanced Molecular Structure Theory*, New York: McGraw-Hill, 1989.
 25. W. Richards y D. L. Cooper, *Ab-initio Molecular Orbital Calculations For Chemists*, Oxford: Clarendon Press, 1985.
 26. F. L. Pilar, *Elementary Quantum Chemistry*, New York: McGraw-Hill, 1968.
 27. H. Eyring, J. Walter y G. E. Kimball, *Quantum Chemistry*, New York: John Wiley & Sons, Inc., 1944.
 28. A. C. Hurley, *Introduction to the Electron Theory of Small Molecules*, New York: Academic Press, 1976.
 29. L. A. Eriksson, *Computational Quantum Chemistry: Applications to Radical cations, polymerisation reactions, polymers and charge transfer systems*, Suecia: Acta Universitatis Upsaliensis 373, 1992.
 30. S. Lunell, *Teoría Aplicada de Orbitales Moleculares*, Suecia: Universidad de Uppsala, 1991.
 31. J. C. Phillips y L. Kleinman, *Phys. Rev.* **116** (1959) 287.
 32. P. A. Christiansen, Y. S. Lee y K. S. Pitzer, *J. Chem Phys.* **71** (1979) 4445
 33. L. R. Kahn, P. Baybutt y D. G. Truhlar, *J. Chem Phys.* **65** (1976) 3826
 34. P. J. Hay, W. R. Wadt y L. R. Kahn, *J. Chem Phys.* **68** (1978) 3059.

35. Ph. Durand y J.C. Barthelat, *Theoret. Chim. Acta* **38** (1975) 283.
36. J. C. Barthelat, Ph. Durand y A. Serafini, *Mol. Phys.* **33** (1977) 179.
37. J. C. Barthelat y Ph. Durand, *Gazz. Chim. Ital.* **108** (1978) 225.
38. M. Pélissier y Ph. Durand, *Theoret. Chim. Acta* **55** (1980) 43.
39. <http://zopyros.ccqc.uga.edu/~kellogg/docs/rltv/node23.html>
40. http://www.adi.uam.es/Docs/Knowledge/Fundamental_Theory/rltv/node14.html
41. http://www.adi.uam.es/Docs/Knowledge/Fundamental_Theory/rltv/node15.html
42. B. Huron, P. Rancurel y J.P. Malrieu, *J. Chem. Phys.* **58** (1973) 5745.
43. S. Evangelisti, J.P. Daudey y J.P. Malrieu, *Chem. Phys.* **75** (1983) 91.
44. <http://rs2.ch.liv.ac.uk/~art/research/charge.html>
45. A. S. Davydov, *Quantum Mechanics*. Pergamon Press, Oxford, 1976.
46. P. W. Atkins, *Quanta. A Handbook of Concepts*. Segunda Edición, Oxford University Press, 1994.
47. J. H. Sinfelt, *Prog. Solid State Chem.* **10** (1975) 55.
48. D. J. C. Yates y J. H. Sinfelt, *J. Catal.* **8** (1967) 348.
49. C. Crisafulli, R. Maggiore, S. Scirè, S. Galvagno y C. Milone, *J. Mol. Catal.* **83** (1993) 237 y referencias incluidas.
50. M. Sprock, X. Wu y T.S. King, *J. Catal.* **138** (1992) 617 y referencias incluidas.
51. J. H. Sinfelt, *J. Catal.* **29** (1973) 308.
52. El programa PSHF fue escrito por J.P. Daudey (Lab. de Physique Quantique, Univ Paul Sabatier, Toulouse, France). El algoritmo GMCP fue desarrollado por R. Carbó, M. Pélissier, J.P. Daudey y J. Rubio.
53. M. Pélissier, *J. Chem. Phys.* **75** (1981) 775.
54. L. A. LaJohn, P. A. Christiansen, R.B. Ross, T. Asharoo y W.C.

- Ermiler, *Chem. Phys.* **36** (1987) 2812.
55. F. B. Van Duijneveldt, *IBM Res. Rep.* RJ 945 (1971).
56. M. M. Hurley, L. F. Pacios, P.A. Christiansen, R. B. Ross y W. C. Ermiler, *J. Chem. Phys.* **84** (1986) 6840.
57. A. J. H. Wachters, *J. Chem. Phys.* **52** (1970) 1033.
58. L. F. Pacios y P. A. Christiansen, *J. Chem. Phys.* **82** (1985) 2664.
59. L. F. Pacios y P. C. Gómez, *Int. J. Quantum Chem.* **49** (1994) 817.
60. G. H. Via, K.F. Drake, Jr., G. Meitzner, F.W. Lytle y J.H. Sinfelt, *Catalysis Letters* **5** (1990) 25.
61. C. E. Moore, *Atomic Energy Levels* (U.S. GPO, Washington, D.C. 1952).
62. V. A. Bracken, P. Gürtler y J. G. McCaffrey, *J. Chem. Phys.* **107** (1997).
63. J. Chatt y L. A. Duncanson, *J. Chem. Soc.* (1953) 2939.
64. H. E. Jardón Valadéz, "Estudio químico-cuántico de la interacción de hidrógeno molecular con sistemas modelo de hierro y molibdeno en medios azufrados" Tesis de Licenciatura. Facultad de Química, UNAM (1996).
65. J. L. Carreón Macedo, "Estudio teórico de la interacción de H₂ con los modelos moleculares Mo₂S₄²⁺, Mo₂(μ-S)₂(μ-SH)₂²⁺, Mo₂(μ-S)₂S₂CH₂²⁺" Tesis de Licenciatura. Facultad de Química, UNAM (1999).