



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

Un estudio, con teoría de funcionales de la densidad, de los aductos: M-H₂O, M= Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu y Zn y de la inserción H-M-OH, M=Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu y Zn.

TESIS
PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

Manuel García Cruz.



TUTOR: Dr. Miguel Castro Martínez AÑO: 2007.



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

A mis Padres

Quienes me han señalado el camino que conduce a lo bueno lo bello y lo verdadero.

A mis hermanos

Que juntos hemos crecidos y compartido carencias y felicidad

Agradecimientos

Agradezco infinitamente a mi asesor el Dr. Miguel Castro por su sabia y amable dirección en la realización de este trabajo. Con él aprendí a dar mis primeros pasos en los cálculos de Química computacional y a interpretar correctamente estos cálculos. Él es sin duda una persona muy importante en mi formación académica.

No tengo palabras para agradecer a la Dra. Virineya Bertin sus sabias observaciones y atinadas críticas en la revisión del manuscrito. Su amabilidad y constante apoyo me proporcionaron la decisión y el ánimo necesarios para la consumación de este trabajo. Deseo manifestar mi más profundo agradecimiento a la Dra. Esther Agacino, por la revisión tan minuciosa y certera de mi trabajo. Especialmente estoy muy agradecido a la Dra. Norah Yolanda Barba, por su disposición e interés en este trabajo, sus correcciones fueron muy valiosas en la elaboración de la tesis.

Quiero agradecer al Dr. Tavizón por sus valiosas críticas y notables aportaciones para elevar la calidad de este trabajo. el ánimo

Igualmente estoy muy agradecido con el Dr. Roberto Salcedo, cuyas sugerencias y observaciones ayudaron a la organización de esta tesis.

. Agradezco sinceramente al Dr. Jorge I. Benítez por su valiosa y fundamental ayuda en la elaboración de este trabajo, así como sus consejos. También quiero agradecer a las Dras. Leticia Feria, Rocío Cartas e Inés Nicolás, así también a mis compañeros del departamento de Química Teórica de que me acompañaron durante este tiempo, Chucho Zavala, Víctor Chávez e Israel Valencia por su ayuda y apoyo incondicional sobre todo en los momentos difíciles.

Agradezco al Posgrado de Ciencias Químicas de la UNAM por el apoyo otorgado para la realización de mis estudios de Maestría.

Hago patente mi agradecimiento a la Dirección General de Asuntos del Personal Académico (DGAPA) por asignarme una beca que me permitió la realización de mi tesis de Maestría dentro del proyecto PAPIIT IN-107905 DGAPA-UNAM.

Estoy en deuda con la UNAM quien considero mi segunda casa, donde he recibido la educación y los conocimientos necesarios para mi formación académica y humana, y que me han proporcionado los elementos más valiosos para mi realización en aras del servicio a México.

Indice.	
PROLOGO	i
ÍNDICE	v
OBJETIVO GENERAL	viii
OBJETIVO ESPECÍFICO	
INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO 1	7
ANTECEDENTES	
1.1 La Molécula H ₂ O y los Metales de Transición	9
1.1.1 Características y propiedades generales de la molécula H ₂ O	9
1.1.2 Características Estructurales, Parámetros y Propiedades de los Metales de Transición de la Primera Fila Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn	11
1.2 Estudio Bibliográfico	20
CAPÍTULO 2	22
METODOLÓGIA	
2.1 Teoría de los Funcionales de la Densidad. (DFT)	26
2.2 Método de Kohn–Sham	28
2.3 Ecuaciones de Kohn-Sham.	28
2.3.1 Aproximaciones para la Correlación e Intercambio Electrónico en los Métodos (DFT). Funcionales BPW-91 y B3LYP	32
2.3.2 Aproximaciones de la Densidad local (LDA) y de Densidad Local de Espin (LSDA)	34
2.3.3 Aproximación del Gradiente de la Densidad (GEA)	36

2.3.4 Aproximación del Gradiente Generalizado (GGA) y Aproximación del Gradiente Meta Generalizado (MGGA)	37
2.4 Correlación Electrónica	39
2.4.1 Funcional B3LYP	41
2.4.2 Funciones Bases y Seudopotenciales	42
2.5 Frecuencias de Vibración.	45
CAPÍTULO 3	
CÁLCULOS Y RESULTADOS PARA LOS ADUCTOS	
3.1 Análisis de Resultados para cada Aducto	50
MT-H ₂ O, MT = Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu y Zn	
3.1.0 Tendencias Globales	79
3.1.1 Frecuencias “bending” del H ₂ O en la Formación de los Aductos MT-H ₂ O (MT=Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu y Zn.)	79
3.1.2 Longitudes de Enlace de los Aductos MT-H ₂ O, MT = Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu y Zn	82
3.1.3 Análisis de la Energía de Unión	83
3.1.4 Análisis de Mulliken (Transferencia de Carga.)	86
CAPÍTULO 4	
CÁLCULOS Y RESULTADOS PARA LA INSERCIÓN DE METALES	
4.1 Análisis de Resultados para cada uno de los Metales de Inserción H-MT-OH (MT= Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu y Zn)	89
4.2 Análisis de las Tendencias para los Metales de Inserción	117
4.2.1 Tendencias de la Energía de Unión de los Compuestos de Inserción	117
4.2.2 Análisis de Poblaciones de Mulliken	120
4.2.3 Análisis de las Longitudes de Enlaces	123

4.2.3.1 Enlaces MT-O	123
4.2.3.2 Enlaces H-MT.en H-MT-OH	124
4.2.3.3 Enlaces O-H	125
4.2.4 Análisis de Frecuencias “stretching“ en los Compuestos de Inserción H-MT-OH	
4.2.4.1 Frecuencias de Vibración del Modo “stretching” del Enlace Metal-Oxigeno	127
4.2.4.2 Frecuencias de Vibración del Modo “stretching” del Enlace Oxigeno-Hidrogeno	129
Conclusiones Finale.	131
APENDICE A1. Postulados de la Mecánica Cuántica	
Postulado 1	135
Postulado 2	137
Postulado 3	138
Postulado 4	139
Postulado5	139
APÉNDICE A2. Métodos Desarrollados para Cálculos en Teoría de Muchos Cuerpos	
A2.1 Métodos Clásicos	142
A2.2 Métodos Cuánticos	145
A2.2.1 Métodos Ab-Initio	146
A2.2.1.2 Ecuación de Schrödinger para sistemas de muchos cuerpos	148
A2.2.1.3 Hamiltoniano de Muchos Cuerpos	149
A2.2.1.4 Aproximación Adiabática de Born-Oppenheimer	150
A2.3 Correlación e Intercambio Electrónico en los Métodos Post-Hartree-Fock (PHF)	
BIBLIOGRAFIA	156

OBJETIVO GENERAL

Estudiar la interacción MT-H₂O (M=Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu y Zn) para predecir sus propiedades magnéticas ó catalíticas.

OBJETIVO ESPECÍFICO

Estudiar las propiedades estructurales y electrónicas de sistemas MT-H₂O (MT=Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu y Zn).

Determinar la formación de los aductos y de los compuestos de inserción que se lleguen a formar. Mediante la optimización estructural y electrónica se determinan los estados basales de cada aducto y del compuesto de inserción respectivo. La optimización estructural implica el conocimiento de las características geométricas (ángulos y distancias de la estructura). La optimización electrónica proporciona el conocimiento de las propiedades electrónicas, magnéticas y catalíticas.

Introducción

Actualmente es de gran interés tecnológico y científico el estudio de la interacción de los metales de transición del primer periodo (Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Ni, Zn), con la molécula de agua^{1,2}. Anteriormente solo se realizaban estudios teóricos y experimentales tomando cationes y aniones de estos metales, pero hoy en día, es posible también realizar estos estudios con los átomos neutros.

Por ejemplo, los cúmulos o nanopartículas de átomos de hierro son prospectos a ser usados como catalizadores para una producción masiva de nanotubos de carbono en fase gaseosa; estos cúmulos se usan en los sitios donde crecen las paredes de los nanotubos bajo condiciones de presión y temperatura altas². También se encontró que al agregar cantidades controladas de agua aumentaba la longitud de los nanotubos de carbono, así como la pureza y la vida del catalizador. Otra área prometedora para la aplicación de catalizadores de hierro en la producción de hidrógeno a partir de agua, usando energía solar. Este método propuesto se basa en el uso de óxidos de hierro con agua y en reacciones tipo redox,³ como:



Cabe destacar que las características mas detalladas de las interacciones de agua con partículas de hierro no se conocen totalmente.

Estudios experimentales recientes sobre este tipo de reacciones (por ejemplo, experimentos de absorción de infrarrojo sobre una matriz aislada) han mostrado el

corrimiento de los picos de las bandas del espectro infrarrojo en el modo” bending “del agua.

En general se sabe que esta reacción química $MT \rightarrow H_2O$ (MT = metal de transición) origina tres isómeros: MH_2O (aducto), $HMOH$ (metal de inserción) y H_2MO . Cada una de estas reacciones juega un papel importante en los procesos de catálisis, quimisorción y absorción, entre otros procesos de H_2O con metales de transición.

En este trabajo estamos interesados en la formación de los dos primeros isómeros, es decir, en los aductos generados a partir del primer isómero, y en los productos de inserción metal-ligante (agua) que se generan en el segundo isómero. Se ha realizado en este trabajo un estudio teórico a primeros principios para encontrar información acerca de los aspectos estructurales y electrónicos, que permitan comprender con mayor precisión las variables responsables en esta interacción metal-ligante, así como en las reacciones químicas que estos sistemas puedan producir.

En esta tesis hemos optimizado completamente las geometrías del sistema metal-ligante: esto es; hemos calculado resultados para las energías de unión ($E = -\left[\sum E_p - \sum E_R \right]$), las distancias y los ángulos de enlace, y para las poblaciones de Mulliken que nos proporciona una visualización de las transferencias de carga. Además, dentro de la aproximación oscilador armónico hemos calculado las frecuencias armónicas de vibración de dichos sistemas. Los cambios en la frecuencia natural del agua son causados por la interacción con el metal de transición. También calculamos las energías de unión que nos representan la energía que mantiene unidos los elementos que conforman los complejos químicos.

Primeramente se realizaron los cálculos para los aductos neutros MT-H₂O con el funcional B3LYP⁵⁸ y con la base 6-311++G(2d,2p). En la segunda parte de este trabajo se realizaron los cálculos para los compuestos de inserciones neutros con los funcionales BPW91 y la base (6-311++G(d, p)). La organización de esta tesis se explica enseguida:

Hemos dispuesto dedicar la primera parte del primer capítulo a una revisión de las características y propiedades físicas y químicas generales, y de los parámetros principales de los metales de transición y de la molécula de agua. En la segunda parte se presenta una discusión sobre los antecedentes, que resulta de una investigación bibliográfica de los artículos consultados, donde se realizaron cálculos teóricos y experimentales relacionados con nuestro tema.

La metodología aplicada se discute con detalle en el capítulo dos, donde se presenta la teoría del funcional de la densidad (DFT), particularmente se incluye una exposición de los elementos de la teoría DFT, que tienen que ver con este trabajo, como son: método de Kohn-Sham, ecuaciones de Kohn-Sham, aproximaciones para la correlación e intercambio electrónico, así como la aproximación local de la densidad (LDA), densidad local de espín (LSDA). También se menciona el funcional BPW91, y el funcional B3LYP, además se incluye una breve descripción sobre la base de funciones que se han usado, a saber, la base 6-311++G(2d,2p).

Para realizar este estudio hemos elegido un método de la Química Cuántica a primeros principios llamado Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT), que se encuentra implementado en el paquete computacional Gaussian03⁴. Este método permite la realización de cálculos para este tipo de estudios de sistemas metal-ligante. La teoría de Funcionales de la Densidad está cimentada en dos importantes teoremas de

Hohenberg y Kohn; el primero establece que para moléculas con estados básicos no degenerados, la energía del estado basal, la función de onda y las demás propiedades electrónicas están determinadas en forma única por la densidad electrónica $\rho_0(x,y,z)$ de ese estado, por lo que se puede decir que la energía del estado basal E_0 es una funcional (función de una función) de la densidad electrónica $E_0 = E_0(\rho_0)$. El segundo teorema nos dice que dada cualquier densidad de prueba de un sistema de N electrones, dentro de un potencial externo $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$, la energía total calculada con esa densidad será siempre mayor o igual que la energía del estado base. Además, en los métodos DFT las ecuaciones de Kohn-Sham proporcionan el tratamiento exacto de la mayoría de las contribuciones a la energía electrónica de un sistema molecular o atómico, incluyendo una mayor aproximación a la energía cinética. El conjunto de ecuaciones no lineales de Kohn-Sham describe el comportamiento de electrones no interactuantes dentro de un potencial efectivo local.

Los sistemas a estudiar son de alta correlación electrónica, esto quiere decir que debido a que contienen muchos electrones, se manifiestan interacciones electrónicas muy complejas que incluyen los efectos de espín y por lo tanto son difíciles de describir, pero que se deben tomar en cuenta.

El método DFT tiene diferentes funcionales para su aplicación práctica; en este trabajo se utilizarán dos funcionales: uno puro: Becke-Perdew-Wang (BPW91) y el funcional híbrido, Becke-Lee-Yang-Perdew (B3LYP)⁵⁰, en este estudio solo se reportan los resultados con el funcional que se acerca más a los datos experimentales que existen.

La base usada para los orbitales de los átomos metálicos y para la del hidrogeno y del oxigeno fueron: (6-311++G(d, p), y (6-311++G(2d, 2p), esta última base considera

para los metales seis componentes para el *core*, tres funciones contraídas para cada número angular en la capa de valencia, funciones difusas y funciones *f*, y para el hidrogeno funciones difusas mas funciones de polarización. Estos conjuntos de bases orbitales son proporcionados por el paquete de Gaussian 03⁴.

Los resultados y el análisis de los cálculos se reportan en la segunda parte de este trabajo, en los capítulos 3 y 4 de la siguiente manera:

En el capítulo tres se destina al análisis de los aductos: Para tener una visión de las geometrías optimizadas de los complejos aductos del estado base y del primer estado excitado se presentan los esquemas obtenidos por medio del Gaussian View del paquete Gaussian 03. El análisis se realiza en forma individual, caso por caso, se explican con detalle las características geométricas y las propiedades obtenidas del cálculo de optimización para el estado base y primer estado excitado de cada compuesto.

En cada una de estas figuras se han anotado: la multiplicidad del estado, las longitudes de los enlaces, los ángulos entre los átomos que forman los diferentes isómeros, sus respectivas cargas obtenidas a través de los cálculos, además el valor de la energía de unión, la frecuencia harmónica fundamental y el momento dipolar, para cada caso. Se muestran también los esquemas de los orbitales HOMO y LUMO obtenidos aplicando el mismo paquete, donde se identifica el valor del “gap” de energía y que proporcionan las características que definen el tipo de enlace. En la segunda sección de este capítulo se analizan las tendencias generales de estos aductos. Se muestran distintas gráficas de las tres enlaces que se presentan: MT-O, O-H y H-MT, que ilustran las tendencias de los enlaces de la interacción metal-molécula, estas son: gráfica de distancias de enlace, gráfica de energías de unión y de las frecuencias armónicas de

vibración del modo “bending” del H₂O. Por último se realizan los análisis de poblaciones de Mulliken para cada uno de los elementos de la reacción.

En el cuarto y último capítulo se estudian los resultados para los compuestos de inserción obtenidos de la aplicación del paquete Gaussian 03. Además se incluyen las gráficas de energías de unión para cada caso y las gráficas de las frecuencias armónicas de vibración del modo “stretching” del enlace O-H. Por último se realizan los análisis de poblaciones de Mulliken, de los complejos de inserción y se representan gráficamente.

Finalmente, se incluye en las conclusiones un estudio crítico general de todo el trabajo y se proponen rutas alternativas para su continuidad.

Al final de esta tesis se incluye dos apéndices, en el primero se menciona los temas sobre los postulados de la mecánica cuántica, mientras que en el segundo apéndice trata sobre la teoría de los métodos clásicos y cuánticos.

CAPÍTULO

1

Antecedentes.

1.1 La Molécula de H₂O y los Metales de Transición

1.1.1 Características y Propiedades Generales de H₂O

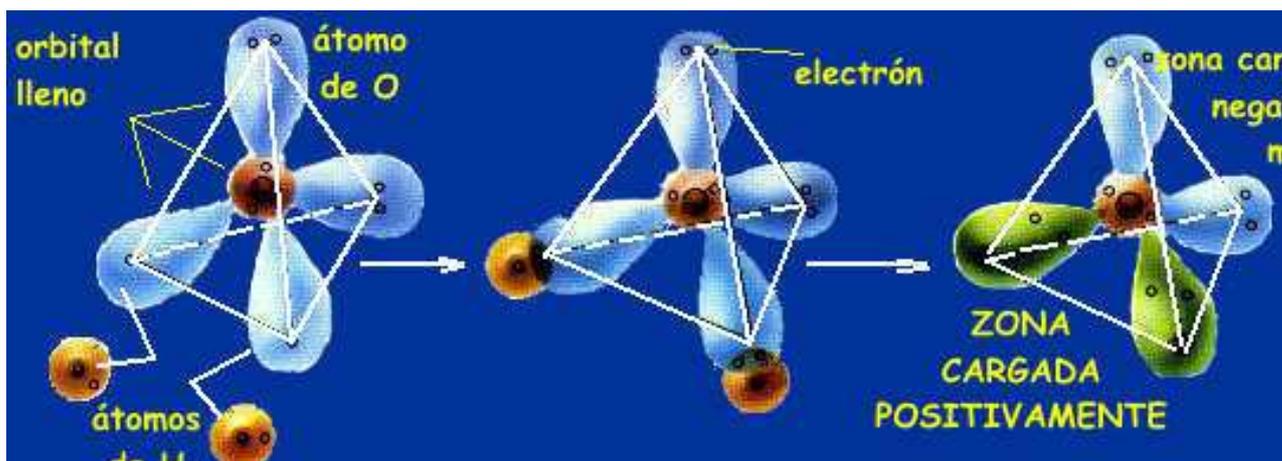
Un conocimiento generalmente aceptado es que el agua natural que conocemos es un compuesto químico de fórmula H₂O, pero no es así de simple, debido a su gran capacidad disolvente, toda el agua que se encuentra en la naturaleza contiene diferentes cantidades de diversas sustancias en solución y hasta en suspensión, lo que corresponde a una mezcla, es por lo tanto, un compuesto molecular engañosamente simple. Ahora bien, el agua químicamente pura H₂O tiene tres átomos, dos enlaces covalentes y un momento dipolar significativo, igual a 1.8 debyes, estas características la convierten en

una sustancia peculiar con propiedades que la hacen esencial para la vida. Es un conservador de calor, un ácido, una base, un débil conductor de la electricidad y es el solvente universal, además, juega un amplio intervalo de papeles para la regulación del clima en la Tierra.⁵

Dado que el átomo de oxígeno presenta dos pares de electrones no apareados, para explicar la formación de la molécula H₂O dentro de la teoría del enlace de valencia (TEV)^{6,7} considera que de la hibridación de los orbitales atómicos *2s* y *2p* del oxígeno resulta la formación de 4 orbitales híbridos *sp*³. Del traslape de dos orbitales híbridos *sp*³ con el orbital *1s* de los dos átomos de hidrogeno se forman dos enlaces covalentes-polar que generan la formación de la molécula de H₂O. Los otros dos orbitales *sp*³ se ven orientados hacia los vértices de un tetraedro triangular regular, dando lugar a los pares de electrones no compartidos del oxígeno. Esto cumple con el principio de exclusión de Pauli (hablaremos con detalle de esto en la metodología) y con la tendencia de los pares de electrones a separarse entre sí lo más posible. La teoría del orbital molecular (TOM)⁶¹ considera en descomponer la molécula poliatómica en fragmentos mas sencillos, de los cuales se consideran perfectamente sus sistemas de orbitales moleculares esta es denominada método de los fragmentos moleculares. Finalmente, se combinan entre si los orbitales moleculares de los distintos fragmentos mediante las reglas y razonamientos pertinentes. La molécula del H₂O se puede descomponer hipotéticamente en dos fragmentos. Esta descomposición no es real desde el punto de vista químico. Uno de los fragmentos es la agrupación H.. ..H y el otro fragmento es el átomo de oxígeno.

Experimentalmente⁷ se ha encontrado que el ángulo que forman los 2 enlaces covalentes oxígeno-hidrógeno es de 105° y la longitud de enlace es de 0.96 Å. Además,

se requiere de 118 kcal /mol para romper cada uno de estos enlaces covalentes de la molécula de H₂O. El hecho que el ángulo experimental de enlace sea menor que el esperado teóricamente (109°) se explica como resultado del efecto de repulsión de los dos pares de electrones no compartidos del oxígeno, que son muy voluminosos y comprimen el ángulo de enlace hasta 105°.



Las fuerzas de repulsión se deben a que los electrones tienden a mantenerse alejados al máximo, (porqué tienen la misma carga) y si no están apareados también se repelen. Además, los núcleos atómicos de átomos iguales se repelen mutuamente. Las fuerzas de atracción se deben a que los electrones y los núcleos se atraen mutuamente porque tienen cargas opuestas; los espines opuestos permiten que dos electrones compartan la misma región pero manteniéndose alejados lo más posible del resto de los electrones. La estructura de una molécula es el resultado neto de la interacción de estas fuerzas de atracción y de repulsión entre los electrones y núcleos de cada átomo que forman la molécula.

De acuerdo con la definición de ácido base de Bronsted-Lowry ⁸, los dos pares de electrones no compartidos del oxígeno en la molécula de H₂O le proporcionan las

características de base. Los dos enlaces covalentes de la molécula H_2O son polares, debido a que el átomo de oxígeno es más electronegativo (tendencia del átomo de atraer a los electrones del enlace) que el hidrógeno, esta molécula tiene un momento dipolar 1.8 D, lo que también implica que la molécula del agua sea no es lineal. El agua es un compuesto tan versátil debido principalmente a:

1° El tamaño de la molécula es muy pequeño.

2° La molécula es buena donadora de pares de electrones.

3° Forma puentes de hidrógeno entre sí y con otros compuestos de hidrógeno que tienen enlaces polares, como: N-H, O-H, y F-H.

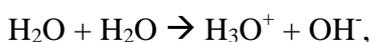
4° Tiene una constante dieléctrica muy grande

5° Tiene una gran capacidad para reaccionar con compuestos para formar otros compuestos que también son solubles.

Si un enlace covalente está formado por átomos de diferente electronegatividad, se dice que es un enlace polar y mientras mayor sea la diferencia de electronegatividades entre los átomos más polar será el enlace resultante. Debido a la electronegatividad de los átomos, los electrones del enlace no están repartidos equitativamente, en consecuencia, un extremo del enlace es relativamente positivo (forma un polo positivo, de carga parcial positiva, δ^+) y el otro extremo es relativamente negativo (forma un polo negativo, de carga parcial negativa, δ^-), por lo que se dice, que el enlace es polar o posee polaridad. Cuando el centro de carga positivo no coincide con el centro de la carga negativa se dice que la molécula resultante es polar y que forma un dipolo. La polaridad de los enlaces puede conducir a la polaridad de las moléculas afectando a los puntos de fusión, de ebullición y a la solubilidad de los compuestos. También determina el tipo de reacción química que pueda ocurrir en ese enlace e incluso afectar la reactividad de los enlaces cercanos. Por eso se dice que la

polaridad de los enlaces químicos está íntimamente relacionadas con las propiedades químicas físicas y con las propiedades de las moléculas.

De acuerdo a la definición de Lowry-Bronsted, la fuerza de un ácido depende de su tendencia a aceptar un protón. Un ácido es una sustancia donadora de protones y una base es una sustancia aceptora de protones. En el agua pura se lleva a cabo una reacción de intercambio de protones que emigran de un par de electrones a otro y se representa con la ecuación química,



debe notarse que las tres especies químicas H_2O , H_3O^+ y OH^- son especies con carga que difieren solamente en el número de protones ligados a los pares de electrones en las regiones de valencia de los átomos de oxígeno. Como el agua reacciona con ella misma para formar especies químicamente ácidas: H_3O^+ (donador de protones) y especies químicamente básicas OH^- (aceptor de electrones) se dice que es un compuesto anfótero (que se comporta como ácido o como base).

1.1.2 Características Estructurales, Parámetros y Propiedades

Generales de los Metales de Transición de la Primera Fila Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu y Zn.

Recordemos que los elementos de transición comprenden tres series de 10 elementos cada una en la parte media de la tabla periódica. Los elementos de transición incluyen algunos elementos de los más importantes y familiares, tales como: el hierro,

el cobre, el níquel, cobalto y la plata. También incluyen numerosos elementos que seguramente resultan poco comunes, pero tienen importancia en la tecnología moderna. Los elementos de transición son numerosos y cada uno tiene propiedades químicas que los distinguen, No se expondrán en este trabajo las propiedades químicas individuales de cada uno de estos elementos, sin embargo, se consideran los aspectos más generales de su comportamiento químico, tales como sus propiedades en su estado de oxidación característico. Si llegamos a comprender los patrones de comportamiento químicos en términos de configuraciones electrónicas, carga nuclear y otras propiedades claves, tendremos las bases para comprender una gran cantidad de hechos fisicoquímicos exhibidos por estos metales. Para comprender muchas de las aplicaciones de las propiedades de los elementos de transición en la tecnología se deben de comprender antes bien sus estructuras y. configuraciones electrónicas.

Para los metales de transición la pérdida de electrones para alcanzar la configuración del gas noble cercano no es factible, pues perdería muchos electrones, como ocurre en los átomos de los bloques *s* y *p*, llamados elementos representativos. Así que al formar iones los metales de transición pierden los primeros electrones de la capa *s* de valencia y después tantos electrones *d* como se requiera para formar un ión de una carga en particular. No hay reglas sencillas que predigan la carga o iones de los elementos de transición.⁹

Tabla (1.1) Parámetros principales de Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu y Zn ^{10,11}

	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
No. Atómico	24	25	26	27	28	29	30
Configuración Electrónica.	$3d^5 4s^1$	$3d^5 4s^2$	$3d^6 4s^2$	$3d^7 4s^2$	$3d^8 4s^2$	$3d^{10} 4s^1$	$3d^{10} 4s^2$
Radio covalente (Å)	1.27	1.39	1.25	1.26	1.21	1.38	1.31
Radio Iónico (Å)	0.69	0.80	0.64	0.63	0.78	0.69	0.74
Energía de Ionización (kJ/mol)							
Primera	653	717	759	758	737	745	906
Segunda	1592	1509	1561	1646	1753	1958	1733
Tercera	2987	3248	2957	3232	3393	3554	3833
Estados de Oxidación.	2,3,6	2,3,4,7	2,3,6	2,3	2,3	1,2	2
Densidad (g/cm ³)	7.14	7.43	7.87	8.90	8.91	8.95	7.14
Conductividad eléctrica	12	1	16	25	23	93	27
Punto de ebullición (°C)	2665	2150	3000	2900	2730	2595	906
Punto de Fusión (°C)	1875	1245	1536	1495	1453	1083	419.5
Descubridor.	Vaughlin en 1797	Johann Gahn en 1774		George Brandt en 1737	Alex Constedt en 1751		Andreas Marggraf en 1746

Características y propiedades generales de los metales de transición de la primera fila

Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu y Zn

Cromo.

El cromo es un metal de color blanco plateado, duro y quebradizo, sin embargo, es relativamente suave y dúctil cuando no está tensionado o cuando está muy puro. Sus principales usos son: la producción de aleaciones anticorrosivas de gran dureza y

resistentes al calor y como recubrimiento para galvanizado. El cromo elemental no se encuentra en la naturaleza. Su mineral más importante por abundancia es la cromita.

La gente está expuesta al cromo o compuestos de cromo a través de la respiración o al comerlo o beberlo y a través del contacto con la piel. El nivel de cromo en el aire y en el agua es usualmente bajo como en el agua de pozo, pero el agua de pozo contaminada puede contener el peligroso cromo (VI); cromo hexavalente. Para la mayoría de la gente, la mayor ruta de entrada de cromo (cromo III) es en la comida. Cuando la comida es almacenada en tanques de acero o latas, las concentraciones de cromo pueden aumentar. El cromo III es un nutriente esencial para los humanos y la falta de este puede causar trastornos del corazón.

El cromo se obtiene principalmente a partir del mineral cromita, FeCr_2O_4 . El 60% de cromo que se produce forma aleaciones basadas en cromo; un 20 % se utiliza para compuestos químicos (incluyendo el compuesto electrolítico) y el resto llega a los altos hornos y otros materiales refractarios (de temperatura alta).

El cromo VI es un peligro para la salud, y es mayor el riesgo para la gente que trabaja en la industria del acero y textil, puede causar reacciones alérgicas, como erupciones cutáneas. El cromo VI puede causar irritación de nariz y sangrado al ser respirado. Otros problemas de salud que son causados por el cromo VI son: erupciones cutáneas, malestares estomacales, problemas respiratorios, debilitamiento del sistema inmune, daños en los riñones e hígado, alteración del material genético y cáncer de pulmón.

Manganeso.

El manganeso puro no se encuentra en la naturaleza en esa forma, se combina con cloro, oxígeno, azufre. Con el carbono también puede combinarse para formar compuestos orgánicos de manganeso como pesticidas o aditivos de gasolina. Es poco

abundante y necesario para la salud por lo que podemos encontrarlo en los alimentos como granos y cereales, y en el organismo como parte de enzimas como la arginasa. La ingesta diaria requerida es de aproximación 3-9 mg.

La exposición hacia el ambiente es por centrales eléctricas, hornos de coque, plantas de acero y polvo generado de la industria minera con la exposición constante sobre trabajadores, además de los pesticidas ya mencionados, todo con el consecuente asentamiento en agua contaminándola. Es por esos medios que los seres vivos quedan expuestos al metal, sin embargo, también existe naturalmente en ríos, lagos y agua subterránea.

Individuos bajo una exposición larga pueden sufrir perturbaciones mentales y emocionales, además de exhibir lentitud en movimientos y mala coordinación que en conjunto se le llama “manganismo.” El contacto por meses o por años causa daño en el cerebro. La exposición al hombre por vías aéreas puede afectar la habilidad motora y puede provocar inmovilidad en manos, afectar el equilibrio, problemas respiratorios y alterar la función sexual.

Hierro.

El hierro es el cuarto elemento más abundante en la corteza de la tierra (5%). Es un metal maleable, tenaz, color gris plateado y magnético. Los dos minerales principales son la hematita, Fe_2O_3 , y la limonita $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Las piritas, FeS_2 , y la cromita, $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$. El hierro se encuentra en muchos minerales de azufre y de cromo, también se encuentra en muchos otros minerales y está presente en aguas freáticas y en la hemoglobina roja de la sangre. La presencia de hierro en el agua provoca precipitación y coloración en el agua. Existen técnicas de separación del hierro del agua.

El uso más extenso del hierro es para la obtención de aceros estructurales; también se producen grandes cantidades de hierro fundido y de hierro forjado. Entre otros usos de hierro y de sus compuestos se tiene la fabricación de imanes, tintes (tintas, papel, pigmentos pulidores) y abrasivos.

El hierro puede ser encontrado en la carne, vegetales y cereales. El cuerpo humano absorbe hierro de animales más rápido que el hierro de las plantas. Es una parte esencial de la hemoglobina; el agente de la sangre que transporta el oxígeno a través de nuestro cuerpo. El hierro puede provocar conjuntivitis, si éste tiene contacto con los tejidos y permanece en ellos. La inhalación crónica de concentraciones excesivas de vapores y polvos de óxidos de hierro puede desarrollar una neumoconosis. La inhalación de concentraciones excesivas de óxido de hierro puede incrementar el riesgo a cáncer pulmonar.

Cobalto

El cobalto se parece al hierro y al níquel, tanto en estado libre como combinado. Se encuentra distribuido con amplitud en la naturaleza y forma aproximadamente el 0.001% del total de las rocas ígneas de la corteza terrestre, en comparación con el 0.2% del níquel. Se halla en meteoritos, estrellas, en el mar, en aguas dulces, suelos, plantas, animales. Se observan trazas de cobalto en muchos minerales de hierro, níquel, cobre, plata, manganeso y zinc; pero los minerales de cobalto importantes en el comercio son los arseniuros, óxidos y sulfuros. El cobalto y sus aleaciones son resistentes al desgaste y a la corrosión, aun a temperaturas elevadas. Entre sus aplicaciones comerciales más importantes están: la preparación de aleaciones para uso a temperaturas elevadas, aleaciones magnéticas, aleaciones para maquinas y herramientas, sellos de vidrio y aleación dental. Las plantas y animales necesitan cantidades pequeñas de cobalto. Su

isótopo radiactivo producido artificialmente es el cobalto-60, se utiliza mucho en la industria, la investigación y la medicina.

El cobalto es ferromagnético y se parece al hierro y al níquel en su dureza y resistencia a la tensión, tiene la capacidad para su uso en máquinas, y propiedades térmicas y comportamiento electroquímico. A este metal no lo afecta el agua ni el aire en condiciones normales, mas sin embargo es atacado con rapidez, por ácidos fuertes como el ácido sulfúrico, al ácido nítrico, el ácido clorhídrico. También es atacado pero muy lentamente por bases, como el hidróxido de amonio y el hidróxido de sodio, esta ampliamente dispersado en el ambiente, por que lo se esta expuesto a respirarlo en el aire. El cobalto es beneficioso para los seres humanos porque forman parte de la vitamina B12, la cual es esencial para la salud. El cobalto es usado para tratar la anemia en mujeres embarazadas porque estimula la producción de glóbulos rojos.

Las concentraciones muy altas de cobalto puede ser dañinas para la salud, cuando se respira elevadas concentraciones de cobalto a través del aire experimentamos daños en los pulmones, como asma y neumonía, esto ocurre principalmente con la gente que trabaja con cobalto. Los efectos sobre la salud como resultado de altas concentraciones de cobalto son: vómitos y náuseas, problemas de visión, problemas de corazón y daños en la tiroides.

Níquel.

El níquel no es un elemento muy abundante, se presenta en combinaciones con el arsénico, antimonio y azufre. Después de separar el níquel de otros elementos metálicos donde usualmente se presenta, el material se calcina formando NiO, el cual es a su vez reducido por coque para formar el metal bruto. El níquel bruto normalmente es

refinado por electrolisis utilizando electrodos de níquel y un electrolito que contiene tanto sulfato de níquel como sulfato de amonio. Cerca del 80 % de níquel que se produce se utiliza en la fabricación de aleaciones. Entre las más importantes se encuentra el acero inoxidable, que a su vez contiene importantes cantidades de cromo y de nicromo (esta compuesto de 80% níquel y 20% cromo). Estas aleaciones se emplean en la fabricación de partes resistentes al calor y otras aplicaciones que produzcan metales resistentes a la corrosión.

El níquel metálico se disuelve lentamente en ácidos minerales diluidos. Resulta sorprendente que este metal no se disuelva con facilidad en el ácido nítrico concentrado. El ataque del ácido oxidante fuerte sobre la superficie del metal da como resultado la formación de una cubierta protectora de óxido que evita que continúe la reacción. En sus compuestos casi siempre se encuentra el níquel en el estado de oxidación $+2$.

El níquel se encuentra en el ambiente en pequeñas concentraciones. La aplicación más común del níquel es el uso como ingrediente del acero y de otros productos metálicos. Este además puede ser encontrado en artículos de joyería. Los alimentos naturales contienen pequeñas cantidades de níquel entre los que se encuentran el chocolate y las grasas. El níquel en dosis altas puede ser peligroso para la salud, algunas de las consecuencias son: la elevada probabilidad de desarrollar cáncer de pulmón, nariz, laringe, y próstata, enfermedades y mareos después de estar expuesto a gases de níquel, fallos respiratorios, defectos de nacimiento y reacciones alérgicas.

Cobre.

Es uno de los metales de transición más importante, su utilidad se debe a la combinación de sus propiedades químicas, físicas y mecánicas, así como a sus propiedades eléctricas y su abundancia. El cobre fue uno de los primeros metales usados

por los humanos. La mayor parte del cobre del mundo se obtiene de los sulfuros minerales como la calcocita, covelita, calcopirita, bornita y enargita. Los minerales óxidos son la cuprita, tenorita, malaquita, azurita, crisocola y brocantita.

El cobre es el primer elemento del subgrupo Ib de la tabla periódica y también incluye los otros metales como la plata y el oro. Su átomo tiene la estructura electrónica $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$.

De los cientos de compuestos de cobre, sólo unos cuantos se fabrican de manera industrial. El más importante es el de sulfato de cobre (II) pentahidratado $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, las principales aplicaciones de los compuestos de cobre las encontramos en la agricultura, en especial como funguicidas e insecticidas; como pigmentos; en soluciones galvanoplásticas; en celdas primarias; y como catalizadores. El cobre es una sustancia muy común en la naturaleza, exposiciones de periodo largo al cobre pueden irritar la nariz, la boca y los ojos y causar dolor de cabeza, de estomago, mareos, vómitos y diarreas. Una concentración alta de cobre puede causar daño al hígado y los riñones e incluso la muerte.

Zinc.

Es de los mas abundantes en la corteza terrestre, es de color brillante blanco-azulado es su forma pura y sus formas combinadas dan cloruros, óxidos, sulfuros y sulfatos de zinc. Su aleación con cobre se usa para fabricar monedas en E.U. y otras aleaciones se usan para latón y bronce. También como revestimiento para prevenir corrosión en compartimientos de baterías secas. El contacto con el ambiente se da por procesos naturales y por actividades como la minería, en industrias productoras de acero, de la combustión de petróleo e incineración de desperdicios. La lluvia puede precipitarlo lo que conduce posteriormente al contacto con agua subterránea, lagos, ríos

y arroyos o adherirse a sedimentos del suelo donde queda la mayor parte que no se disuelve en agua.

El zinc es un elemento esencial de la dieta y su deficiencia puede causar algunos problemas, pero las altas concentraciones a niveles de 10-15 veces mayor de la requerida de 15 mg resulta nocivas para la salud. Puede provocar calambres estomacales, náuseas, vómito, y la exposición prolongada ocasiona anemia, disminución de colesterol beneficioso. No se sabe si niveles altos puedan afectar la reproducción humana como lo ocasiona en ratas, a las cuales las hacen estériles, y en experimentos en la piel de conejos y ratones les produjo irritación.

1.1.2 Estudio Bibliográfico.

J. W. Kauffman y colaboradores¹² realizaron un estudio experimental sobre las reacciones de los átomos Cr, Fe, Co, Ni, Cu y Zn con la molécula de agua, sobre una matriz de argón, condensados a una temperatura de 15 °K. Encontraron un resultado importante: que estos átomos metálicos excepto el níquel forman un aducto con el agua. Esta conclusión surge como el resultado de la observación de un decrecimiento en la frecuencia del modo “bending” del agua. Este comportamiento peculiar del níquel de no formar aducto ni producto de inserción es único entre los metales de transición de la primera fila. Obtuvieron empleando fotólisis, que estos aductos forman una molécula de HMOH, que es el producto de inserción, excepto para el zinc. Esta molécula de HMOH resultó no lineal en todos los casos. Además, en la fotólisis durante la deposición identificaron la formación de especies de CuOH y ZnOH. También obtuvieron las frecuencias de infrarrojo para estas moléculas. Estos mismos autores realizaron un estudio semejante para los átomos de Sc, Ti y V⁽¹³⁾. Observaron que estos metales se

insertaron espontáneamente en un enlace de OH del agua para formar moléculas de HMOH, que nuevamente resultaron ser no lineales. Aplicaron fotólisis a las especies HMOH, que produjeron solo óxido metálico MO. También calcularon las frecuencias para estos casos y sugirieron los modos vibracionales correspondientes.

Luning Zhang et. al.¹⁴ reportaron el estudio experimental de las reacciones de Fe con H₂O y FeO con H₂O, para las cuales obtuvieron las moléculas Fe(OH)₂ y HFeOH, siendo el compuesto de inserción el isómero de menor energía. Obtuvieron con fotólisis que los átomos de hierro pudieron insertarse en los enlaces OH, en moléculas de agua para formar especies multimetal-oxo que incluyen HFeOFeOH, HFeOFeOH y posiblemente HFeOFeOFeH, las cuales identificaron por sustituciones isotópicas y de cálculos de funcionales de la densidad. Analizaron las superficies de energía potencial para la reacción $\text{Fe} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{FeO} + \text{H}_2$ de donde obtuvieron trayectorias de reacción que incluyen varios estados de mínima energía y estados importantes de transición. Finalmente concluyen con proposiciones interesantes de tendencias de comportamiento que enumeramos enseguida: 1) En las reacciones entre los metales de transición de la primera serie y la molécula del agua se producen dos trayectorias de reacción exotérmicas que conducen al enlace covalente H₂MO y a MO+H₂O. Proponen que estas superficies de energía potencial involucran un acoplamiento de espín-orbital, que es responsable de la formación de moléculas H₂MO de bajo espín; y de alto espín sólo para reacciones con Fe y Mn, en las cuales, la formación de monóxidos es la única reacción observada.

2) Debido a las diferentes configuraciones de electrones de valencia, los electrones 3d de estos metales se inclinan a participar en la reacción para formar estados de oxidación más altos. Por lo tanto, la ruta de H₂MO es energéticamente favorecida bajo el canal MO + H₂. En contraste, los átomos de Fe y Mn se insertan en los enlaces O-H para

formar bimetales o trimetales y solamente los electrones 4s están involucrados en el enlace.

Investigaciones con espectroscopia de infrarrojo^{15 16} mostraron que los átomos de vanadio reaccionaron con agua para formar la molécula de inserción HVOH espontáneamente. Además en la fotólisis de banda ancha produjeron el H₂VO y el monóxido de VO. Este grupo de trabajo ha realizado también cálculos con DFT con el interés de observar tendencias de los metales de transición de la primera serie. Enseguida se enumeran algunas tendencias particulares de este tipo de reacciones que observaron:

Sc⁺, Ti⁺, V⁺ resultan ser más reactivos que sus óxidos, en cambio, Cr⁺, Mn⁺ y Fe⁺ son menos reactivos que sus óxidos. El producto primario observado en la reacción reversible: $MO^+ + H_2 \rightarrow M^+ + H_2O$ es un estado excitado de bajo espín del catión, lo que significa que el espín total, más que las energías de reacción es la característica más importante de la reacción¹⁷.

Se pueden puntualizar dos factores de importancia del espín en las reacciones primarias ($M^+ + H_2O \rightarrow MO^+ + H_2$): 1) Si usamos cationes de alto espín del estado base en la reacción, se observa que el estado basal del producto MO⁺ queda, sin embargo, con bajo espín; por supuesto, si se usa un estado excitado del catión de bajo espín, el producto MO⁺ estará en su estado base. Sin embargo, la gran diferencia entre usar cationes de alto espín o bajo espín, como reactantes no está en el producto final, sino en la eficiencia de las reacciones. Mientras que cationes de alto espín, sí reaccionan para dar productos MO⁺ de bajo espín, la eficiencia es realmente muy baja, en cambio en las reacciones que principian con un catión de bajo espín proceden rápida y eficientemente¹⁸

Los estados base de los cationes de alto espín de Sc^+ y Ti^+ sí producen MO^+ de bajo espín, aunque ineficientemente, sin embargo, el estado base del V^+ no realiza el cruce de espines para producir el estado triplete VO^+ .

El primer del estado excitado quintuplete del V^+ (${}^5\text{F}(\text{sd}^3)$) también sigue la tendencia establecida para los cationes del Ti y el Sc de alto espín, esto es, que la producción de MO^+ de bajo espín es ineficiente, que pudiera ser debido al esquema de ocupación (ambos estados base de alto espín del Sc^+ y Ti^+ tienen un orbital s con un electrón desapareado) o bien debido simplemente a una energía extra disponible del estado ${}^5\text{F}$. Sobre la reacción de $\text{Ti}^+ + \text{H}_2\text{O}$ se produce un intermediario antes de la eliminación de H_2 , en la cual los átomos de hidrógeno están asociados muy cercanamente con el átomo de Ti. Sin embargo, dicha reacción no tiene enlaces covalente σ H-Ti. En vez de esto, el intermediario inmediato a la eliminación del H_2 puede ser visto como un complejo ión-molécula, con alguna donación de densidad electrónica desde el enlace σ H-H hacia el átomo de Ti y alguna retrodonación desde un orbital d del titanio al orbital σ^* de H-H ⁽¹⁹⁾

Para los proceso de eliminación de H_2 (o de la adición H_2 en el proceso inverso) se proponen dos posibilidades: la eliminación desde un producto intermediario: H_2MO^+ ⁽¹⁸⁾ o la eliminación desde un estado de transición tetra centrado. ²⁰

Lars-Åke Näslund e.t. al ²¹ realizaron un estudio combinado teórico-experimental donde muestran evidencia directa de la mezcla de orbitales de agua con iones de metales de transición solvatados. Ellos emplearon la técnica de espectroscopía de absorción de rayos X de soluciones acuosas de iones metálicos (oxígeno 1s XAS) y cálculos de (DFT).

En un estudio teórico con funcionales de la densidad (DFT/BPW-91) de la interacción de una molécula H_2O con pequeños cúmulos de 1, 2, 3 y 4 átomos de hierro

neutros, aniones y cationes, G. L. Gustev y colaboradores²² encontraron que tanto FeH_2O como $\text{Fe}_2\text{H}_2\text{O}$ en sus tres formas: neutra, catiónica y aniónica poseen un gran número de isómeros de baja energía. Ellos determinaron que el estado base del $\text{Fe}_2\text{H}_2\text{O}$ podía ser un singulete en el cual, los excesos de las densidades de espín en los átomos de hierro están acopladas antiferromagnéticamente, aunque sus cálculos de frecuencias de vibración y resultados experimentales indican que el estado observado en la matriz tiene una multiplicidad de espín igual a 9. Observaron que los estados base para las tres especies contienen el grupo OH y corresponden a una molécula de H_2O no asociada a la mitad. Encontraron que los estados base de: $\text{Fe}_2\text{H}_2\text{O}^-$, $\text{Fe}_2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}_3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}_3\text{H}_2\text{O}^+$, $\text{Fe}_4\text{H}_2\text{O}^-$ y $\text{Fe}_4\text{H}_2\text{O}^+$ corresponden a una disociación total de la molécula de agua. Las energías totales de los isómeros de $\text{Fe}_3\text{H}_2\text{O}^+$, $\text{Fe}_4\text{H}_2\text{O}^+$ que contienen OH son muy cercanas a la de los estado base de los correspondientes isómeros OH de los cationes y neutros respectivos. También encontraron que excepto para los cationes de FeH_2O^+ y $\text{Fe}_4\text{H}_2\text{O}^+$ la desorción de H_2 resulta más favorable energéticamente que la desorción de H_2O .

.....

.....

CAPÍTULO

2

.....

.....

Metodología

2.1 Teoría de los Funcionales de la Densidad (DFT).

Otra alternativa para resolver este problema de muchos cuerpos es aplicar la teoría de funcionales de la densidad,^{23,29,30,31,33,36} que es el camino seguido en este trabajo. El objetivo principal que se persigue para un sistema de átomos o moléculas, es el de relacionar directamente la energía con la densidad electrónica, sin tener que calcular previamente la función de onda del sistema considerado, como en el método anterior. De esta manera para un sistema de N electrones, el problema $3N$ -dimensional se reduce a un problema tridimensional que necesariamente, es menos difícil de resolver.

Los modelos de gas de electrones corresponden precisamente a este tipo de filosofía. Estos modelos introducen una simplificación adicional suponiendo que en cualquier punto de la distribución, el sistema se comporta de manera local, lo que da lugar a la Aproximación de la Densidad Local (LDA), de la cual se hablará en secciones posteriores.

A los modelos de gas de electrones se les suele llamar estadísticos, sin embargo, este nombre puede causar un poco de confusión. Estos métodos son más bien de tipo clásico en el sentido de que tratan a todos los electrones por medio de una función de distribución, en lugar de tratar con funciones de onda y electrones individuales. Por lo

tanto, la palabra estadístico no significa que el sistema debe tener muchos electrones para poder ser tratado por medio de esta aproximación. Uno puede aplicar estos métodos con pocos electrones como en helio. Además, la forma como se deriva la energía cinética del gas de electrones y su íntima relación con la estadística de Fermi-Dirac ha aumentado la confusión acerca de la palabra estadística. Trataremos, por lo tanto, de utilizar la palabra gas de electrones, con una densidad igual, a la del sistema en ese punto.

La base de esta teoría de los funcionales de la densidad es: el teorema de Hohenberg y Kohn, que establece que la energía del estado fundamental (no degenerado) de un sistema de N electrones se encuentra totalmente determinada por su densidad electrónica ρ . Es decir, la energía es un funcional de la densidad $E(\rho)$. Aquí nuevamente la energía electrónica puede desglosarse en una serie de términos:

$$\hat{E}_{el}[\rho] = \hat{T}_e[\rho] + \hat{V}_{ee}[\rho] + \hat{V}_{eN}[\rho] \dots \dots \dots (9)$$

donde $\hat{T}_e[\rho]$ representa la energía cinética electrónica, $\hat{V}_{ee}[\rho]$ la interacción electrón-electrón y $\hat{V}_{eN}[\rho]$ la interacción núcleo-electrón, que depende del sistema. La suma de la energía cinética más la interacción electrón-electrón no depende del sistema en particular y su dependencia con la densidad da lugar al denominado funcional universal. Sin embargo, el teorema no dice cuál es la forma exacta de este funcional o cómo construirlo. El gran paso que permitió aplicar este formalismo a la química cuántica fue dado por Kohn y Sham.

2.2 Método de Kohn–Sham

Kohn y Sham idearon un método práctico para obtener E_0 a partir de ρ_0 . Su método es capaz, en principio, de obtener resultados exactos, pero debido a que las ecuaciones del método de Kohn-Sham contienen un funcional desconocido que debe de aproximarse, esto da origen a los diferentes métodos de DFT^{4,23,33}. La formulación de Kohn-Sham de DFT da lugar a resultados aproximados.

Kohn-Sham consideraron un sistema de referencia ficticio (denotado mediante un subíndice “s” y llamado a menudo sistema de “n” electrones no interactuantes) en el cual, todos los electrones experimentan la misma función de energía potencial $v_s(r_i)$. Esta energía $v_s(r_i)$, es tal, que hace que la densidad de probabilidad electrónica del estado fundamental $\rho_s(r)$ del sistema de referencia sea igual a la densidad electrónica del estado fundamental exacta $\rho_0(r)$ de la molécula en la que estamos interesados: $\rho_s(r_i) = \rho_0(r)$. Ya que Hohenberg y Kohn probaron que la función densidad de probabilidad del estado fundamental determina el potencial externo, una vez que $\rho_s(r_i)$ está definida por el sistema de referencia, el potencial externo $v_s(r_i)$ en el sistema de referencia esta unívocamente determinado, pese a que podríamos no saber cómo obtener ambos realmente.

2.3 Ecuaciones de Kohn-Sham.

Kohn-Sham propusieron un método indirecto para aproximar $E(\rho)$ mediante un método auto consistente usando orbitales. Este método considera un sistema de

referencia de “n” electrones que no interactúan entre sí, por medio de un Hamiltoniano separable H :

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^n \left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \hat{V}_s(\mathbf{r}_i) \right] \equiv \sum_{i=1}^n \hat{h}_i^{KS} \quad (10)$$

donde,

$$\hat{h}_i^{KS} \equiv -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \hat{V}_s(\mathbf{r}_i), \quad (11)$$

este es entonces el Hamiltoniano monoelectrónico que tiene como funciones propias los orbitales moleculares $\psi_i(r)$.

El Hamiltoniano monoelectrónico se expresa de manera que la densidad electrónica del sistema de referencia sea igual a la del sistema real, entonces:

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\Psi_i(r)|^2 \quad (12)$$

y la energía cinética del sistema real $\hat{T}[\rho]$ se expresa como la suma de energía cinética del sistema de referencia y un término de corrección electrónica $\hat{T}_c[\rho]$, esto es:

$$\hat{T}[\rho] = \hat{T}_s[\rho] + \hat{T}_c[\rho], \quad (13)$$

además, la energía de interacción electrón-electrón se expresa como:

$$\hat{V}_{ee}[\rho] = \hat{V}_{coul}[\rho] + \hat{V}_{xc}[\rho] \quad (14)$$

donde \hat{V}_{coul} es la parte clásica de esta energía de interacción, o energía de Coulomb, y

\hat{V}_{xc} es el término no clásico de intercambio y correlación.

Se define la energía de intercambio y de correlación $\hat{E}_{xc}[\rho]$, como la suma de los términos no clásicos de la energía de interacción electrón-electrón más el término de la corrección de correlación de la energía cinética, esto es:

$$\hat{E}_{xc}[\rho] = \hat{V}_{xc}[\rho] + \hat{T}_c[\rho] \quad (15)$$

de esta manera, la energía electrónica se puede expresar como:

$$\hat{E}[\rho] = \hat{T}_s[\rho] + \hat{V}_{coul}[\rho] + \hat{E}_{xc}[\rho] + \hat{V}_{eN}[\rho] \quad (16)$$

minimizando la expresión de la energía respecto a los orbitales y manteniendo la restricción de que el número de electrones se mantenga constante,

$$\int \rho(r) dr = N, \quad (17)$$

se llega a las ecuaciones de Kohn-Sham:

$$\hat{h}_{KS}(r)\Psi_i = \left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + \hat{V}_{ef}(r) \right] \Psi_i = E_i \Psi_i \quad (18)$$

donde \hat{V}_{ef} es el potencial efectivo de Kohn-Sham, definido como:

$$\hat{V}_{eff}(r) = \hat{V}_{eN}(r) + \sum_{K=1}^N \hat{J}_K(r) + \hat{V}_{xc}(r), \quad (19)$$

donde, $\hat{J}_K(r)$ es el operador de Coulomb:

$$\hat{J}_K(r) = \int \frac{\Psi_K^*(r')\Psi_{r'}}{|r-r'|} dr' \quad (20)$$

y \hat{V}_{xc} es el potencial de intercambio y correlación dado por:

$$\hat{V}_{xc} = \frac{\partial E_{xc}[\rho]}{\partial \rho(r)} \quad (21)$$

Estas ecuaciones se han de resolver de manera iterativa.

En la práctica, los orbitales de Kohn-Sham se expresan como una combinación lineal de funciones atómicas base:

$$\Psi_i = \sum_{\mu=1}^K c_{\mu i} \chi_{\mu}. \quad (22)$$

Introduciendo este término en las ecuaciones de Kohn-Sham se resuelven de manera auto consistente para obtener los coeficientes que dan los mejores orbitales.

Hasta aquí el método sería exacto si conociéramos E_{xc} de manera exacta, pero el problema es que no la conocemos y por lo tanto, debemos hacer aproximaciones.

2.3.1 Aproximaciones para la Correlación e Intercambio Electrónico en los Métodos (DFT).

Funcionales BPW-91 y B3LYP

El formalismo introducido por Kohn-Sham que se revisó anteriormente permite un tratamiento exacto de la mayoría de las contribuciones de la energía electrónica de un sistema atómico o molecular que contiene energía cinética mayormente, las partes restantes desconocidas quedan incluidas dentro de un funcional de intercambio y correlación electrónica $E_{xc}[n]$ ³⁷. Esencialmente el intercambio actúa solo entre los electrones que tienen el mismo espín, mientras que la correlación describe interacciones entre todos los electrones. Una expresión exacta de $E_{xc}[n]$ para todos los casos se desconoce, es por eso que resulta necesario aplicar aproximaciones que en gran medida dependen de cada caso particular. La selección apropiada de la aproximación se califica por sus resultados, esto es, de la comparación directa con otras teorías o con los datos experimentales. Esta condición ha producido un nuevo campo teórico y experimental en el desarrollo de estas aproximaciones.

Las aproximaciones más usadas para la correlación y el intercambio electrónico son: las de orden cero a la expansión de la matriz de densidad y las de primer orden, en estas últimas los términos de primer orden en el gradiente se incluyen en la expansión. De orden cero se tiene la Aproximación del Electrón Independiente, a primer orden se aplica la que se conoce como Aproximación “Random Phase” (RPA)^{38,39,40,41,42,48}, esta aproximación considera la función de correlación de dos partículas interactuantes (en este caso electrón-hueco), en la cual el término cruzado se desprecia, esto es, si se tomara el formalismo de la función de Green⁴³ se debe considerar la función de Green doble retardada y desacoplar el término cruzado. Este desacoplamiento^{43,48} a través de la RPA consiste en suponer que: $\langle t(1)t(2)t(3)...t(n) \rangle \geq \langle t(1) \rangle \langle t(2) \rangle \langle t(3) \rangle ... \langle t(n) \rangle$ donde $t(i)$ es la interacción en el sitio i . Vista en la representación diagramática RPA^{43,58} significa que cada interacción coulombiana de vector de onda q es independiente de cualquier otra q' , el diagrama se representa con una sola burbuja (buble), donde se desprecian todas las líneas de interacciones internas coulombianas diferentes de q . En forma equivalente RPA se puede entender si se considera que los electrones responden solamente a un potencial total electrónico^{48,52} $V(r)$, el cual es igual a la suma del potencial perturbativo externo $V_{ext}(r)$ más un potencial de apantallamiento $V_{ap}(r)$. El potencial perturbativo $V_{ext}(r)$ se supone que oscila a una sola frecuencia ω , de tal forma que el modelo conduce a un método de campo auto consistente SCF para calcular una función dinámica dieléctrica $E^{RPA}(\mathbf{k}, \omega)$. Esta función dieléctrica se conoce como función dieléctrica de Lindhard^{52,53} que predice correctamente un número de propiedades del gas electrónico incluyendo a los plasmones^{45,48} (oscilaciones colectivas de electrones de conducción de un metal).

RPA se aplica preferentemente para describir respuesta lineal electrónica dinámica de sistemas de muchos cuerpos, donde se consideren fenómenos colectivos que tengan fluctuaciones pequeñas, esto sucede a bajas temperaturas y en sistemas de un número grande de partículas con interacciones a largo alcance.

Las aproximaciones a orden cero más conocidas son: la aproximación local de la densidad (LDA) y la aproximación local de la densidad de espín (LSDA). A primer orden se tienen: la aproximación de expansión del gradiente (GEA), la aproximación del gradiente generalizado (GGA) y la aproximación del meta gradiente generalizado (MGGA). En los párrafos siguientes examinamos cada una de ellas.²³

2.3.2 Aproximaciones de la Densidad local (LDA) y de Densidad Local de Espin (LSDA)

Esta aproximación considera la energía de correlación e intercambio, por electrón y en forma local. Aproxima la energía de correlación e intercambio por electrón $\epsilon_{xc}(n(\bar{r}))$ como una simple función de la densidad de carga local $n(\bar{r})$ de la forma:

$$E_{xc}^{LDA}[n] = \int n(\bar{r}) \epsilon_{xc}(n(\bar{r})) d\bar{r} \quad (23)$$

donde $\epsilon_{xc}(n)$ se toma que sea, la de un gas de electrones de densidad uniforme $n(\bar{r})$.

Ahora bien esta energía $\epsilon_{xc}(n(\bar{r}))$ se puede separar en la parte de intercambio y la parte de correlación, así:

$$\varepsilon_{xc}(n) = \varepsilon_x(n) + \varepsilon_c(n) \quad (24)$$

pero la energía de intercambio de un gas de densidad electrónico uniforme para un electrón $\varepsilon_x(n(r))$ había sido ya calculada por Block y Dirac en 1920 y vale:

$$\varepsilon_x = -3/4 \left(\frac{3n(r)}{\pi} \right)^{1/3}, \quad (25)$$

si se introduce esta expresión en el ecuación (23) se obtiene una dependencia de $n^{4/3}$ para el intercambio electrónico, esta forma fue usada por Slater en el intercambio electrónico del método Hartree-Fock y se conoce como ε_s . La forma funcional para la energía de correlación de un gas electrónico uniforme $\varepsilon_c(n(\bar{r}))$ se desconoce, pero existen cálculos de simulación numérica Monte Carlo y formas analíticas para $\varepsilon_c(n(\bar{r}))$, como por ejemplo, una forma muy usada es la forma de Vosko, Wilk y Nusair⁴⁶ (VWN) obtenida aplicando el criterio de la aproximación “Random Phase” (RPA) al gas electrónico, ya explicado anteriormente.

Esta funcional con LDA depende solo de $n(\bar{r})$, que considera una sola componente de espín, lo cual implica que los efectos magnéticos no se reproducen, sin embargo, se puede extender al caso no restringido, lo que conduce a la aproximación local de densidad de espín (LSDA), una forma mas general para la energía de correlación e intercambio en el gas electrónico uniforme dada por

$$E_{xc}^{LSDA} [n \uparrow, n \downarrow] = \int n(\bar{r}) \varepsilon_{xc}(n \uparrow(\bar{r}), n \downarrow(\bar{r})) d\bar{r}, \quad (26)$$

donde, en el caso simple:

$$n(r) \uparrow = n(r) \downarrow = 1/2n(r),$$

o bien para el caso de espín polarizado

$$n(r) \uparrow \neq n(r) \downarrow, \text{ para cual se define}$$

$$\xi = \frac{n(r) \uparrow - n(r) \downarrow}{n(r)},$$

en ambos caso se tiene que los potenciales de intercambio y correlación dependen únicamente de los valores locales de $n(r) \uparrow, n(r) \downarrow$, como se puede ver de la expresión (36), lo cual representa una fuerte suposición, sin embargo se ha comprobado que esta aproximación no es del todo mala, sino que se ha tenido aplicado con buenos resultados, incluso mejores que los obtenidos de los métodos Hartree-Fock.

2.3.3 Aproximación del Gradiente de la Densidad (GEA)

Una aproximación más fina es tomar la información proporcionada por los gradientes de la densidad de carga $\nabla n(r)$, para tomar en cuenta la no homogeneidad, con lo cual, se tiene que la energía de correlación e intercambio en la aproximación de expansión del gradiente (GEA) se expresa como:

$$E_{xc}^{GEA} [n \uparrow, n \downarrow] = \int n(r) \varepsilon_{xc}(n \uparrow(r), n \downarrow(r)) dr + \sum_{\sigma\sigma'} \int C_{xc}^{\sigma\sigma'}(n(r), \uparrow n(r) \downarrow) \frac{\nabla n_{\sigma\sigma}}{n_{\sigma}^{2/3} n_{\sigma'}^{2/3}} (27)$$

los términos del gradiente de primer orden se han incluido en la expansión, desgraciadamente se ha comprobado en la práctica, que esta expresión no mejora mucho el cálculo debido a que esta aproximación viola el requerimiento de que el intercambio

de huecos (holes) electrónicos sea negativo en todas partes, donde justamente lo hace cero.

2.3.4 Aproximación del Gradiente Generalizado (GGA) y Aproximación del Gradiente Meta Generalizado (MGGA)

Esta aproximación se ha propuesto para conservar las propiedades de los huecos de correlación e intercambio. Los funcionales quedan expresadas en forma genérica por:

$$E_{xc}^{GGA} [n \uparrow, n \downarrow] = \int f(n \uparrow(\bar{r}), n \downarrow(\bar{r}), \nabla n(\bar{r}) \uparrow, \nabla n(\bar{r}) \downarrow) d\bar{r}, \quad (28)$$

existen varias formas para la dependencia explícita de este integrado f sobre las densidades de carga y sus gradientes, incluyendo funcionales semiempíricos que contienen parámetros que son calibrados contra valores de referencia, más que derivados de primeros principios. En la práctica las contribuciones de intercambio y correlación en esta aproximación se separan y se tiene que:

$$E_{xc}^{GGA} = E_x^{GGA} + E_c^{GGA}, \quad (29)$$

la parte del intercambio se escribe,

$$E_x^{GGA} = E_x^{LDA} - \sum_{\sigma} F(s_{\sigma}) n_{\sigma}^{4/3}(\bar{r}) d\bar{r}, \quad (30)$$

el argumento de la función F es el gradiente reducido para espín σ ,

$$s_{\sigma}(n) = \frac{\nabla n_{\sigma}(r)}{n_{\sigma}^{4/3}(r)}, \quad (31)$$

donde s_{σ} se entiende como un parámetro de inhomogeneidad.

Intercambio Electrónico de Becke (B)

La función F de la ecuación (30) ha sido desarrollada por A. D. Becke⁴⁷ en 1988 (se expresa simplemente con la letra “B”) considerando el comportamiento asintótico exacto de la densidad de energía de intercambio de cualquier sistema finito de muchos electrones, dado por

$$\lim_{r \rightarrow \infty} U_x^{\sigma} = -1/r, \quad (32)$$

donde U_x^{σ} es el potencial coulombiano de la carga de intercambio de densidad de hueco de Fermi $n_x^{\sigma}(\bar{r}, \bar{r})$ y esta relacionado con la energía total de intercambio E_x por:

$$E_x = 1/2 \sum_{\sigma} \int n_{\sigma}^{4/3} U_x^{\sigma} d\bar{r}, \quad (33)$$

además, el comportamiento asintótico de la densidad de espín dado por:

$$\lim_{r \rightarrow \infty} n_x = e^{-ar}, \quad (34)$$

donde a es una constante relacionada con el potencial de ionización.

Por lo tanto, la funcional para el intercambio electrónico propuesto por Becke que reproduce estas condiciones se escribe explícitamente por:

$$E_x^B = E_x^{LDA} - \beta \sum_{\sigma} \int n_{\sigma}^{4/3} \left(\frac{s_{\rho}^2}{1 + 6\beta x_{\sigma} \sinh^{-1} x_{\sigma}} \right) d\bar{r}, \quad (35)$$

donde $\beta = 0.042$ y E_x^{LDA} esta dado en la ecuación (23). La expresión (35) es la que se usa en el funcional de intercambio B de los métodos híbridos B3LYB y BPW-91 que se aplican en este trabajo.

Las correcciones a los funcionales de correlación correspondientes tienen formas analíticas mucho más complicadas y es difícil entenderlas con argumentos físicos simples.

2.4 Correlación Electrónica

La correlación electrónica se puede entender si se considera que las componentes del movimiento de un sistema total de partículas en una molécula están correlacionadas, debido a que cada componente siente la interacción de las demás, entonces se genera una interdependencia de estas interacciones que son casi instantáneas (del orden casi de la velocidad de la luz). En las teorías HF el potencial verdadero es sustituido por un promedio. Este promedio destruye los detalles y las fluctuaciones que deberían tomarse en cuenta en la correlación. En ese sentido la correlación se puede definir como aquella propiedad que proviene de los movimientos

detallados de las partículas⁴⁴ Se puede en general distinguir diferentes grados de correlación: Los sistemas débilmente correlacionados, por ejemplo, compuestos que poseen orbitales s y p cuya correlación no tiene repercusión en sus propiedades, teniendo los orbitales un tendencia a ser deslocalizados; los sistemas medianamente correlacionados son en general sistemas con electrones d y los sistemas fuertemente correlacionados que se presentan en compuestos que contienen iones de lactánidos y actínidos, es decir, sistemas con electrones $4f$ y $5f$, en particular compuestos con uranio y cerio⁴⁸

Funcional de Correlación Electrónica de John Perdew y Yue Wang (PW-91)

La expresión analítica para la correlación (PW-91)^{49,50} considera la energía de correlación de un gas electrónico uniforme en la aproximación Random Phase (RPA) se deduce a partir de una expansión en serie de la energía de correlación para un átomo en términos del parámetro de densidad r_s y del parámetro de polarización relativa ζ

$$r_s = [3/4\pi(n \downarrow + n \uparrow)]^{1/3}, \quad (36)$$

$$\zeta = (n \uparrow - n \downarrow)/(n \uparrow + n \downarrow), \quad (37)$$

la expansión de la energía de correlación a ζ pequeña es:

$$\varepsilon_c(r_s, \zeta) = \varepsilon_c(r_s, 0) + 1/2\alpha_c(r_s)\zeta^2 + \dots, \quad (38)$$

a pequeñas r_s o alta densidades se tiene la expansión:

$$\varepsilon_c(r_s, \zeta) = c_0(\zeta) \ln r_s - c_1(\zeta) + c_2(\zeta)r_s \ln r_s - c_3(\zeta)r_s + \dots$$

y a grandes r_s o expansión de baja densidad:

$$\varepsilon_c(r_s, \zeta) = -\frac{d_0(\zeta)}{r_s^p} + \frac{d_1(\zeta)}{r_s^{2p-1/2}} + \dots \quad (39)$$

donde, $p=1$ para la energía de correlación exacta. J. P. Perdrew y Y. Wang (PW-91) propusieron $p=3/4$ en el cociente de la expresión (39) dentro de RPA, lo cual mejora la correlación electrónica en relación a la energía de correlación de Vosko et. al⁴⁶, obtenida también dentro de RPA. Más allá de RPA la correlación se obtiene por ajustes de los parámetros de las mismas formas analíticas por cálculos Monte Carlo de la función de Green⁵¹.

El funcional híbrido BPW-91 contiene la parte del intercambio propuesta por Becke (ecuación 35) y la parte de correlación electrónica PW-91 que recién se revisó.

2.4.1 Funcional B3LYP

Este funcional es también un funcional híbrido, donde el intercambio electrónico es el de Becke (B) y la correlación electrónica es debida a Chengteh Lee, Weitao Yang y Robert G. Parr⁵⁴ (LYP) que se revisa enseguida.

Esta funcional surge de la transformación en funcional, de la fórmula de Colli-Salvetti⁵⁵ para la energía de la correlación electrónica, en la cual la densidad de energía de correlación se expresa en términos de la densidad electrónica y del Laplaciano de la matriz de densidad Hartree-Fock de segundo orden, esto es:

Si $\rho_2^{HF}(\bar{r}_1, \bar{r}_2)$ es el elemento diagonal de la matriz de Hartree-Fock reducida de segundo orden, entonces se tiene que se puede expresar como:

$$\rho_2^{HF}(\bar{r}_1, \bar{r}_2) = \int \dots \int |\Psi^{HF}(r_1 \sigma_1 r_2 \sigma_2)|^2 d\sigma_1 d\sigma_2 \dots d\sigma_N dr_1 dr_2 \dots dr_N, \quad (40)$$

la fórmula de Colli-Silvetti tiene la forma:

$$E_c = -4a \int \frac{\rho_2^{HF}}{\rho(\bar{r})} \left[\frac{1 + b\rho(\bar{r})^{-8/3} (\nabla_s^2 \rho_2^{HF}(\bar{r}, \bar{s}))_{s=0} \exp(-c\rho^{-1/3}(\bar{r}))}{1 + d\rho(\bar{r})^{-1/3}} \right] d\bar{r} \quad (41)$$

donde $s = r_1 - r_2$, que se transforma en una funcional de la densidad:

$$E_c = -a \int \frac{\rho(\bar{r}) + b\rho(\bar{r})^{-2/3} [t_{HF}(\bar{r}) - 2t_w(\bar{r})] e^{-c\rho(\bar{r})^{-1/3}}}{1 + d\rho(\bar{r})^{-1/3}} d\bar{r} \quad (42)$$

$$\text{donde } t_w(\bar{r}) = \frac{\nabla\rho(\bar{r})^2}{8\rho(\bar{r})} - \frac{1}{8} \nabla^2 \rho \quad (43)$$

y

$$t_{HF}(\bar{r}) = \frac{1}{8} \sum_i \frac{|\nabla\rho_i(\bar{r})|^2}{\rho_i(\bar{r})} - \frac{1}{8} \nabla^2 \rho, \quad (44)$$

la ecuación (42) es la expresión para funcional de la energía de correlación (LYP).

2.4.2 Funciones Bases y Seudopotenciales.

Dada la posibilidad de utilizar un conjunto infinito de funciones de base, en la práctica se emplea conjuntos finitos caracterizados por el tipo de funciones escogidas y su número. Principalmente se emplean dos tipos de funciones base,^{24,30,31} las cuales revisamos a continuación:

Funciones tipo Slater o Slater Type Orbitals (STO).

Se pueden representar de forma general como: $\phi^{SF} = Ne^{-\alpha r}$, donde N es la constante de normalización, α es el exponente del orbital de Slater, y r es el módulo del vector de posición del electrón.

Funciones del tipo Gaussian o Gaussian Type Orbitals (GTO). Se representan de forma general como: $\phi^{GF} = Ke^{-\zeta r^2}$ donde K es la constante de normalización, ζ es el exponente del orbital de Gaussian, y r el módulo del vector de posición del electrón. La diferencia

principal entre los dos tipos de funciones radica en el término exponencial para $r = 0$, la función de Slater tiene una pendiente finita, mientras que la gaussiana tiene pendiente cero. Para valores muy altos de r , la función gaussiana decae mucho más rápidamente que la función de Slater.

Las funciones de Slater describen mejor los orbitales que las funciones gaussianas. Sin embargo, las funciones gaussianas se utilizan mucho más debido a que son funciones fáciles de integrar. Además tienen la propiedad de que el producto de dos de ellas es otra función gaussiana centrada entre las dos anteriores, lo que simplifica en gran manera los cálculos de las integrales electrónicas. Para solventar el problema de la descripción de los orbitales moleculares se emplea las llamadas funciones gaussianas contraídas (CGF, o Contracted Gaussian Functions), que consiste en combinaciones lineales fijas, o contracciones, de funciones gaussianas primitivas ϕ^{GF} de forma que se aproximen lo máximo posible a los orbitales moleculares.

En cuanto al número de funciones base, también se puede realizar una clasificación, según la complejidad del conjunto escogido:

Un conjunto de base mínima es aquel en que la base está formada tomando, para cada átomo en una molécula, todos los orbitales atómicos que describen la estructura de ese átomo aislado, hasta la capa de valencia. Una de las bases más empleada de este tipo es la STO-3G, donde una combinación lineal de 3 funciones gaussianas primitivas se ajusta a una función tipo Slater.

Los conjuntos de base mínima no proporcionan resultados cuantitativos muy precisos. Una forma de mejorar los resultados consiste en utilizar conjuntos de base que utilice más de una función para representar los orbitales de las capas ocupadas:

Los conjuntos de base Doble ζ (DZ), triple ζ (TZ),..., N-tuple ζ (NZ) suponen el empleo de dos, tres,..., o N funciones de base, respectivamente, por cada función de base del conjunto mínimo.

En los conjuntos de base de valencia desdoblada (split valence), cada orbital atómico de valencia está descrito por N funciones de base (DZ, TZ,..., NZ), mientras que, para no hacer demasiado costosos los cálculos, cada orbital interno está constituido por una única función gaussiana contraída. Por ejemplo, la base 4-31G implica que cada orbital interno está descrito por una función gaussiana contraída la cual es combinación lineal de 4 gaussianas primitivas, y que cada orbital atómico de valencia está formado por la combinación de 2 funciones gaussianas, una de ellas resultado de la contracción de 3 gaussianas primitivas, y la otra correspondiente a una gaussiana primitiva libre.

Otra opción para mejorar la descripción de la base consiste en utilizar funciones con un número cuántico de momento angular mayor al de los orbitales de valencia (conjunto de base polarizada).

Los conjuntos de funciones de base polarizada contienen funciones con un momento angular mayor del requerido para la descripción de átomo, aumentando de esta forma la flexibilidad en la parte angular de la función de onda. Como por ejemplo se tiene la base 6-31G*. En el conjunto base se añaden funciones difusas de tipo d sobre los átomos, además de esto, también se añaden funciones de tipo p (6-31+*).

Existen conjuntos de base que incluyen funciones difusas. Estas son funciones de tipo s y p cuya extensión espacial es mayor que las que participan en mayor medida en la descripción de los orbitales de valencia. Permiten ocupar a los electrones una región del espacio mayor. Son importantes en sistemas como: moléculas con pares

solitarios, aniones, o estado excitados. Por ejemplo, la base 6-31+G* añade funciones difusas sobre átomos pesados.

Muy a menudo, para realizar cálculos moleculares es necesario añadir a estos conjuntos de base funciones de polarización y funciones difusas para describir aquellos orbitales atómicos que no están ocupados en el estado fundamental del átomo, pero que pueden ser importantes en la descripción de la molécula.

Cuando se estudian los metales de transición, considerar todos los electrones de forma explícita supone un gran precio computacional. No obstante, las propiedades de estos sistemas dependen de los electrones de valencia. Debido a esto, los electrones internos se pueden introducir indirectamente mediante un potencial efectivo en lugar de explícitamente. Hay dos tipos de métodos que hacen esto: mediante un potencial efectivo (pseudopotenciales) y la aproximación “frozen core”. Estos métodos dan una buena descripción con un menor costo computacional.

Los métodos basados en pseudopotenciales consideran que los electrones internos de los átomos no se ven afectados por la presencia de otros átomos. Así, los podemos reemplazar por un pseudopotencial monoeléctrico. Se han desarrollado diferentes formalismos para representar los pseudopotenciales, los más utilizados hoy en día con metales de transición son los desarrollados por Hay y Wadt⁵⁶.

2.5 Frecuencias de Vibración

La optimización de la geometría da lugar a una estimación de la energía electrónica molecular U , que es evaluada en un mínimo local, y una búsqueda conformacional, da lugar a una estimación del mínimo de energía global. Sin embargo,

los núcleos de una molécula vibran en torno a sus posiciones de equilibrio, y es esencialmente importante incluir la energía de vibración molecular del punto cero, E_{ZPE} si se busca una estimación mecanocuántica precisa de las diferencias de energía.

También el cálculo teórico de las frecuencias de vibración ayudan a analizar el espectro infrarrojo; es virtualmente imposible interpretar y asignar correctamente el espectro de vibración de moléculas poliatómicas grandes sin cálculos mecanocuánticos. El cálculo de las frecuencia de vibración permite clasificar un punto estacionario encontrado en una superficie de energía potencial (PES) por un método de optimización de geometría como mínimo local (todas las frecuencias vibracionales reales) o como un punto de silla de enésimo orden (n frecuencias imaginarias)⁵⁷.

La energía molecular total E es aproximadamente la suma de las energías: traslacional, rotacional, vibracional y electrónica. En la aproximación del oscilador armónico, la energía vibracional de una molécula de N-átomos es la suma de energías vibracionales de los 3N-6 modos normales, (3N-5) para una molécula lineal), esto es:

$$E_{\text{vib}} \cong \sum_{K=1}^{3N-6} (n_K + 1/2) h\nu_e \quad , \quad (45)$$

donde ν_e es la frecuencia de vibración armónica o de equilibrio para el k -ésimo modo normal, y cada número cuántico de vibración n_k tiene los posibles valores 0, 1, 2, 3, ..., independiente de los valores de los otros números cuánticos de vibración. Para el estado de vibración fundamental, los 3N-6 números cuánticos de vibración se igualan a cero, y la energía en el punto cero en la aproximación del oscilador armónico es:

$$E \cong \frac{1}{2} \sum_{K=1}^{3N-6} h\nu_k . \quad (46)$$

Las frecuencias vibracionales armónicas de una molécula se calculan como sigue:

1° Se resuelve la ecuación de Schrödinger electrónica

$$(\hat{H}_{el} + V_{NN}) \Psi_{el} = U \Psi_{el} , \quad (47)$$

para varias geometrías moleculares. A fin de obtener la geometría de equilibrio de la molécula.

2° Se calcula la serie de segundas derivadas de la energía electrónica molecular U con respecto a la $3N$ coordenadas cartesianas nucleares de un sistema de coordenadas cartesianas nucleares con el origen en el centro de masa, donde estas derivadas se evalúan en la geometría de equilibrio.

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial x_i \partial x_j} \right) . \quad (48)$$

Estas segundas derivadas se pueden evaluar analíticamente a partir de las funciones de onda SCF (y muchas otras funciones de onda), aunque su cálculo Ab-initio consume mucho tiempo.

3° Se forman los elementos de matriz de la constante de fuerza ponderada por la masa.

$$F_{ij} = \frac{1}{[m_i m_j]^{1/2}} \left[\frac{\partial^2 U}{\partial x_i \partial x_j} \right]_e , \quad (49)$$

donde los índices i, j van de 1 a $3N$, m_i es la masa del átomo correspondiente a la coordenada x_i .

4° Se resuelve la siguiente serie de $3N$ ecuaciones lineales en las $3N$ incógnitas

$$\sum_{j=1}^{3N} (F_{ij} - \delta_{ij} \lambda_k) l_{jk} = 0 \quad i = 1, 2, \dots, 3N \quad , \quad (50)$$

donde δ_{ij} es la delta de Kronecker, y λ_k y l_{jk} son parámetros desconocidos. En el orden a que esta serie de ecuaciones homogéneas tenga una solución no trivial, el determinante de los coeficientes debe anularse:

$$\det(F_{ij} - \delta_{ij} \lambda_k) = 0. \quad (51)$$

Este determinante es de orden de $3N$ y, cuando lo desarrollamos, da un polinomio cuya potencia más elevada en λ_k es λ_k^{3N} , de manera que la ecuación determinantal (secular) tendrá $3N$ raíces para λ_k . Las frecuencias vibracionales armónicas moleculares se calculan, entonces, a partir de:

$$\nu_k = \frac{\lambda_k^{1/2}}{2\pi} \quad . \quad (52)$$

Nótese que un cálculo de frecuencias de vibración debe ir precedido de una optimización de la geometría, usando el mismo método y base usada para el cálculo de

la frecuencia. Las frecuencias calculadas en un punto que no es un punto estacionario no son verdaderas frecuencias de vibración.

.....
.....
CAPÍTULO

3

.....
.....
.....

**CÁLCULOS Y
RESULTADOS
DE LOS ADUCTOS**

3.1 Análisis de Resultados para cada Aducto

MT-H₂O (MT = Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu y Zn).

En este capítulo se presentan los resultados para los compuestos tipo aductos. Se muestran los esquemas que representan las estructuras calculadas para los estados base y primer estado excitado para cada uno de los aductos, así como los esquemas de sus orbitales HOMO (highest occupied molecular orbital) y LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) del estado basal. Las imágenes muestran las longitudes de enlace expresadas en Å de los enlaces que forman el complejo aducto, los ángulos que los átomos forman entre ellos, las poblaciones de Mulliken, su multiplicidad, la energía de unión y el valor del momento dipolar, todos estos datos y sus respectivas imágenes se presentan para el estado basal y primer estado excitado de cada aducto. Estos sistemas MT-H₂O han sido optimizados, tanto en sus geometrías como en su estructura electrónica para encontrar el estado base y el primer estado excitado. Se ha utilizado el funcional B3LYP del método DFT y la base 6-311++G(2d,2p), implementados en el paquete Gaussiano 03⁴ en todos los cálculos y en todos los casos. Los esquemas han sido preparados con el visualizador Gauss View del mismo paquete.

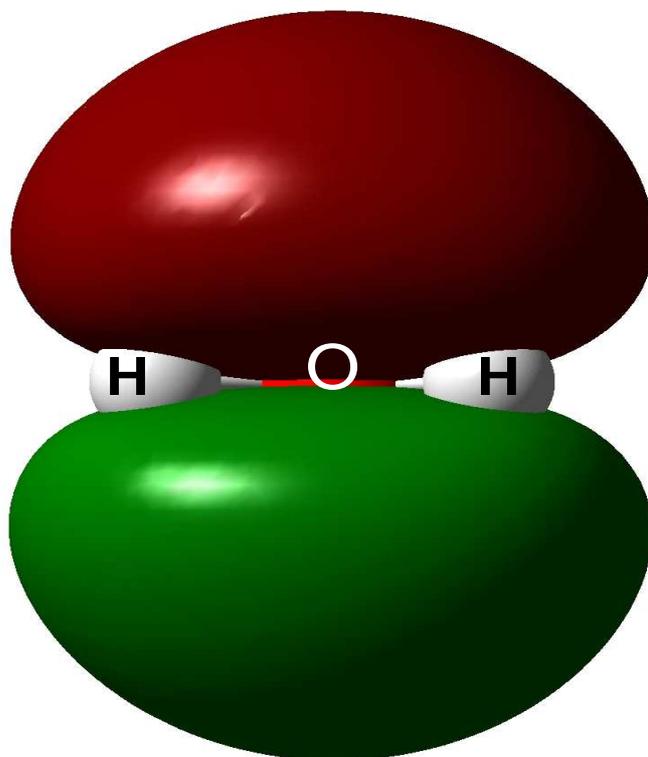
También se incluye una explicación detallada de las figuras y una interpretación de los resultados caso por caso. Además se comparan los datos obtenidos en este trabajo (distancias de enlace, ángulos formados entre los átomos y frecuencias de vibración) con los datos experimentales disponibles en algunos casos.

La molécula del agua es vital para el desarrollo de todas las formas de vida, puesto que juega un papel muy importantes en los procesos bioquímicos que se llevan a cabo en los seres vivos, además este compuesto también tiene mucha importancia en las

actividades productivas del hombre, ya que se utiliza en su estado líquido o en forma de vapor para mover máquinas o bien, siendo el medio primordial en donde se llevan a cabo reacciones químicas de diferentes tipos.

En la primera fase de este trabajo se optimizó la estructura del agua con el funcional B3LYP y la base 6-311++G(2d,2p), con la finalidad de tener un patrón de referencia que indique los cambios que la molécula experimenta al formar el aducto. Los resultados que se obtuvieron se muestran en la figura (3.1) y son: la longitud de enlace O-H es de 0.960 Å, el ángulo formado por estos átomos es de 105.1°, las poblaciones de Mulliken para el oxígeno es de -0.468e y para ambos átomos de hidrógeno es de 0.234e. Además se encontró que la molécula de agua tienen una energía de unión de -76.46203951 u. a. y un momento dipolar igual a 1.96 debyes. Estos resultados concuerdan razonablemente con los datos experimentales⁶⁰.

H2O



HOMO M = 3 B3LYP/6-311++G(2d,2p)

Fig. 3.1.1 HOMO del H₂O B3LYP/6-311++G(2d,2p)

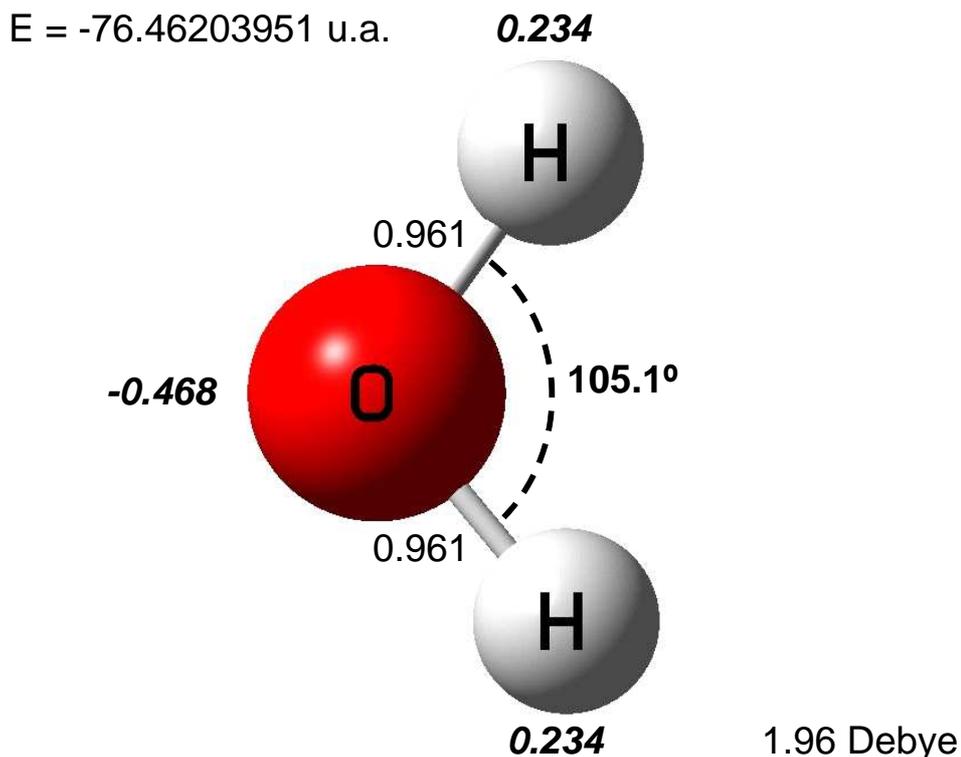


Fig. 3.1.1.b Estructura optimizada del H_2O B3LYP/6-311++G(2d,2p)

Cr-OH₂

En el aducto del cromo Cr-H₂O, se obtuvieron dos geometrías optimizadas una que corresponde a un estado de multiplicidad 5 (M=5) y el otro estado de multiplicidad 7 (M=7). La diferencia de energía entre Cr-H₂O M=7 y el Cr- H₂O M=5 es de 0.36 eV, mientras que para el átomo de cromo las calculadas indican que la separación entre el Cr (M=7) y el Cr (M=5) es de 0.79 eV, lo que señala que la interacción del átomo de cromo con el agua reduce significativamente la diferencia entre estos dos estados electrónicos. La conservación de la capa semillena 4s¹ 3d⁵ del átomo de cromo en el aducto Cr-H₂O, así como la pequeña transferencia de carga del ligante H₂O hacia el cromo explica la energía de unión muy pequeña de 2.5 kcal/mol en este aducto. Note que el espín total del sistema adquiere un valor máximo (M =7), que es igual al del átomo de cromo aislado, el cual tiene una configuración electrónica basal: 4s¹ 3d⁵ que es semillena y por lo tanto altamente estable, esto es, el átomo de cromo conserva su configuración electrónica en el aducto Cr-

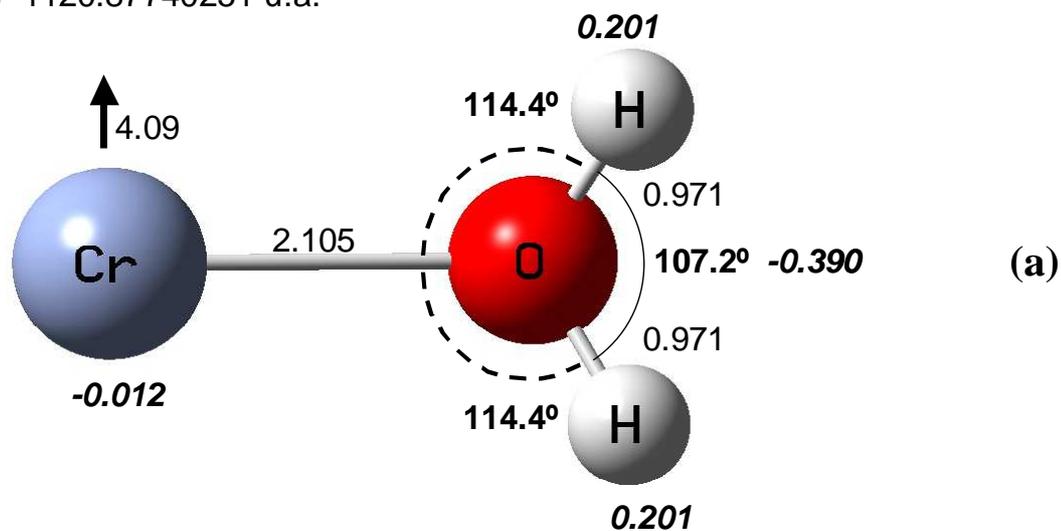
H₂O, razón por la cual, la energía de unión es muy pequeña. Esta última configuración corresponde al estado basal del aducto.

Los parámetros estructurales para el estado basal de Cr-H₂O son los siguientes: la distancia Cr-O resultó ser de 2.437 Å y la distancia entre los átomos de hidrógeno y el átomo de oxígeno de 0.964 Å. Los ángulos que forman la triada de átomos de Cr-O-H son de 117.2° y el ángulo H-O-H es de 105.8°, tal como se puede apreciar en la figura (3.2b). Este aducto es una molécula no planar, con un momento dipolar de 3.43 debyes, lo que indica que la interacción de H₂O con el átomo de cromo aumenta considerablemente el momento dipolar del sistema Cr-H₂O, ya que el momento dipolar calculado para la molécula de H₂O es de 1.96 debyes, tal como se mencionó anteriormente. Las poblaciones de Mulliken quedaron repartidas en la siguiente forma: para el cromo de -0.053 e., para el oxígeno -0.405e y de 0.229 e., para cada uno de los hidrógenos. En la bibliografía no se cuenta con datos de la geometría para este aducto (distancias y ángulos) ni para las poblaciones de Mulliken, sólo se cuenta con la frecuencia de vibración “bending” de H₂O en el aducto¹², que es 1580.2 cm⁻¹, mientras que la obtenida en este trabajo es de 1625.2 cm⁻¹, lo que implica un error de 2.8 %. Por otro lado, se tiene que la energía de unión obtenida para este aducto es 2.54 kcal/mol, aunque tampoco se registran valores de energía experimentalmente.

Como se podrá observar en la siguiente figura el orbital HOMO está mayormente localizado en el cromo, con una contribución antienlazante menor en el H₂O, por otra parte, el orbital molecular LUMO está más localizado en H₂O con una contribución menor en el átomo de cromo. Este orbital LUMO indica un

comportamiento antienlazante entre el Cr y el H₂O, y el orbital HOMO también refleja un carácter antienlazante entre el cromo y el agua. Por último se tiene que el diagrama del HOMO sugiere una contribución significativa *3d* a lo largo del eje molecular Cr-O.

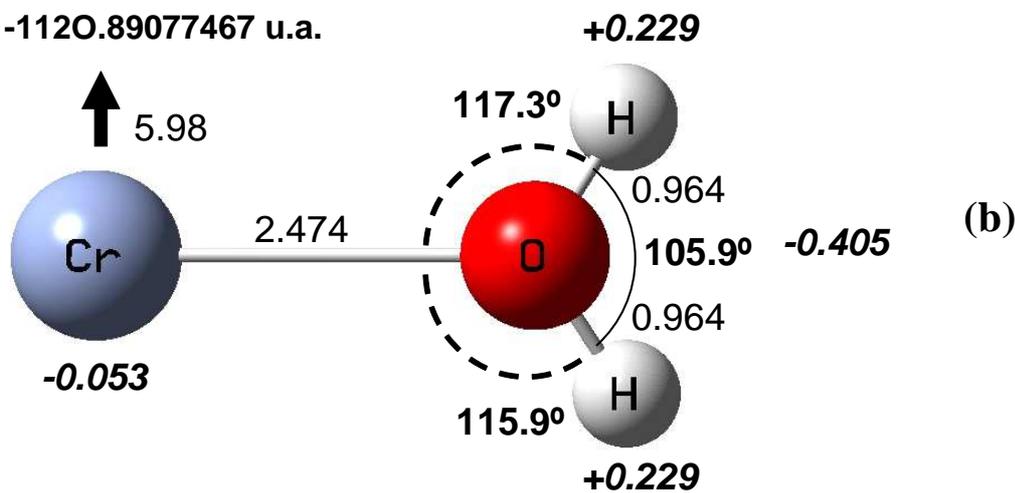
$E = -1120.87740251$ u.a.



TM-OH2 B3LYP/6-311++G(2d,2p) M=5 2.97 Debye

$\Delta E = 0.3637$ e V

$E = -1120.89077467$ u.a.



TM-OH2 B3LYP/6-311++G(2d,2p) M=7 3.43 Debye

Fig. 3.1.2. Estructura Optimizada del Aducto Cr-OH₂ en primer estado excitado (a), y el estado basal (b).

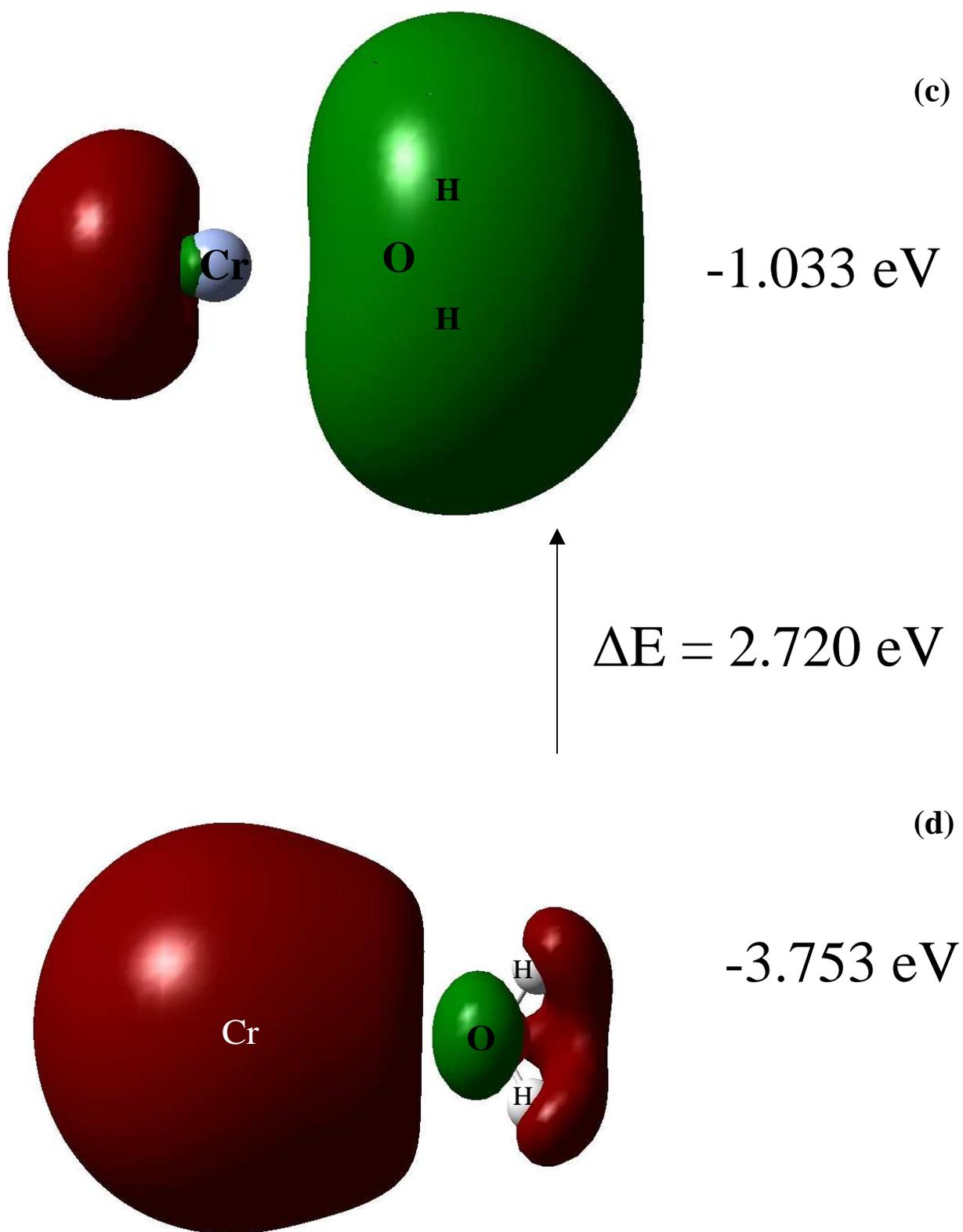


Fig. 3.1.2. LUMO (c), y HOMO (d) del Aducto Cr-OH₂ y M=7.

Mn-OH₂

Para el aducto de manganeso se calcularon dos estados electrónicos de diferente multiplicidad, de seis y ocho. El estado basal o de mínima energía corresponde al aducto de multiplicidad seis con una energía de unión muy pequeña equivalente a 1.02 kcal/mol, y un momento dipolar de 3.40 debyes, en este estado que corresponde a una molécula no planar con una distancia entre el átomo de manganeso y el de oxígeno igual a 2.411 Å, la distancia entre hidrógeno y oxígeno es de 0.966 Å. El ángulo Mn-O-H es de 113.1° para ambos lados de la molécula, mientras que el ángulo H-O-H resulta ser de 106.2°. Estos datos aparecen en la figura (3.3b).

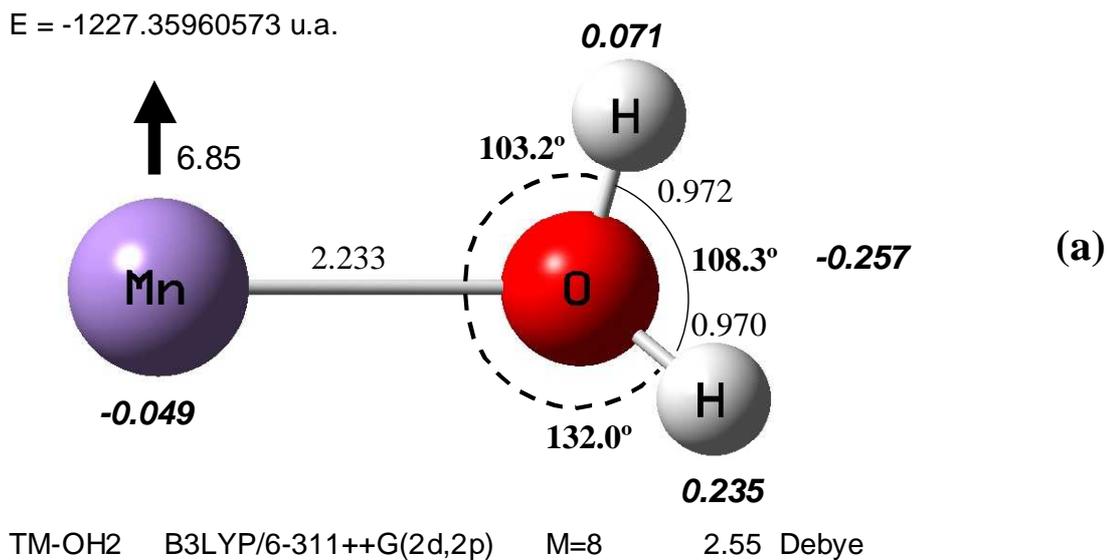
Este aducto Mn-H₂O, con M = 5 tiene una distribución de carga de -0.109e en el átomo de manganeso, el oxígeno tiene -0.338e y por último tenemos que ambos átomos de hidrógeno muestran una poblaciones electrónicas de 0.223e.

En la bibliografía¹² se reporta el dato experimental de frecuencia de vibración “bending” del H₂O en Mn-H₂O con un valor de 1576.8 cm⁻¹, en nuestros resultados teóricos esta frecuencia es de 1616.85 cm⁻¹, lo que representa un error de 2.53%.

El orbital molecular HOMO del estado basal de multiplicidad 7 muestra una mayor contribución en el átomo de manganeso, con una pequeña contribución en el H₂O, para este orbital no existe interacción enlazante entre el átomo de manganeso y la molécula del agua.

En el orbital molecular LUMO se observa que la mayor contribución es por parte de la molécula del agua, además existe interacción antienlazante entre el átomo de manganeso y la molécula del agua, también de la figura se puede apreciar que existen orbitales enlazantes entre el átomos de oxígeno y los hidrógenos. El valor del “band gap” HOMO-LUMO en este caso es de 3.7 eV.

El manganeso tiene una configuración electrónica $[Ar] 4s^2 3d^5$, como se puede ver presenta un electrón adicional en el orbital $3d$, con respecto al átomo de cromo, esto origina que el orbital $4s$ esté lleno y se produzca una repulsión con los orbitales sp^3 de la molécula del agua, además la transferencia de carga donada por el oxígeno se polariza en el átomo de manganeso formando un orbital antienlazante, este es el motivo por el cual su energía de unión resulta menor que la del aducto de cromo.



$\Delta E = 1.983$ eV

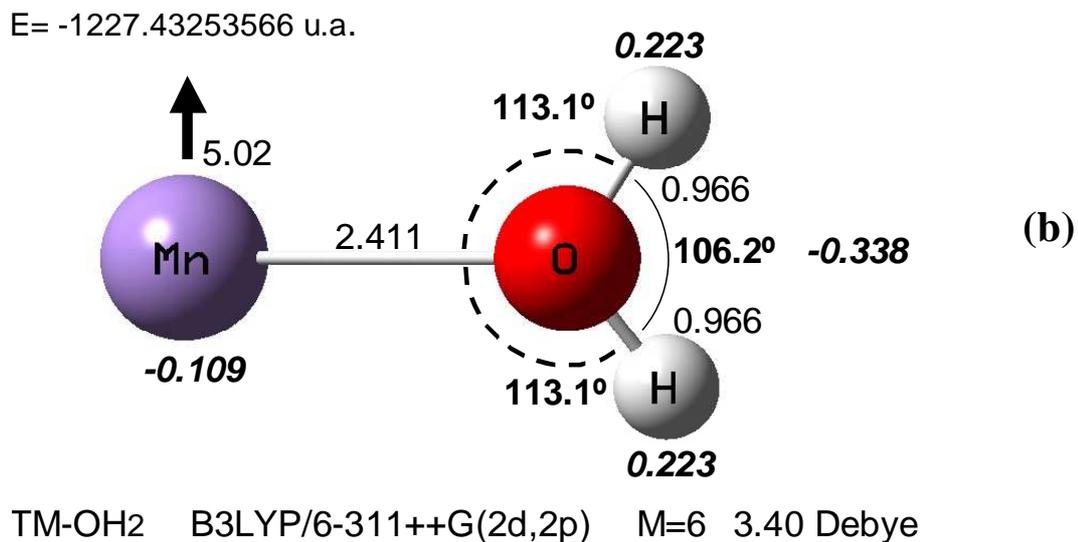


Fig. 3.1.3. Estructura Optimizada del Aducto Mn-OH₂ en primer estado excitado (a), y el estado basal (b)

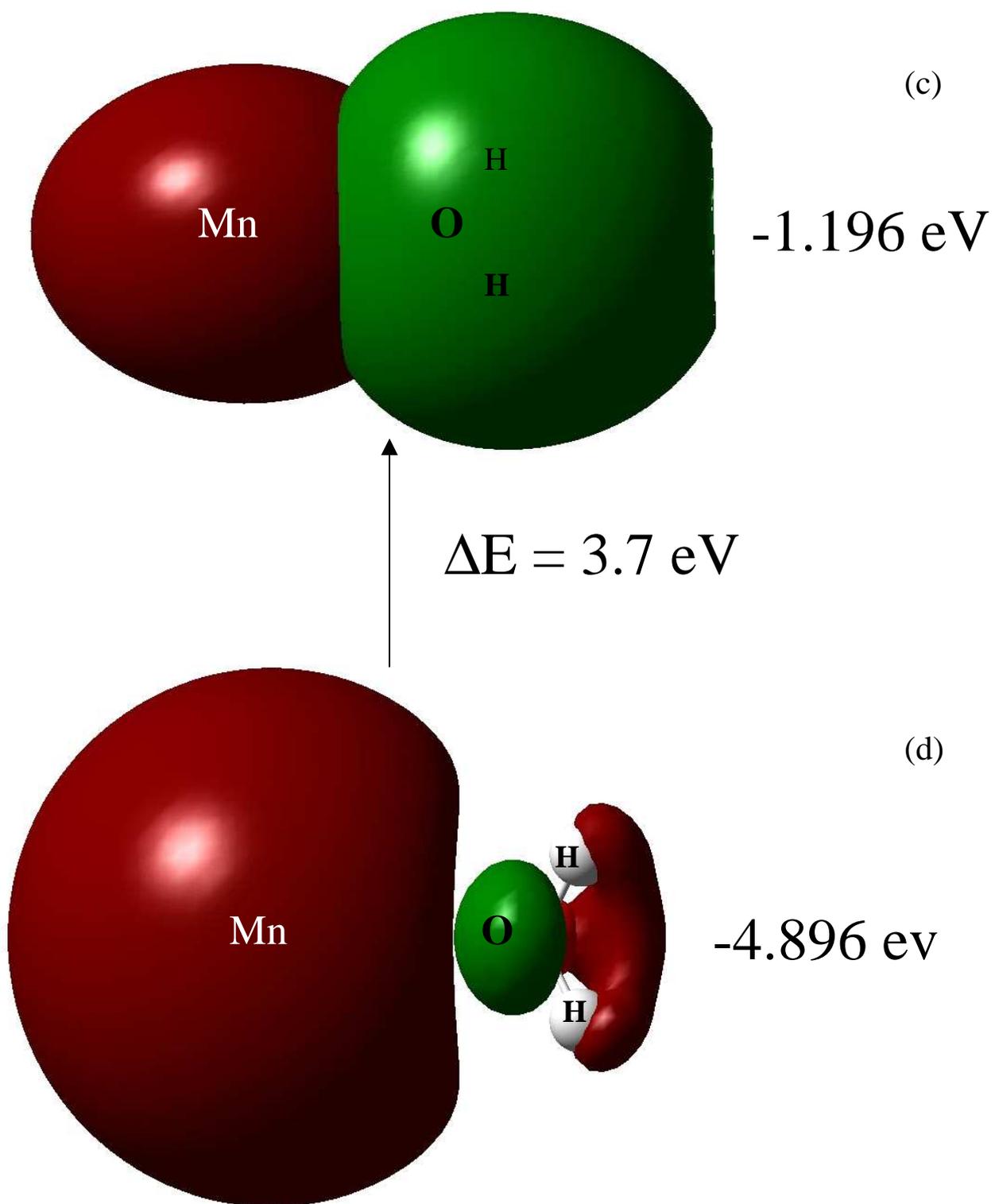


Fig. 3.1.3. LUMO (c), y HOMO (d) del Aducto Mn-OH₂ y M=6

Fe-OH₂

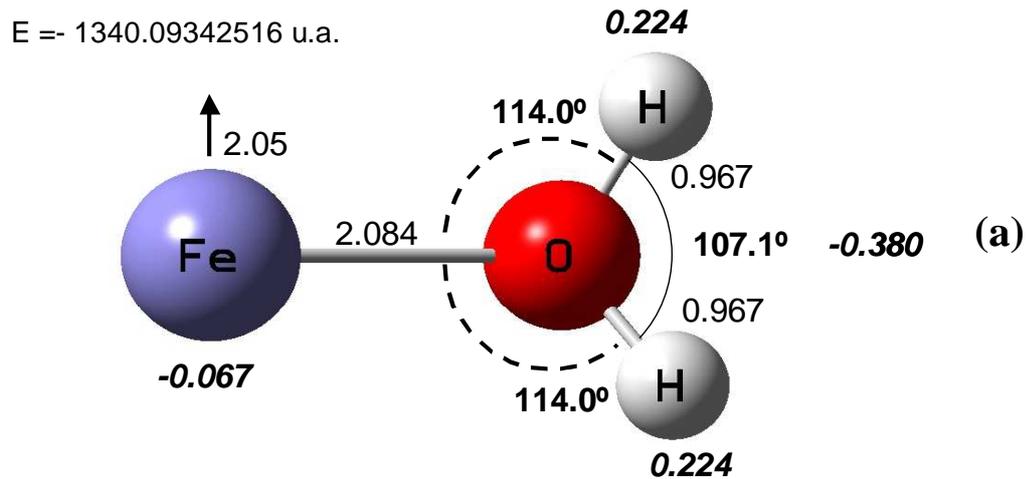
Para el aducto del Fe-H₂O se obtuvieron dos estructuras optimizadas con diferentes estados de espín de multiplicidades de 3 y de 5. El estado basal para este aducto corresponde al quintuplete. Se obtuvo una energía de unión metal-ligante de 6.70 kcal/mol y un momento dipolar de 3.44 debyes para este caso. Fe-H₂O es un aducto no planar. La longitud del enlace Fe-O encontrada en este trabajo es de 2.170 Å, mientras que esta misma distancia calculada teóricamente por Limin Shao et. al.¹⁴ para la misma multiplicidad, con el mismo funcional B3LYP pero con la versión Gaussian 98 y con la base 6-311++G(d,p) fué de 2.174 Å, muy cercano a nuestro valor. Las longitudes encontradas en este trabajo para ambos enlaces O-H son de 0.968 Å, mientras que las reportadas por Shao et. al. son de 0.969 Å, valores que son muy parecidos; el ángulo H-O-H calculado por ellos es de 107.3°, muy cercano al valor 106.4° obtenido en nuestros cálculos. Por último, se tiene que según nuestros cálculos, los ángulos Fe-O-H son de 109.3°, poco menores a los calculados por Shao que fueron de 115.2°.

La frecuencia vibracional del “bending” del H₂O en este aducto reportada por Shao et. al. es de 1592 cm⁻¹, en este trabajo se obtuvo un valor de 1607.89 cm⁻¹ para esta frecuencia, misma que está razonablemente de acuerdo con el valor de la frecuencia experimental¹² de 1562.8 cm⁻¹, ya que el error es del 2.88 % con respecto a nuestro cálculo.

Los orbitales moleculares HOMO tienen una mayor contribución por parte del átomo de hierro y una pequeña contribución de la molécula del agua. Este orbital HOMO es antienlazante entre el átomo de hierro y la molécula del agua. Se puede observar de la figura (3.4d.) que los dos hidrógenos de la molécula de agua presentan orbitales enlazantes

hacia el oxígeno. Con respecto a los orbitales LUMO se puede apreciar que la mayor contribución es ahora por parte de la molécula del agua, también de la figura se puede observar que el oxígeno es enlazante con los dos hidrógenos, en cambio el hierro es antienlazante con la molécula de agua.

La configuración electrónica del átomo de hierro es de $[\text{Ar}] 4s^2 3d^6$, se observó que el Fe tiende a mantener esta configuración en la formación del aducto. Por otro lado, la transferencia de carga en $\text{Fe-H}_2\text{O}$ es la mayor de los aductos que se consideraron, por consiguiente, la energía de unión igual a 6.70 kcal/mol resulta ser también mayor.



TM-OH2 B3LYP/6-311++G(2d,2p) M=3 3.17 Debye

$\Delta E = 0.8580$ eV

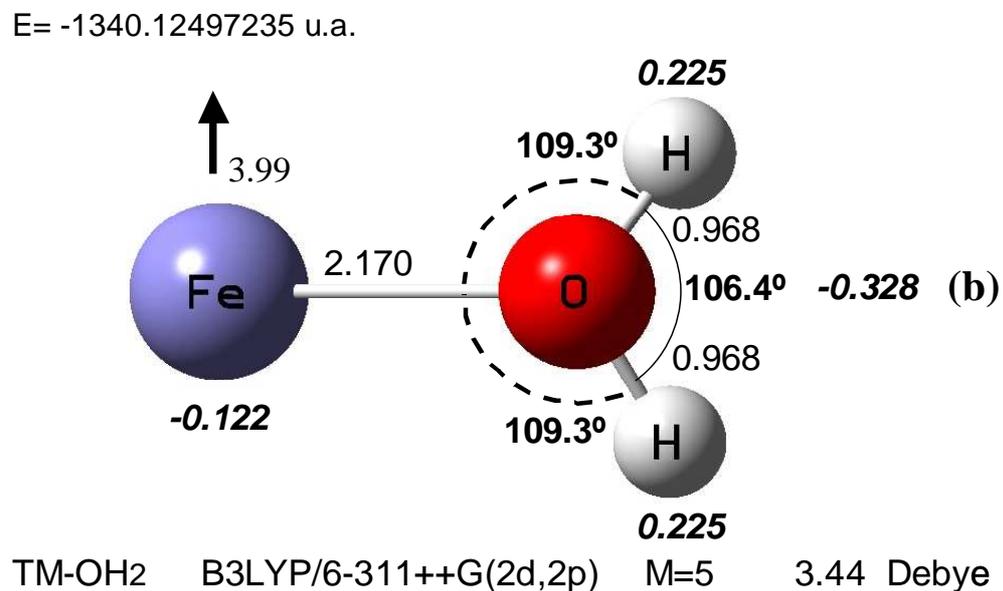


Fig. 3.1.4. Estructura Optimizada del Aducto Fe-OH₂ en primer estado excitado (a), y el estado basal (b).

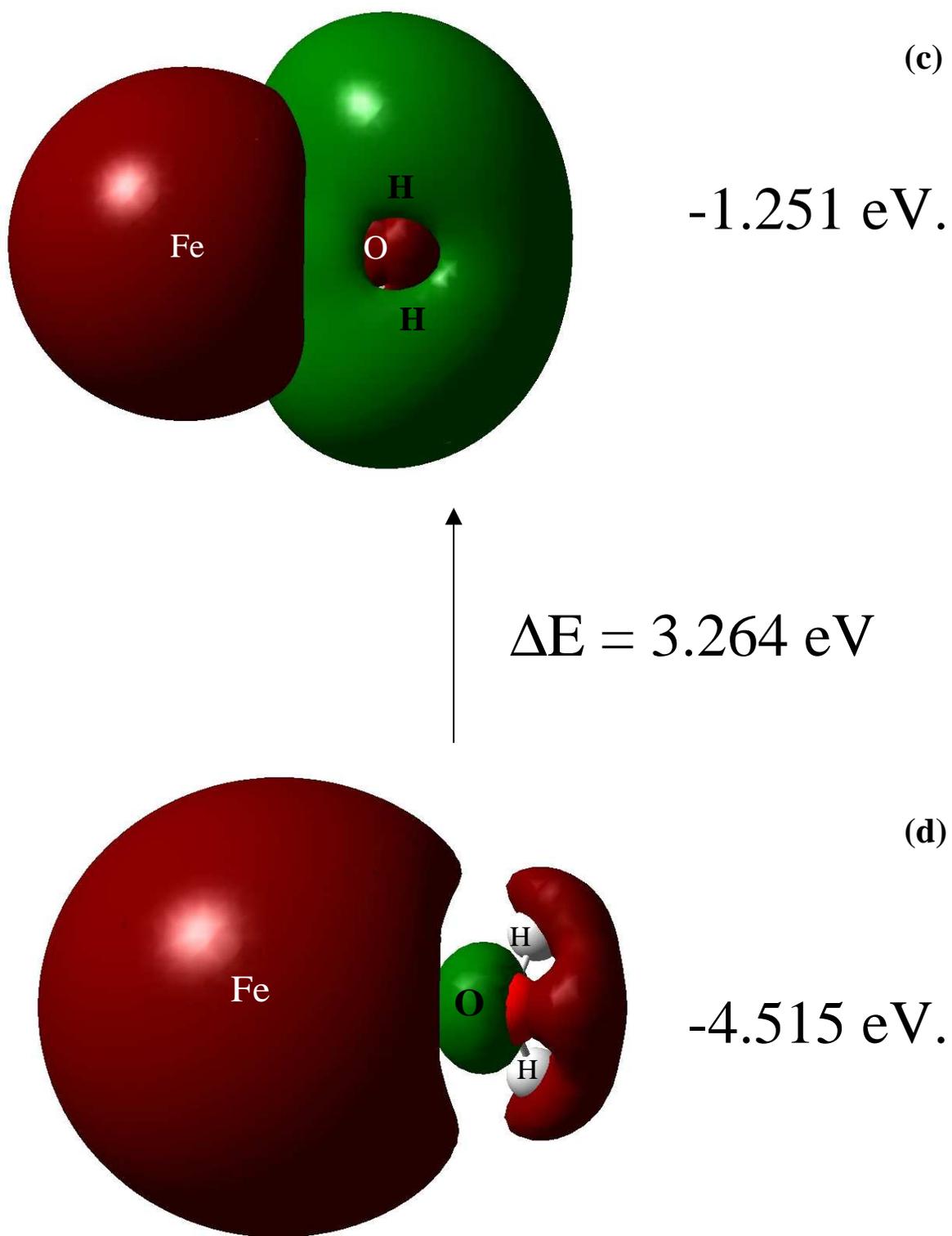


Fig. 3.1.4. LUMO (c), y HOMO (d) del Aducto Fe-OH₂ y M=5.

Para el aducto del cobalto se optimizaron dos geometrías, una de multiplicidad 4 y la otra de multiplicidad 6. El estado basal correspondió al cuadruplete con una energía de unión de 6.51 kcal/mol y un momento dipolar de 3.42 debyes. Se obtuvieron las siguientes cifras para el aducto de cobalto: 2.139 Å para la longitud del enlace Co-O y de 0.967 Å para la longitud del enlace O-H. Los ángulos Co-O-H resultaron ligeramente distintos, uno de 109.7° y el otro ángulo de 110.0°. El ángulo formado por H-O-H en el aducto es 106.3° poco mayor al ángulo original H-O-H en la molécula de H₂O que es de 105°. Estos datos para el estado basal y para los del primer estado excitado de este aducto se pueden apreciar en la figura (3.1.5.a y 3.1.5.b).

Por otro lado, las poblaciones de Mulliken para este aducto se distribuyen de la siguiente forma: para el átomo de cobalto se tiene una carga de -0.116 e, para el oxígeno de -0.346e y para los átomos de hidrógeno se obtuvo una carga de 0.231e. Es decir, en vista que los datos del análisis de poblaciones de Mulliken inicial para la molécula de H₂O que indican un valor de -0.468e para el oxígeno y 0.234e para el hidrógeno; el valor de -0.346e para el oxígeno en el aducto significa una donación de carga por parte del oxígeno de -0.116e hacia el átomo de cobalto y una donación hacia hidrógeno de -0.003e. Esta transferencia de carga origina una energía de unión del aducto de cobalto de -6.51 kcal/mol., solo menor a la del hierro, entre todos los aductos. Esto explica la formación del aducto.

Los estudios experimentales de J. W. Kauffman y colaboradores¹² reportan una frecuencia de vibración del modo “bending” del H₂O para este aducto de 1564.3 cm⁻¹, en nuestro cálculo teórico se obtuvo un valor de 1612.15 cm⁻¹ para esta frecuencia, lo cual implica un error del 3.05 %.

Según se puede interpretar de la figura (3.5d) el átomo de cobalto proporciona una mayor contribución al orbital molecular HOMO, además también se observa que hay una cierta contribución por parte de la molécula de agua, aunque no muy grande. En esta figura podemos ver que aparece un antienlace entre el átomo de cobalto y la molécula de agua. En el orbital del LUMO la mayor contribución es por parte de la molécula del agua, también en este caso, se distingue un antienlace en la interacción de la molécula de agua y el átomo de cobalto.

La configuración electrónica para el estado base del cobalto es de $[Ar] 4s^2 3d^7$. El estado fundamental del cobalto tiene un electrón más, en relación al átomo de hierro, esto origina que la repulsión sea más intensa entre los electrones del átomo de cobalto y los orbitales de sp^3 de la molécula del agua y genere una menor transferencia de carga, por lo tanto, la energía de unión para el aducto de cobalto (6.51 cal/mol) es menor que la energía de unión del hierro.

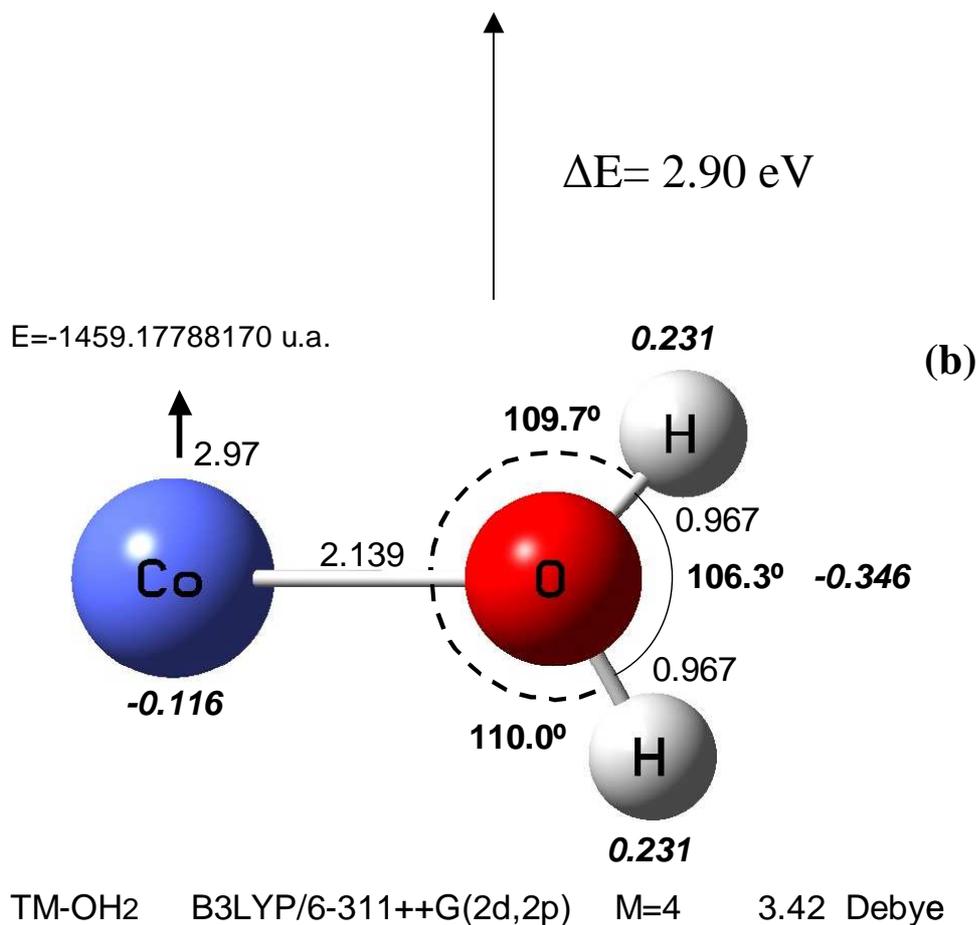
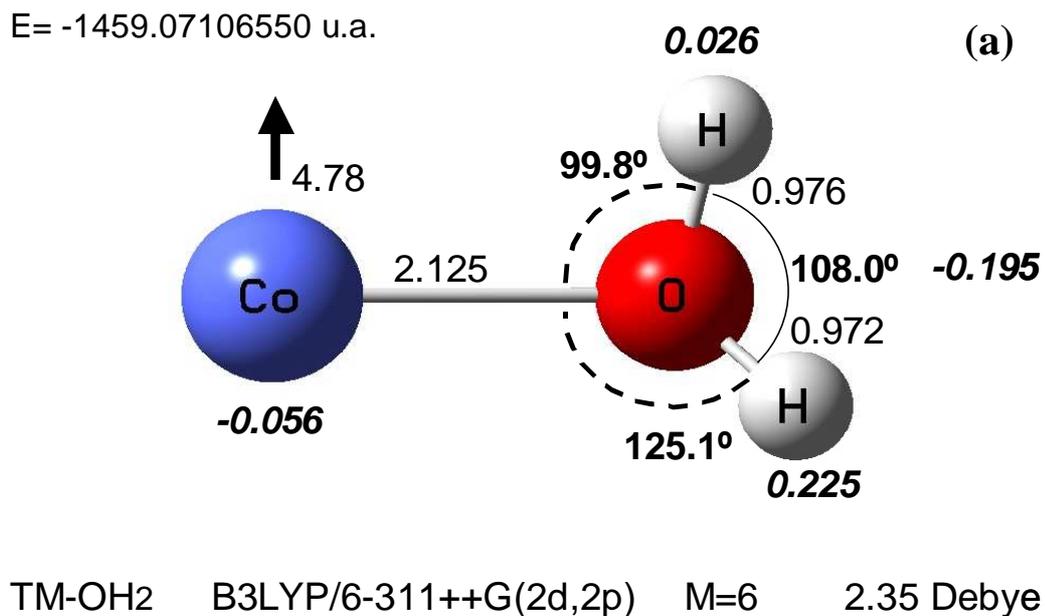


Fig. 3.1.5. Estructura Optimizada del Aducto Co-OH₂ en primer estado excitado (a), y el estado basal (b).

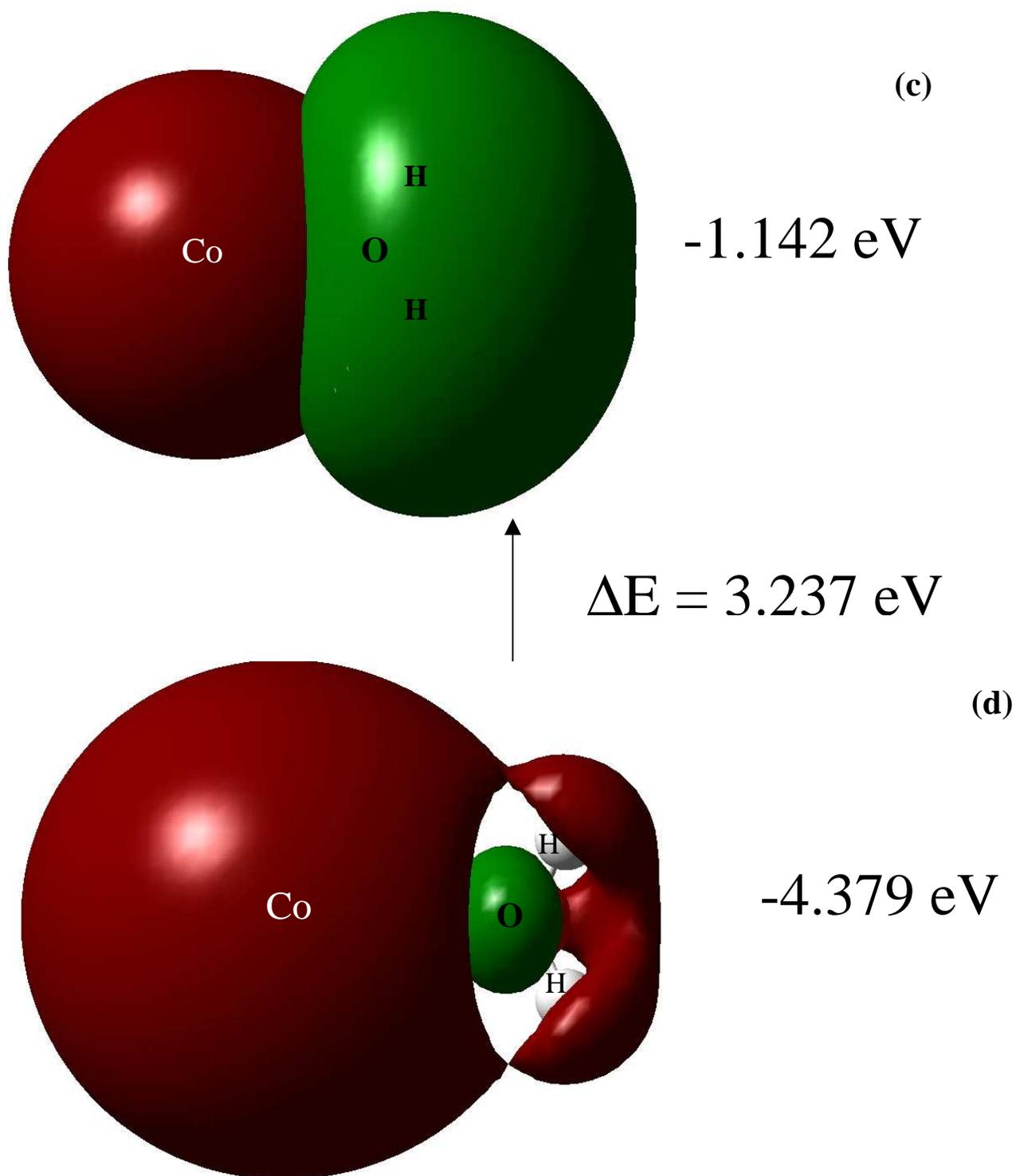


Fig. 3.1.5. LUMO (c), y HOMO (d) del Aducto Co-OH₂ y M=4.

Ni-H₂O

Los experimentos efectuados por Kauffman et. al¹². reportan que el aducto de níquel no se llega a formar. Un resultado muy importante obtenido en este trabajo revela que este aducto efectivamente si se forma. El estado base del aducto de níquel obtenido aquí corresponde a un estado triplete y el primer estado excitado a un singulete, la diferencia de energía entre ellos es de 0.33eV. Por otra parte la separación triplete-singulete para el átomo de níquel es de 1.36 eV. Los cálculos para el estado basal del aducto Ni-H₂O arrojan los siguientes datos: la energía de unión tiene un valor de 3.95 kcal/mol, el momento dipolar es de 3.53 debyes, la longitud del enlace Ni-O es de 2.159 Å y la de los enlaces O-H son de 0.966Å. Para los ángulos entre los átomos que forman el aducto Ni-H₂O se obtuvo la siguiente información: los ángulos Ni-O-H son casi iguales (113.4° y 113.7°) y el ángulo H-O-H crece hasta 107.1°. Las poblaciones de Mulliken quedan repartidas así: para el níquel se tiene una carga de 0.092 e, para el oxígeno de -0.381 e, y 0.236 para ambos hidrógenos.

Con respecto a las frecuencias de vibración, no se cuenta con datos experimentales. En este trabajo el cálculo teórico proporciona un valor para la frecuencia de vibración del modo “bending” del agua igual a 1609.3 cm⁻¹, este valor se considera dentro de la curva que se construye para conocer las tendencias de estas frecuencias para los aductos y se presenta en la segunda parte de este capítulo.

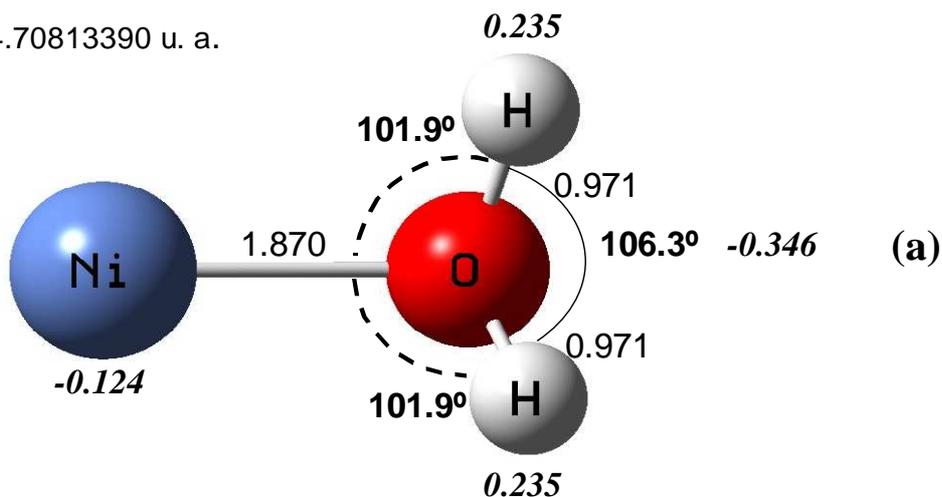
Kaufmann y colaboradores¹² sugieren que se puede pensar que para el níquel los orbitales $d-\pi$ y $d-\delta$ están llenos y el enlace con el ligante requiere la promoción del electrón de $4s$ al orbital $d-\delta$ desestabilizado. Esto puede causar que el estado base d^8s^2 y primer estado excitado d^9s^1 no formen enlaces con el agua, donde el níquel actúa como un

aceptor de electrones. En este trabajo se encontró que, efectivamente, si se produce la formación del aducto de níquel cuya energía de unión es de 3.95 kcal/mol.

La mayor contribución al orbital molecular HOMO la proporciona el átomo de níquel, además de que también se presentan contribuciones de la molécula de agua, pero en menor proporción. Este orbital es antinlazante con respecto al átomo de níquel y a la molécula de agua. En el orbital molecular LUMO se puede observar que la mayor contribución es por parte de la molécula del agua y que también es antinlazante entre el átomo de níquel y la molécula de agua.

La configuración electrónica del átomo de níquel es $[Ar] 4s^2 3d^8$, que es menos estable que una configuración electrónica de capa llena, como es la del átomo de zinc, además el átomo de níquel tiene más electrones en el orbital d , esto genera mayor repulsión con los electrones de los orbitales sp^3 de la molécula del agua, por esta razón, la energía de unión en el aducto de níquel es menor que la energía del aducto antecesor que es el átomo de cobalto.

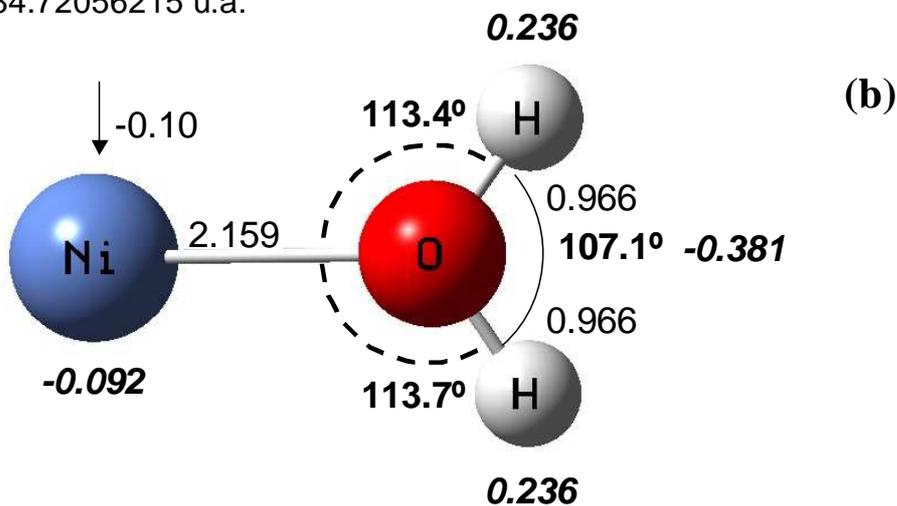
E = -1584.70813390 u. a.



TM-OH2 B3LYP/6-311++G(2d,2p) M=1 2.01 Debye

$\Delta E = 0.33$ eV

E = -1584.72056215 u.a.



TM-OH2 B3LYP/6-311++G(2d,2p) M=3 3.53 Debye

Fig. 3.1.6. Estructura Optimizada del Aducto Ni-OH₂ en primer estado excitado (a), y el estado basal (b).

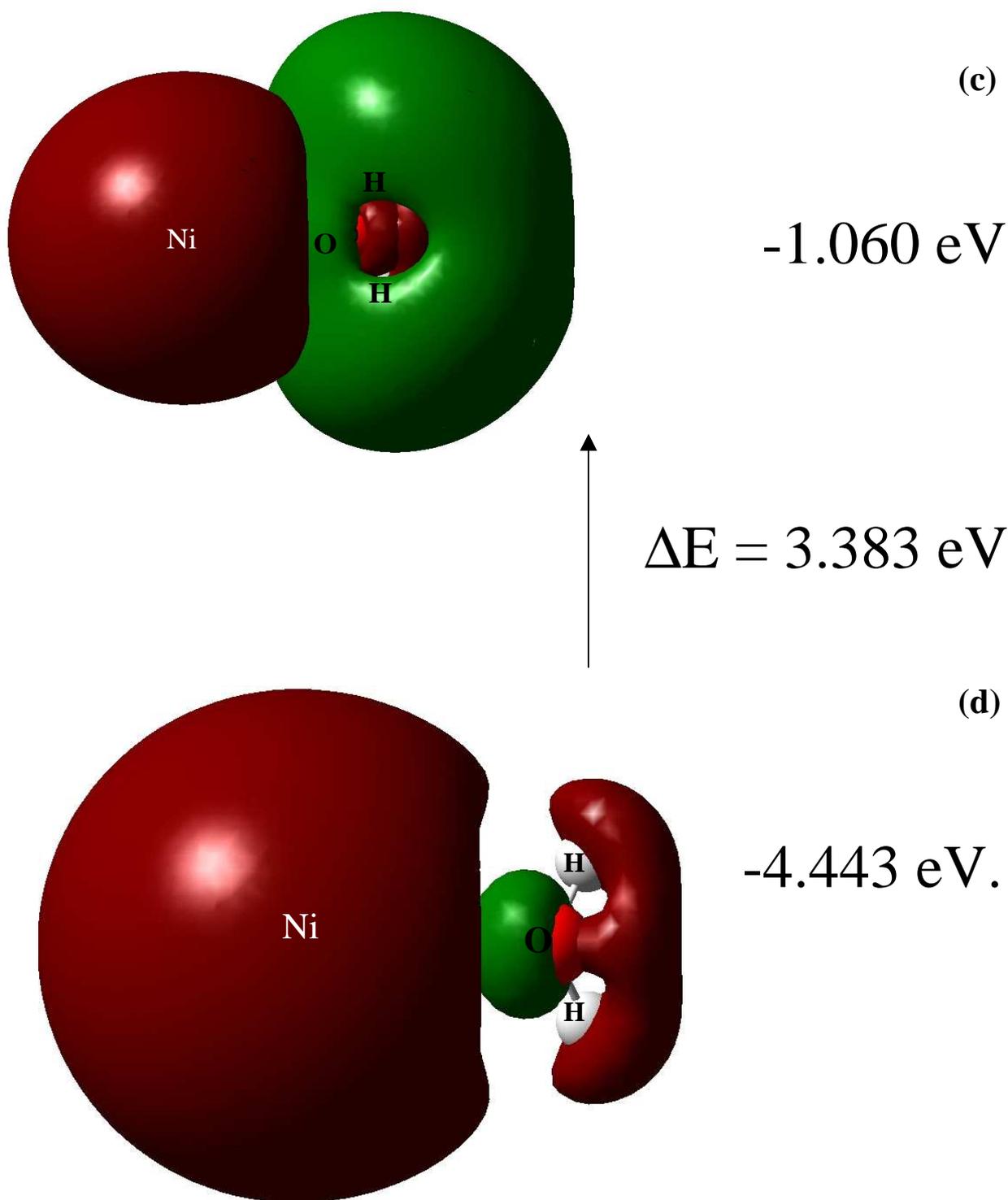
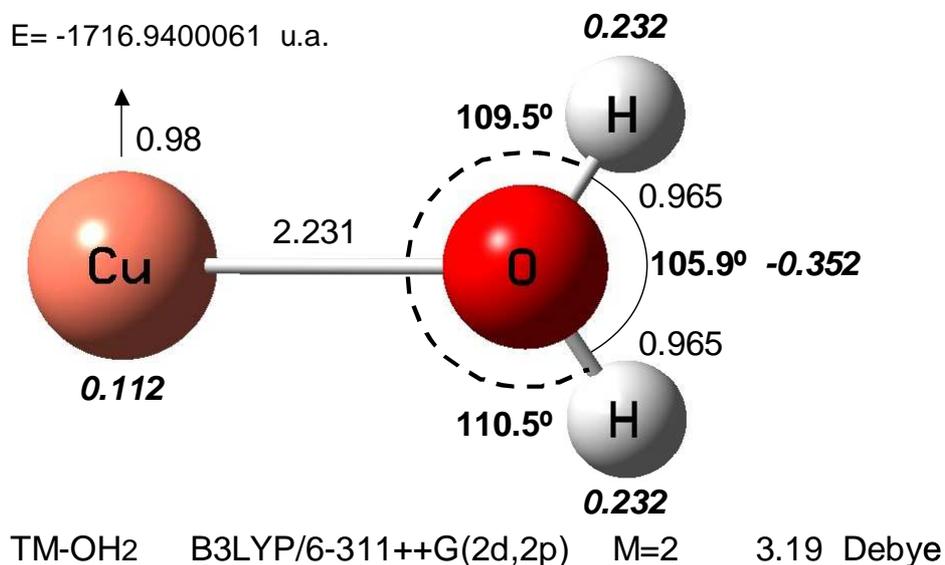


Fig. 3.1.6. LUMO (c), y HOMO (d) del Aducto Ni-OH₂ y M=3.

Fig. 3.1.7.a Estructura Optimizada del Aducto Cu-OH₂ en su Primer Estado Excitado.



Cu-H₂O

El átomo de cobre es capa cerrada con una configuración de $[Ar] 4s^1 3d^{10}$. En este aducto sólo se logró optimizar una geometría, la cual corresponde a su estado fundamental con una multiplicidad de 2 (doblete) y un momento dipolar de 3.19 debye, esta molécula es no plana, la energía de unión para este compuesto es de 2.62 kcal/mol.

La distancia entre el cobre y el oxígeno en el aducto es de 2.231 Å, y la longitud de cada uno de los dos enlaces O-H resultó ser de 0.965 Å. Este aducto forma dos ángulos Cu-O-H, uno con un valor de 109.5° y el otro de 110.5°, el ángulo que forma la triada H-O-H es de 105.9°.

Las poblaciones de Mulliken se distribuyen de la siguiente forma: para el átomo de cobre se obtiene una carga de 0.112 e, para el átomo de oxígeno se tiene una carga de -0.352, y por último una carga de 0.253 e para ambos hidrógenos.

La frecuencia de vibración experimental del modo “bending” del agua se tiene reportada también en el trabajo de Kauffman¹² con un valor de 1572.8 cm^{-1} , en nuestros cálculos se encontró que esta frecuencia alcanza un valor de 1622.39 cm^{-1} , por lo que el error es de 3.15 %.

En el caso del aducto de cobre el orbital molecular HOMO la mayor contribución es por parte del átomo de cobre y se observa una menor contribución de la molécula de agua, es este caso el orbital HOMO es antienlazante entre la molécula del agua y el cobre, al igual que en los demás aductos. El LUMO de esta molécula también al igual que en los demás casos, la mayor contribución la proporciona la molécula del agua, además es también antienlazante entre los átomos de cobre y la molécula del agua.

La configuración electrónica del átomo de cobre es $[Ar] 4s^1 3d^{10}$, esta configuración es más estable, por lo tanto, al interactuar con la molécula del agua, este átomo tiende a retener su configuración inicial, por lo cual, adquiere una energía de unión pequeña de 2.62 kcal/mol, que es aproximadamente la misma energía que en el caso del aducto de cromo, es decir son casos muy parecidos.

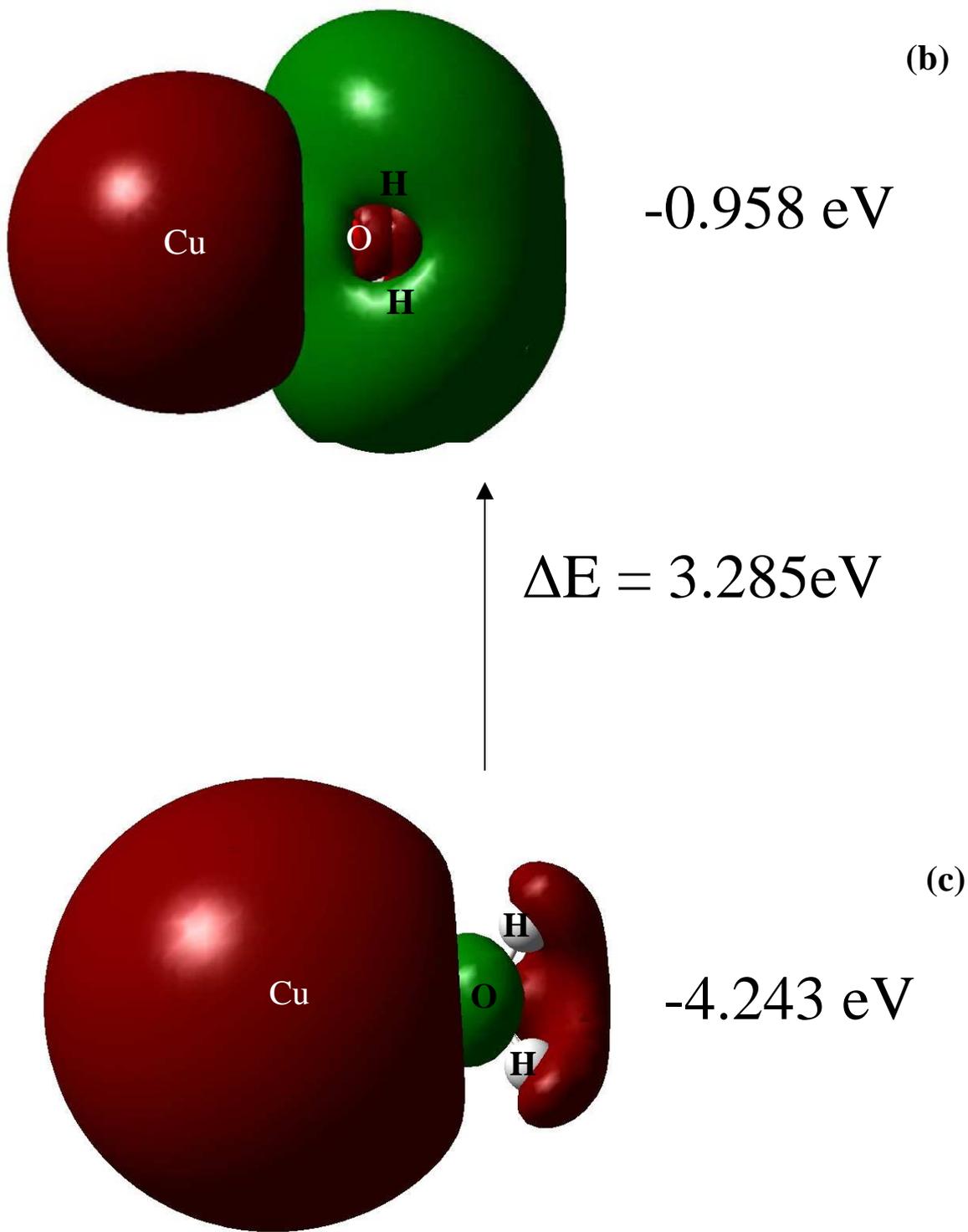
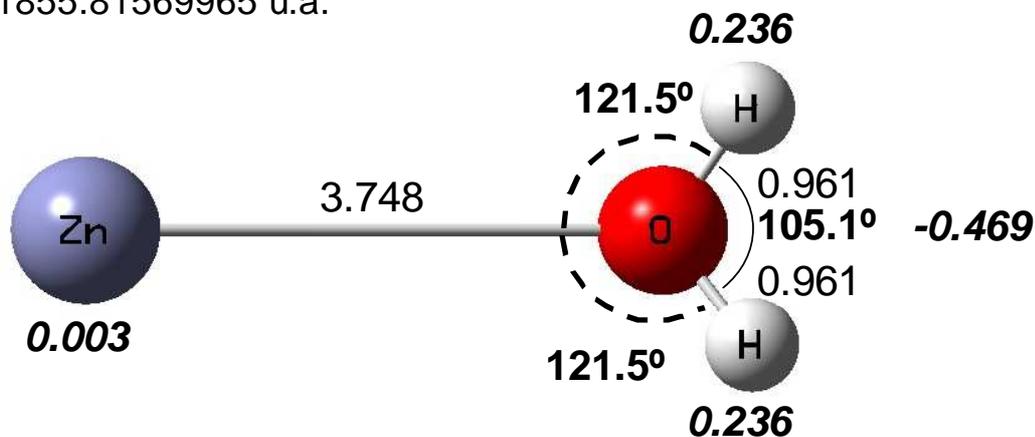


Fig. 3.1.7. LUMO (c), y HOMO (d) del Aducto Cu-OH₂ y M=2.

Fig. 3.1.8.a Estructura Optimizada del Aducto Zn-OH₂ en su Primer Estado Excitado.

E= -1855.81569965 u.a.



TM-OH2 B3LYP/6-311++G(2d,2p) M=1 2.29 Debye

Zn-H₂O.

Para el aducto se calculó sólo una geometría optimizada correspondiente al estado fundamental y de multiplicidad 1 (singulete). Los valores para los parámetros estructurales y electrónicos calculados son; el momento dipolar es de 2.29 debyes, la energía de unión es de 0.05 kcal/mol, la distancia entre los átomos de Zn-O es de 3.748 Å, nótese, que para esta distancia no existe interacción entre los átomos. Las longitudes de los enlaces O-H es igual para ambos hidrógenos y tiene un valor de 0.961 Å. En este caso los ángulos Zn-O-H resultaron también iguales con un valor de 121.5° y el valor del ángulo H-O-H es de 105.1°, lo que nos indica que existe una muy débil interacción entre el agua y el metal de zinc, ya que no cambia los ángulo H-O-H del agua que inicialmente son de 105.1°.

Las frecuencias del modo de vibración "bending" del agua en este aducto reportada por Kauffman¹² es 1587.7 cm^{-1} , en nuestro trabajo esta frecuencia tiene un valor de 1638.94 cm^{-1} con un error de 3.22 %.

En este caso del aducto del zinc, el HOMO de esta molécula tiene una mayor distribución debida al átomo de zinc y una pequeña contribución por parte de la molécula de agua, también se puede ver que el orbital entre el átomo de zinc y la molécula de agua es antienlazante. En el caso del orbital LUMO, la mayor contribución se debe a la molécula del agua y también se forma un antienlace entre la molécula del agua y el átomo de zinc.

La configuración electrónica del átomo de zinc es $[Ar] 4s^2 3d^{10}$, que corresponde a una configuración de capa cerrada, por lo cual, la interacción con la molécula del agua es muy débil, ya que existe una repulsión electrónica entre los electrones de la capa totalmente llena y estable del átomo de zinc con los pares electrónicos de la molécula de agua, esto explica porqué la energía de unión del aducto de zinc es muy débil (0.0566 kcal/mol.)

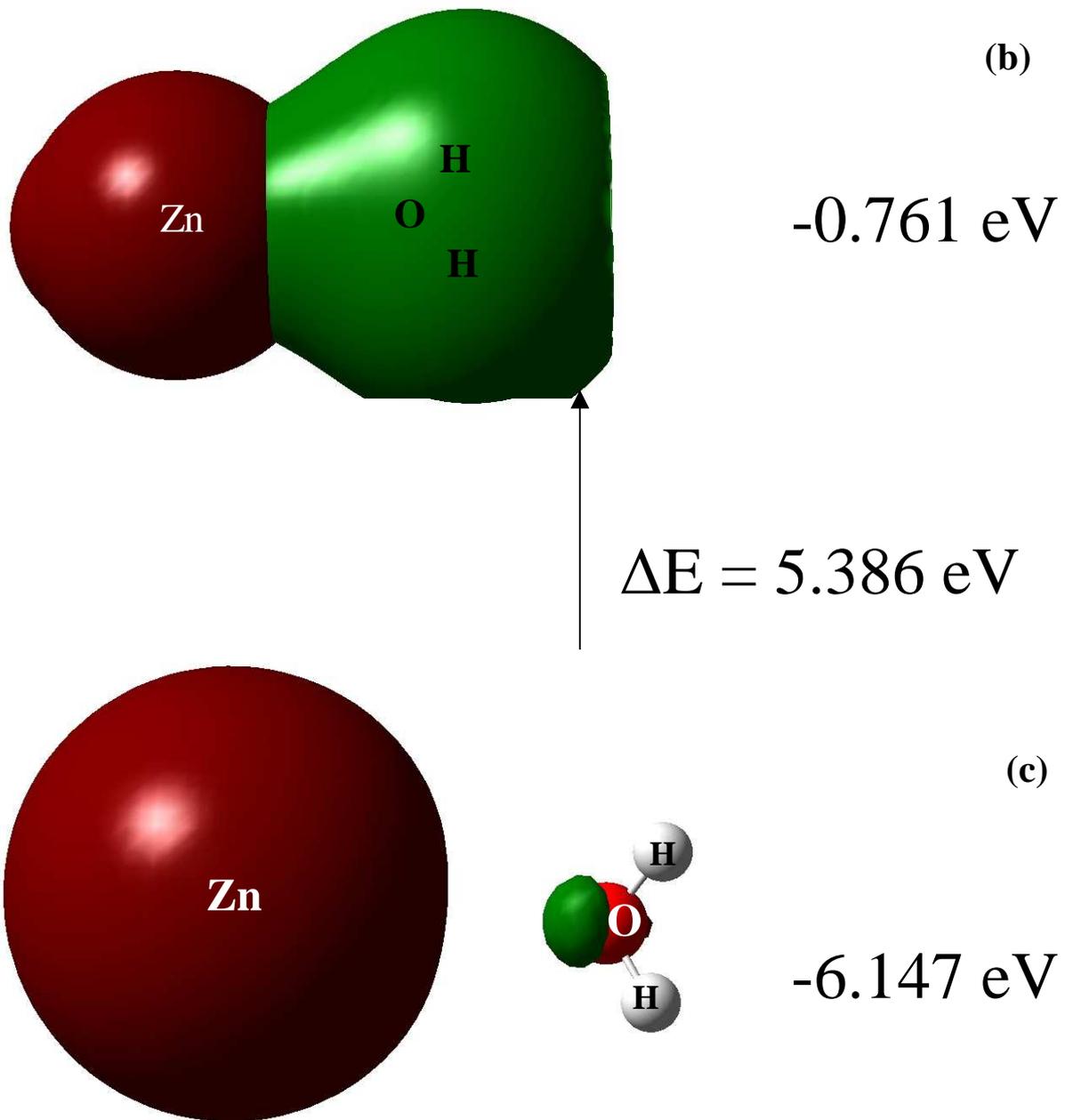


Fig. 3.1.8. LUMO (c), y HOMO (d) del Aducto Zn-OH₂ y M=1.

Tendencias Globales.

3.1.1 Frecuencias “bending” del H₂O en la Formación de los Aductos MT-H₂O (MT=Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu y Zn.)

Como en las moléculas en las reacciones anteriores, los estados de mínima energía para los aductos MT-L, MT=Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Ni, y Zn, se determinaron mediante el uso del funcional B3LYP [0], y las bases orbitales Gaussianas 6-311++G(d,p) y 6-311++G(2d,2p). Con estos métodos B3LYP/6-311++G(d,p) y B3LYP/6-311++G(2d, 2p), se realizaron cálculos del tipo de “todos los electrones” permitiendo relajamiento estructural y electrónico. Esto es, para un estado de espín total seleccionado, se relajaron simultáneamente las longitudes y los ángulos de enlace. Por ejemplo, para el aducto Fe-H₂O, este proceso de optimización de la geometría se efectuó para los estado con multiplicidades, $M=2S+1=5$ y $M=3$, en donde S es el espín total del sistema.. Además, las estructuras optimizadas, los orbitales moleculares (OM), las frecuencias vibracionales, las densidades de carga y las densidades de espín se visualizaron con la interfase Gauss View 03 acoplada al Gaussian 03.

En las Figuras (3.1), se ilustran las estructuras para el estado basal de cada uno de estos sistemas. Una característica importante de las estructuras de los aductos es que no son planas, ya que muestran una desviación considerable de la planaridad. Otra característica notable es el ángulo H-O-H en los aductos MT-H₂O, cuyos valores van desde 105.2° para Zn-H₂O, hasta 106.5° para Fe-H₂O; esto es, los cambios que experimenta esta propiedad, con respecto al H₂O libre, son muy pequeños. En efecto, el valor calculado del ángulo para la molécula de H₂O libre es de 105.1°, a nivel B3LYP/6-

311++G(2d,2p). A este mismo nivel de teoría el momento del dipolo es de 1.96 debyes, mismo que concuerda razonablemente con el valor experimental, 1.85 debyes. Por otra parte, también se observa que las longitudes de los enlaces metal-oxígeno son relativamente grandes, ya que están contenidas en el intervalo 2.171–3.748 Å, siendo el valor más corto el que ocurre para Fe-H₂O y el más largo para Zn-H₂O. Ver gráfica (3.1). Estas longitudes de enlace M-O sugieren una interacción débil para estos sistemas MT-H₂O

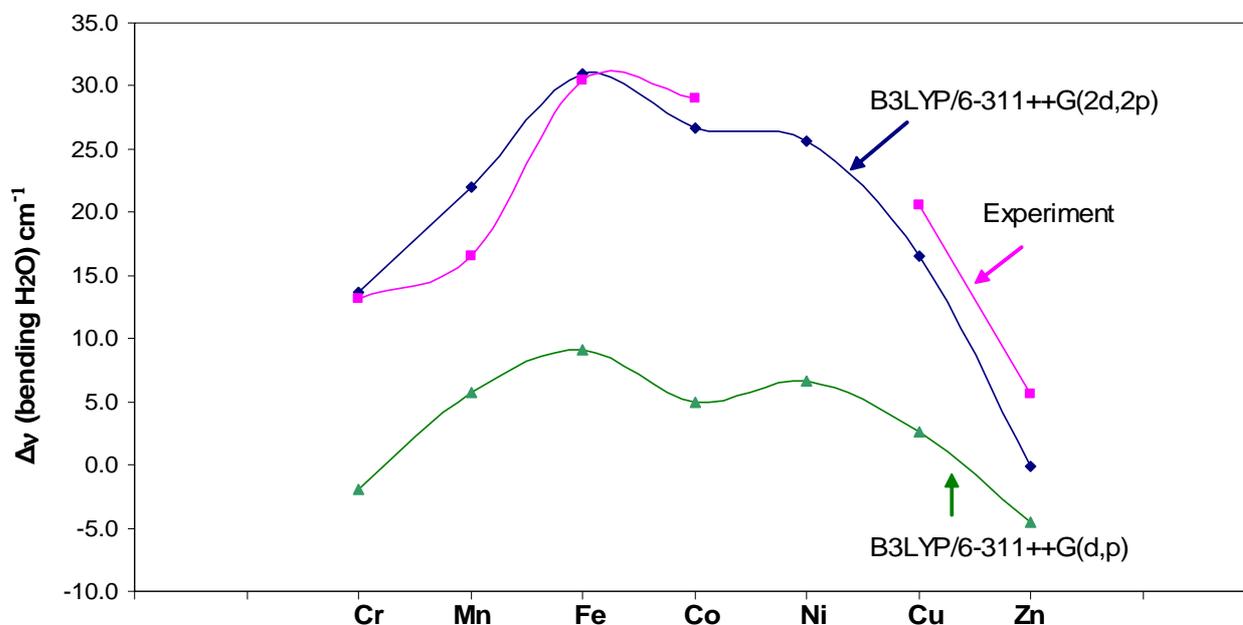
Los comportamientos que exhiben estas propiedades sugieren que la interacción metal-H₂O en estos aductos es débil, lo que complicaría enormemente su caracterización experimental y/o teórica. En efecto, mediante espectroscopia de infra-rojo (IR) es posible estudiar la interacción del H₂O con este tipo de átomos metálicos. Kauffman et. al.¹² estudiaron los espectros IR para los aductos MT-H₂O (MT=Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu y Zn) aislados en matrices de argón a 15 °K. Los espectros obtenidos indican un corrimiento negativo del modo de vibración “bending” del H₂O, cuya magnitud depende sensiblemente del átomo metálico involucrado en el aducto. Los corrimientos, $\Delta\nu^{\text{bending}}$, observados¹² se muestran en la gráfica (3.1.1). Los corrimientos muestran un comportamiento bien definido, empiezan con un valor mínimo para Cr-H₂O, a partir del cual aumentan hasta llegar al aducto del hierro, disminuye ligeramente para el cobalto y continua disminuyendo más claramente hasta llegar al Zn-H₂O, el que muestra un corrimiento insignificante para esta frecuencia. Cabe hacer notar que experimentalmente¹² no fue posible observar la formación del aducto del níquel, Ni-H₂O, lo que representa un enigma, ya que los resultados teóricos obtenidos en este trabajo indican que sí es posible la formación de este aducto.

En la gráfica (3.1.1) se comparan los resultados $\Delta v^{\text{bending}}$ experimentales con los resultados teóricos. Como podrá observarse, el método que mejor reproduce el comportamiento experimental es el B3LYP/6-311++G(2d,2p), ya que la aproximación B3LYP/6-311++G(d,p) muestra una desviación considerable. Fue así como esta confrontación teoría-experimento nos permitió calibrar la metodología teórica y elegir el método B3LYP/6-311++G(2d,2p) como el más apropiado para el estudio de estos aductos MT-H₂O.

La disminución de la frecuencia del modo de vibración “bending” del H₂O en los aductos MT-H₂O, se puede correlacionar con la intensidad de la energía de unión entre el átomo metálico y la molécula de agua. Los resultados experimentales $\Delta v^{\text{bending}}$ sugieren que la mayor energía de unión ocurre para Fe-H₂O, y la más baja para el Zn. Este tópico será abordado en la siguiente sección.

Los cálculos teóricos del corrimiento en la frecuencia de vibración para el modo “bending” del agua obtenidos en este estudio arrojan resultados acordes con los resultados experimentales. Esto hace posible calibrar el método. Además se puede afirmar que el funcional B3LYP y la base 6-311++G(2d,2p) son los más adecuados para este tipo de cálculos.

Figura (3.1.1) Valores experimentales y teóricos de las frecuencias de vibración del modo “bending” del agua en los aductos MT-H₂O (MT =Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu y Zn) de mínima energía.

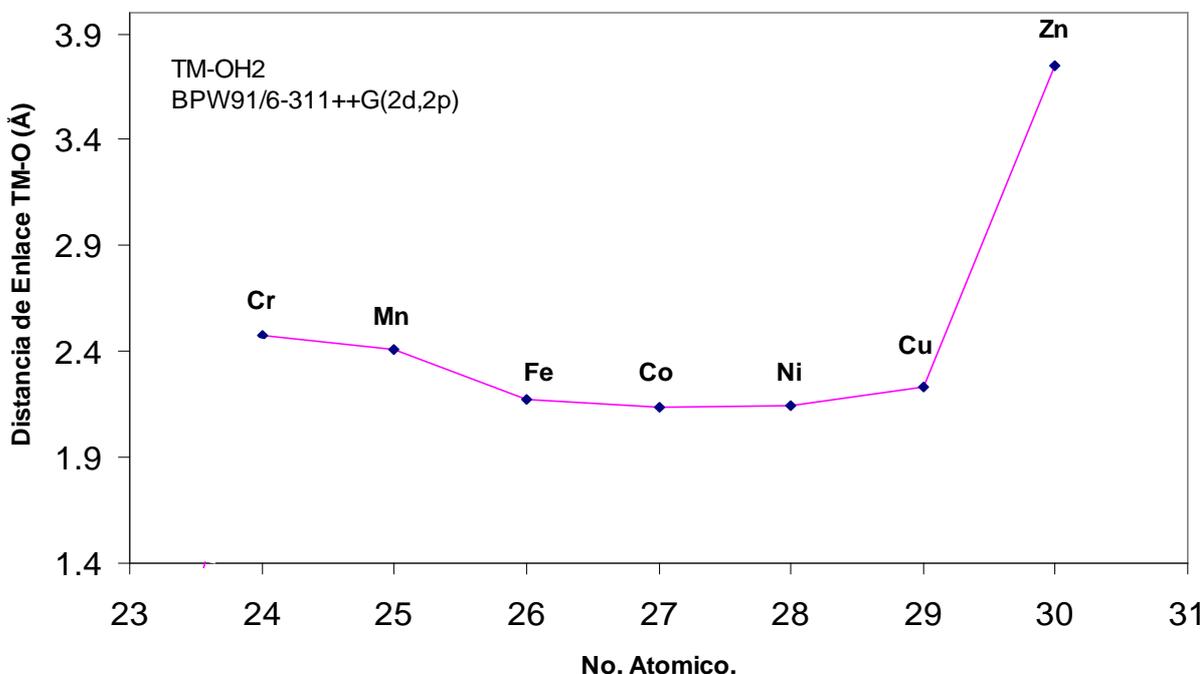


3.1.2 Longitudes de Enlace de los Aductos MT-H₂O, MT = Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu y Zn.

En la gráfica (3.1.2) se representa el comportamiento de las distancias de enlace MT-O, para el aducto MT-H₂O (MT=Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu y Zn). Se puede observar que la triada Fe(2.170 Å), Co(2.139 Å), Ni (2.159 Å) es la que exhibe las distancias de enlace MT-O más cortas. También se observa que las distancias máximas corresponden a los aductos del zinc (3.748 Å), cromo (2.473 Å) y manganeso (2.411 Å) en ese orden. Este comportamiento en las distancias obedece al hecho de que en general, a menor

distancia entre el metal y el oxígeno, mayor es la energía de unión del aducto, como se puede confirmar de la grafica de energías de unión.

Figura (3.1.2) Distancias MT-O de los Aductos MT-H₂O, MT = Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu y Zn.



3.1.3 Análisis de la Energía de Unión.

Los cálculos de la energía de unión también se realizaron aplicando el funcional B3LYP y la base 6-311++G(2d,2p) para los sistemas optimizados MT-H₂O, MT=Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Ni, Zn (Ver la tabla 3.1.2). La energía de unión se determina sumando las energías de los reactivos y restando este valor de las energías de los productos, además de tomar en cuenta, para cada uno de los compuestos, las correcciones debido a la energía de vibración a 0°K, denominada usualmente como ZPE, por sus siglas en inglés (zero point energy).

Se determinaron los estados de más baja energía para cada aducto MT-H₂O. Para estos sistemas se encontró que hay ciertas tendencias en la multiplicidad y en las energías con el número atómico. Es decir, se observa un comportamiento descendente para la multiplicidad, ésta adquiere un valor de M=7 para el cromo y desciende consecutivamente hasta M=1, que corresponde al aducto del zinc. Por otra parte, la tendencia exhibida por la energía de unión es más complicada, ya que es mínima en los extremos (Cr-H₂O y Zn-H₂O), adquiere un máximo para Fe-H₂O, y a partir de este valor disminuye paulatinamente hasta llegar al zinc. Además, se observa un mínimo local, hasta cierto punto anómalo, para el aducto del Mn-H₂O, que a primera vista pudiera deberse a la estabilidad que presenta la capa 3d⁵ semillena del manganeso.

El corrimiento de la frecuencia está relacionado directamente con la energía de unión. Esto se confirma en nuestro caso, ya que de la gráfica (3.1.1) se observa que para un máximo de corrimiento del "bending" del agua, existe también un máximo de energía de unión, que en este trabajo corresponde al aducto formado por el hierro. Es similar el comportamiento para los aductos de Co, Ni, Cu y Zn, estos a su vez van disminuyendo paulatinamente su corrimiento del "bending" del agua, al igual que va disminuyendo su energía de unión. De igual forma, hay un comportamiento parecido de los aductos que están de lado izquierdo del aducto formado por el hierro, esto es, desciende hasta llegar al aducto formado por el cromo, como se muestra en la figura (3.1.3)

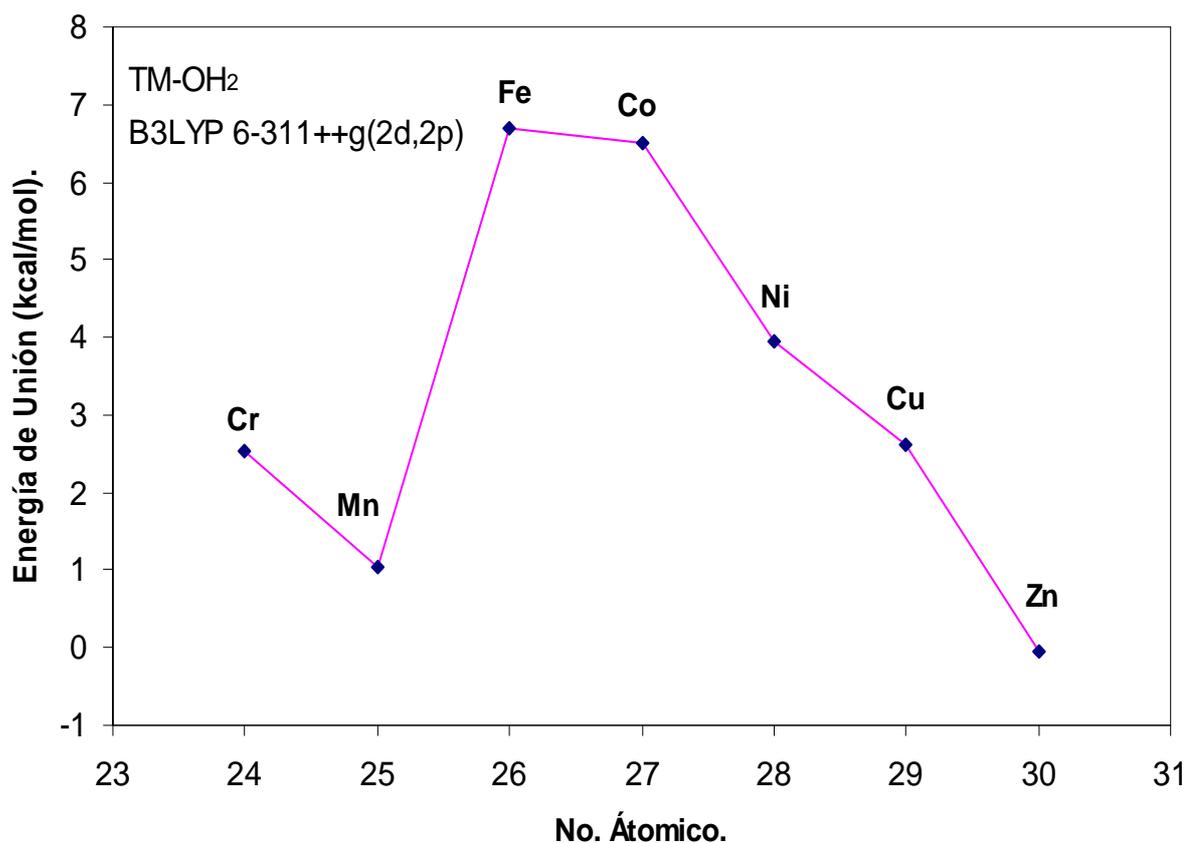
Un caso muy particular y de interés se tiene en el caso del átomo de níquel, que en los experimentos IR realizados ^{11,12}, no se detecta la formación de este aducto, en contraposición de los cálculos realizados en este trabajo, para el cual, si se obtuvo una energía de formación débil de dicho aducto. Para este caso existe la posibilidad que en el

experimento realizado no se haya alcanzado la energía de activación para la formación del aducto formado por el níquel y el agua.

Tabla (3.1.3). **Valores de las energías de unión (kcal/mol) para los estados basales.**

Metal Aducto	Multiplicidad	Energías de Unión (kcal/mol).
Cr-H ₂ O	7	2.54786029
Mn-H ₂ O	6	1.02832177
Fe-H ₂ O	5	6.70539233
Co-H ₂ O	4	6.51461972
Ni-H ₂ O	3	3.95723805
Cu-H ₂ O	2	2.62334139
Zn-H ₂ O	1	0.05667041

Figura (3.1.3) Energías de unión (kcal/mol) para los Estados Basales del Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Ni y Zn



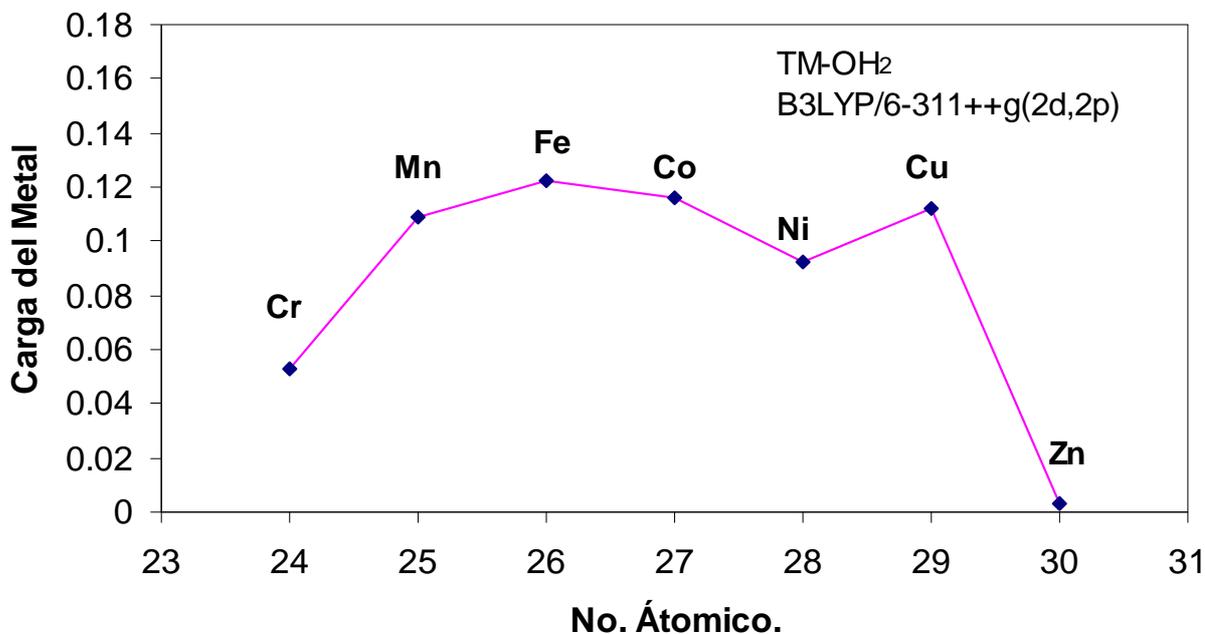
3.1.4 Análisis de Mulliken (Transferencia de Carga.)

En la gráfica (3.1.4) se reporta la tendencia que exhibe la carga electrónica sobre el metal de transición en los aductos MT-H₂O. Se puede observar que desde el cromo hasta el zinc hay un comportamiento de tipo parabólico, con excepción de la carga del cobre, para la cual claramente se nota que se sale de esta tendencia. El máximo ocurre justamente para el caso del hierro, lo que es consistente con la mayor energía de unión y del corrimiento vibracional $\Delta v_{\text{bending}}$ encontrada para este aducto. El caso del cobre se puede explicar debido a su configuración electrónica ($4s^1 d^{10}$), es decir, tiene un electrón en el orbital 4s que corresponde a un estado altamente deslocalizado, la adquisición de otro electrón, o de más carga electrónica promovería al Cu hacia la configuración $3d^{10} 4s^2$ que es muy estable. El Cu en el aducto exhibe esta tendencia de adquirir carga electrónica.

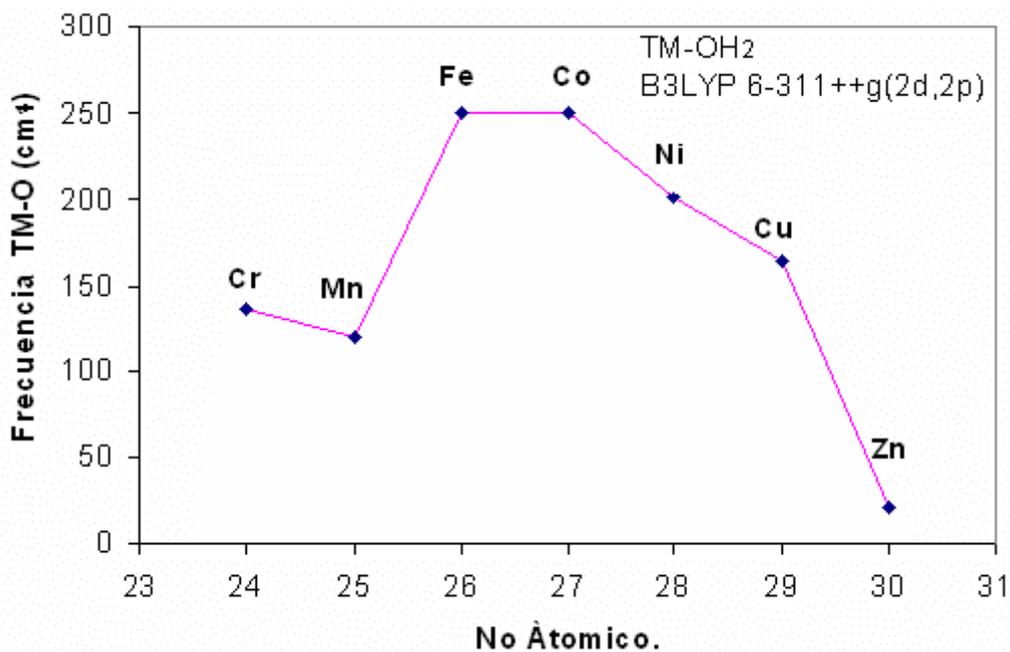
Además se puede observar que la transferencia de carga para el zinc resulta ser cero, esto se puede atribuir en principio al hecho de que el zinc tiene sus subcapas llenas

Gráfica (3.1.4) Cargas atómicas (de Mulliken) sobre los átomos metálicos en los aductos MT-H₂O (MT = Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu y Zn).

Análisis de Población Mulliken para el Metal Central.



3.1.5 Comportamiento exhibido por las Frecuencias MT-O “stretching” de los aductos MT-H₂O (MT=Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu y Zn).



Las frecuencias armónicas calculadas para los aductos neutros (MT-H₂O, MT= Cr, Mn, Co, Ni, Cu y Zn) están dados en la tabla (3.1.5). Todas las frecuencias resultaron reales y positivas. El valor de frecuencia mínimo correspondió al zinc y fue de 21.62 cm⁻¹. El valor máximo de frecuencia correspondió al hierro, (249.41 cm⁻¹) a partir de este valor se obtuvieron valores que descienden: 249.31, 201.023, 164.0 cm⁻¹ y corresponden al Co, Ni, y Cu respectivamente. Para el cromo se obtuvo una frecuencia de 336.23 cm⁻¹ y para el Mn de 119.72 cm⁻¹, como se puede apreciar en la gráfica (3.1.4)

Resulta interesante observar que la energía de enlace del aducto neutro del zinc es nula y que tanto la frecuencia “bending” del agua como la frecuencia “stretching” en este aducto son casi nulas, lo que es congruente con la distancia M-O de este aducto, que tiene el valor máximo de longitudes de enlaces de todos los aductos estudiados. El comportamiento es coherente, pues, cuando la distancia aumenta la energía de unión y las frecuencias de vibración tienden a disminuir.

.....
.....
CAPÍTULO

4

.....
.....
**Cálculos y
Resultados
de los Compuestos
de Inserción.**

4.1 Análisis de Resultados para cada uno de los Compuestos de Inserción H–MT–OH (MT= Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Ni y Zn)

La primera parte de esta sección está dedicada al estudio individual de cada uno de los compuestos de inserción. Con ayuda del visualizador se obtuvieron las figuras que representan los estados fundamentales y el primer estado excitado de los productos de inserción optimizados geométrica y electrónicamente durante el cálculo. En estos esquemas se muestran las longitudes de enlace entre los diferentes átomos que componen los complejos medidas en Å, los ángulos entre estos átomos, el momento dipolar y sus cargas de Mulliken respectivas. La multiplicidad de cada compuesto también se anota.

Las estructuras de mínima energía se obtuvieron mediante un proceso de optimización de la geometría, requiriendo una convergencia de 10^{-8} u.a. para las energías, y 10^{-6} para las fuerzas atómicas. Para las estructuras optimizadas se efectuó un análisis vibracional bajo la aproximación del oscilador armónico, este análisis indica que las estructuras optimizadas tienen, en efecto, todas las frecuencias armónicas positivas. Las frecuencias de vibración del modo “stretching” de los compuestos de inserción se han comparado con las respectivas frecuencias experimentales¹².

Además se realiza un análisis de poblaciones de Mulliken para los compuestos de inserción, en donde se observa las transferencias de carga entre los átomos que participan en estos compuestos.

También se efectúa un estudio de los orbitales moleculares HOMO (highest occupied molecular orbital) y LUMO (lowest unoccupied molecular orbital), estos orbitales proporcionan información sobre las contribuciones que tienen cada uno de los átomos que conforman el compuesto de inserción, y además permite establecer el carácter enlazante o antienlazante de estos compuestos. Se obtiene el “band-gap” que proporciona

la diferencia de energía entre estos orbitales. Las estructuras geométricas, los orbitales moleculares HOMO y LUMO y las frecuencia de vibración de estos compuestos son también visualizados por medio de Gauss.View, el cual, está acoplado al paquete Gaussian 03.

Los compuestos de inserción H-MT-OH fueron estudiados con el funcional BPW91, que incluye el intercambio electrónico de Becke⁴⁷, y el funcional de correlación electrónico propuesto por Perdew y Wang⁵⁰ en 1991. Los cálculos realizados fueron del tipo “todos-los-electrones” y se emplearon conjuntos de orbitales base gaussianas de calidad 6-311++G(d,p). Los cálculos se realizaron con el programa Gaussian-03 instalado en la supercomputadora Kanbalam, en DGSCA-UNAM, y los laboratorios de Física y Química Teórica de la Facultad de Química, UNAM.

H-Cr-OH

Para el compuesto de inserción de cromo se calcularon dos geometrías optimizadas, cuyas multiplicidades son de 5 y 7. A diferencia del aducto de cromo, cuyo estado fundamental correspondió a un estado con multiplicidad igual a siete se encontró que la geometría optimizada más estable para el metal de inserción de cromo es de cinco con una energía de unión de 20.26 kcal/mol. El valor calculado para el momento dipolar es de 1.95 debyes. Esta molécula resulta ser no planar y no lineal. En este aducto basal quintuplete la distancia entre H-M es igual a 1.642 Å, la distancia entre el metal y el oxígeno M-O es de 1.799 Å, y finalmente se tiene que las distancias de los enlaces O-H son de 0.971 Å. El ángulo H-Cr-O, tiene un valor de 119.0° y el ángulo Cr-O-H es de 122.0°.

Las poblaciones de Mulliken están repartidas de la siguiente forma: el hidrógeno adyacente al metal tiene una carga de $-0.148e$, el cromo tiene una carga de $0.431e$, el oxígeno de $-0.543e$, y para el hidrógeno adyacente al oxígeno el valor de la carga es $0.260e$.

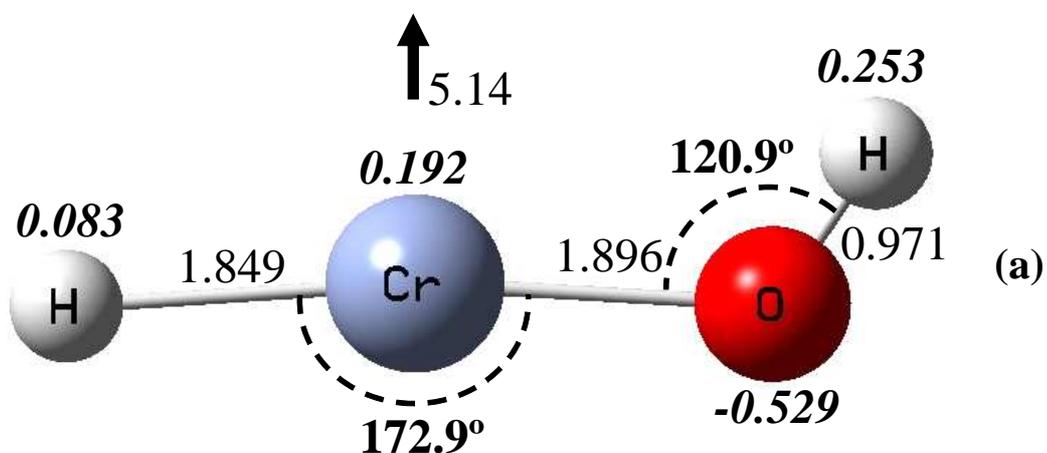
Las frecuencias de vibración experimentales para estos compuestos de inserción en su estado basal están reportadas por Kauffman¹². El valor experimental para la frecuencia de vibración del modo “stretching” para el enlace Cr-H es de 1639.9 cm^{-1} , mientras que en nuestro trabajo teórico tiene un valor de 1709.4 cm^{-1} , esto representa un 4.24% . La frecuencia de vibración del modo “stretching” experimental reportado por Kauffman para los átomos de Cr-O, tiene el valor de 648.8 cm^{-1} , el resultado teórico de este trabajo para esta frecuencia es de 670.4 cm^{-1} que implica un error del 3.33% .

Todos estos datos pertenecen a la configuración geometría más estable, esto es, al estado fundamental del metal de inserción del cromo de multiplicidad cinco. En la figura (4.2.1b) aparecen estos datos

En el orbital molecular HOMO se observa que existe una contribución mayor por parte del cromo y una contribución no muy grande proporcionada por OH, aunque en la figura de los orbitales moleculares (4.2.1c) se observa antienlace, en realidad hay un enlace mínimo entre todos los átomos del metal de inserción.

El orbital molecular LUMO está integrado por antienlaces en sus dos extremos, donde se encuentran los hidrógenos y concentra su mayor contribución en el centro, por parte del cromo y el oxígeno. Los hidrógenos en este compuesto de inserción se comportan como ácido. Ver figura (4,2.2)

$E = -1120.90340103$ u.a.

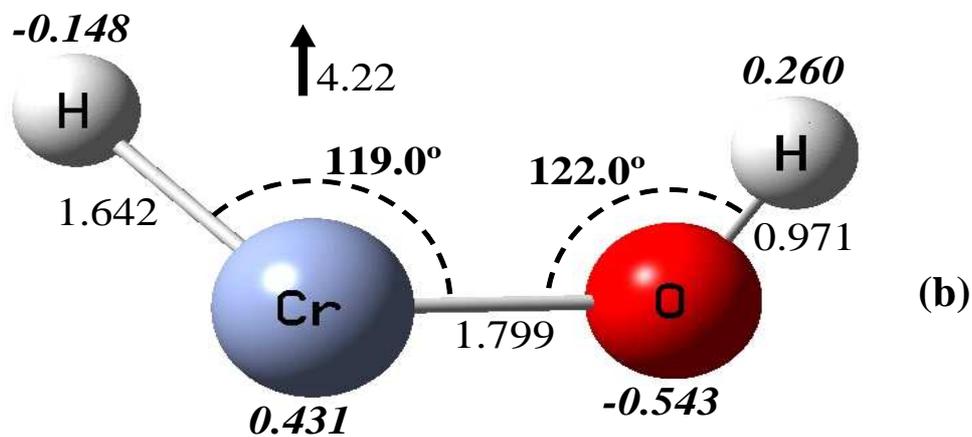


$M=7$

$\mu = 2.07$ D

$\Delta E = 2.234$ eV

$E = -1120.98556119$ u.a.



$M=5$

$\mu = 1.95$ Debye

Fig. 4.2.1 Estructura Optimizada del Compuesto de Inserción HCrOH en su primer estado excitado (a) y su estado basal (b).

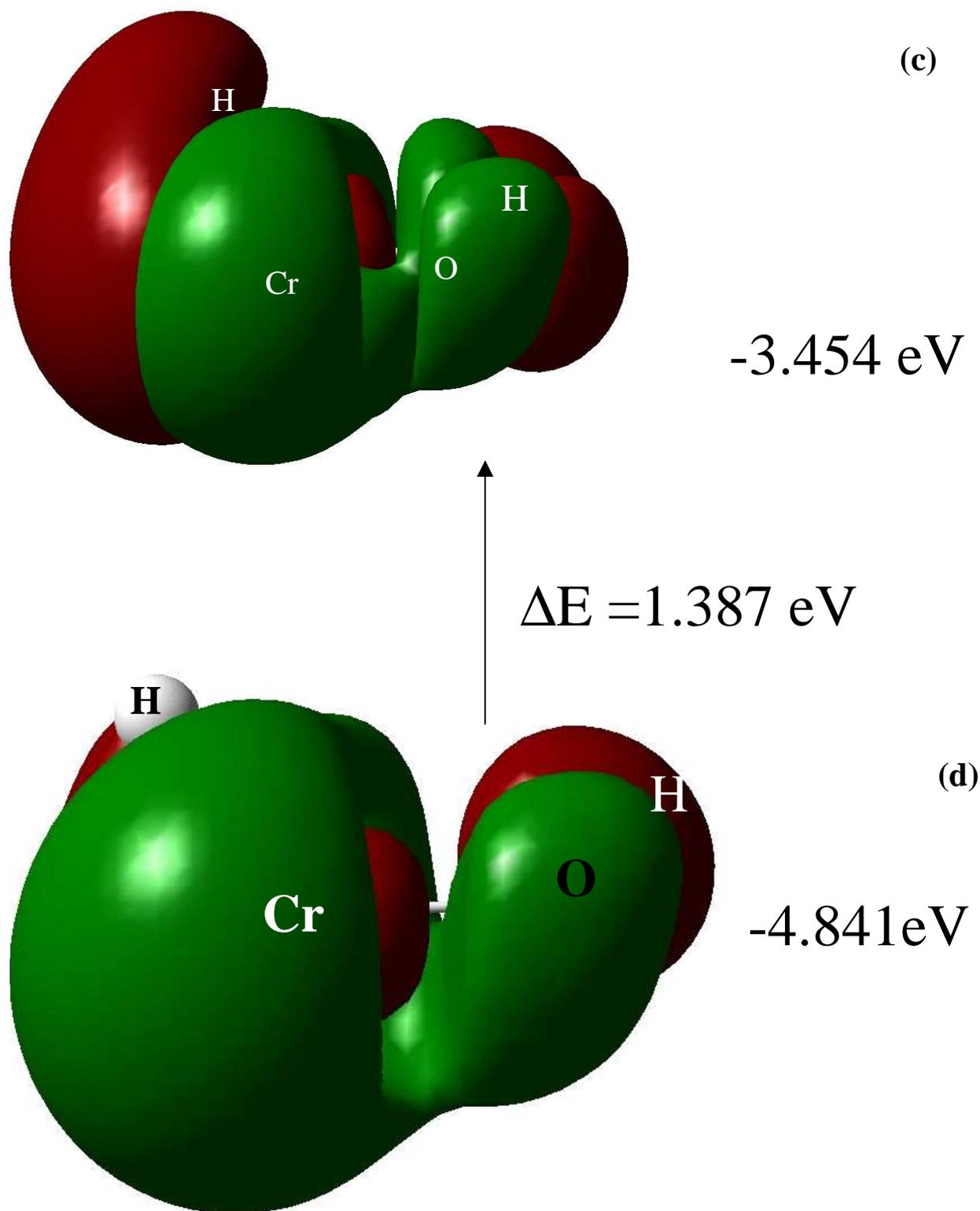


Fig.4.2.1 LUMO (c), y HOMO (d) del Compuesto de Inserción Cr-OH₂ y M=5.

H-Mn-OH

Los cálculos para los compuestos de inserción formados por el átomo de manganeso fueron realizados con dos configuraciones geométrías distintas, una de multiplicidad 6 y la otra de 4, el estado fundamental corresponde al sextuplete. Esta configuración resulta también ser no lineal y no planar, con un momento dipolar de 1.36 debyes y con una energía de unión 56.25 kcal/mol . Las distancias de los enlaces entre los átomos que integran este compuesto de inserción son: distancia de enlace H-Mn es de 1.644 Å, longitud de enlace Mn-O es de 1.818 Å y la distancia de enlace entre el oxígeno y el hidrógeno es de 0.962 Å. Los dos ángulos que se forman en el compuesto de inserción son: el formado por los átomos de H-Mn-O que tiene un valor de 187.5°, y el formado por los átomos Mn-O-H con un valor de 153.3°.

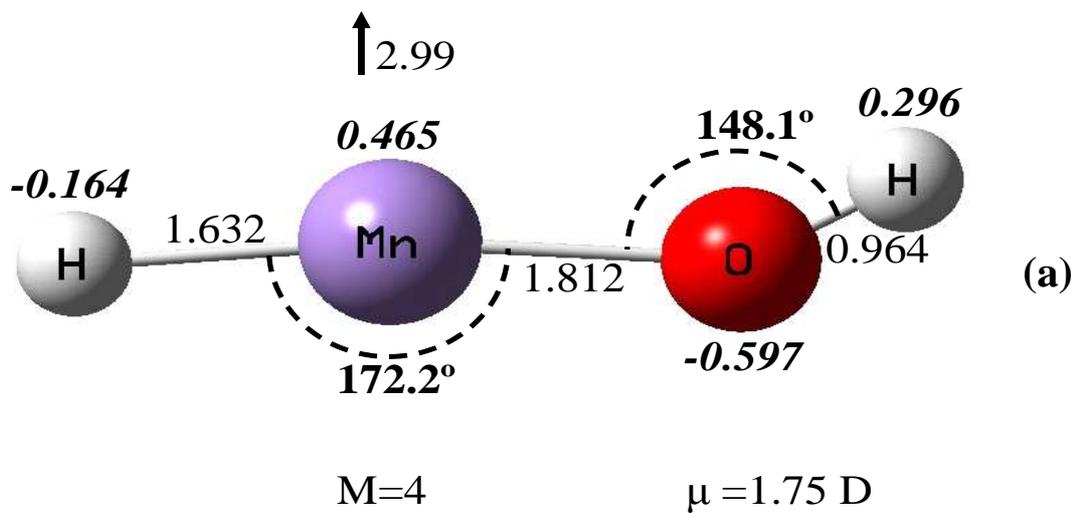
Las poblaciones de Mulliken de este compuesto de inserción se distribuyen de la siguiente forma: el átomo de hidrógeno adyacente al átomo de manganeso tiene una carga de -0.164e, el manganeso una carga de 0.462e, el oxígeno de -0.604e, mientras que el hidrógeno adyacente al oxígeno cuenta con una carga de 0.305e.

En la literatura no se encontraron datos experimentales para las longitudes de los enlaces, ángulos, carga y momento dipolar, en cambio, para las frecuencias armónicas de vibración se cuenta con los valores experimentales del grupo de Kauffman¹², para el modo “stretching” de Mn-H la frecuencia de vibración que reportan es de 1663.4 cm⁻¹ y el valor teórico de nuestro trabajo es de 1732.93 cm⁻¹, lo que da un error del 4.17%. El valor experimental de frecuencia que reporta este mismo grupo para el modo “stretching” del enlace Mn-O es de 624.6 cm⁻¹, el valor obtenido teóricamente por nosotros es de 667.3 cm⁻¹, lo que determina un error del 6.8%, esto permite afirmar que aunque no se reporten en experimentos la multiplicidad del estado basal se puede tener la certeza que el estado

basal con multiplicidad seis proporcionado por el cálculo teórico es el correcto. Estos datos para el estado basal de este metal de inserción aparecen en la figura (4.2.2b).

Los orbitales moleculares HOMO y LUMO están representados en la figura (4.2.3). De esta figura se puede observar que el orbital HOMO recibe una mayor contribución por parte del OH, la única interacción de enlace que existe en la molécula es la de estos átomos, ya que en los demás átomos se observan antienlaces, es decir, entre el H-Mn, y el Mn-O existen antienlaces. En el caso de los orbitales moleculares del LUMO se observa que la mayor contribución a este orbital, es por parte del manganeso, en donde se observan enlaces, el único antienlace que se observa es el formado por los átomos de hidrógeno y el manganesos.

$E = -1227.48157718$ u.a.



$\Delta E = 1.631$ eV

$E = -1227.54156506$ u.a.

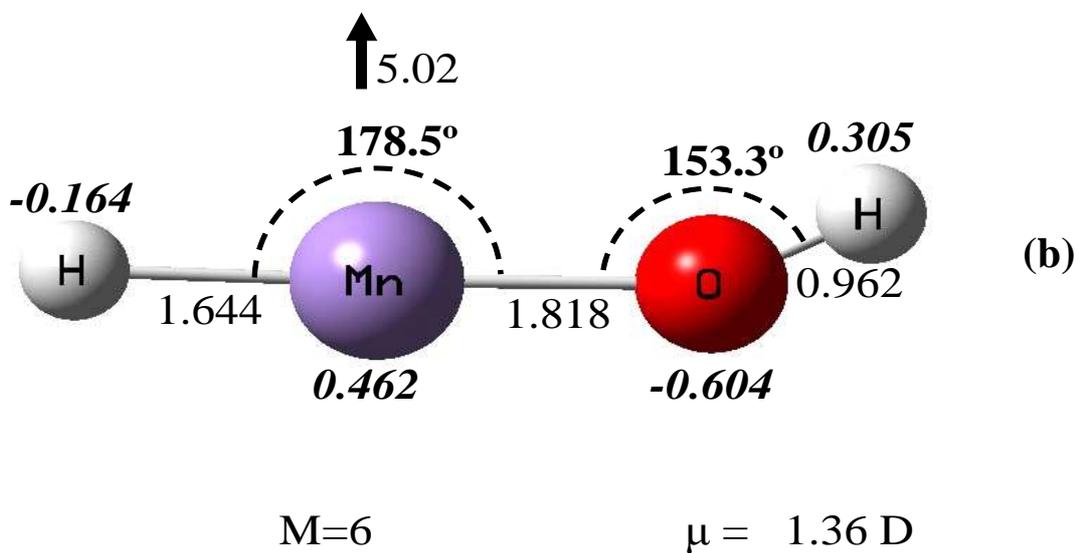


Fig. 4.2.2 Estructura Optimizada del Compuesto de Inserción HMnOH en su primer estado excitado (a) y su estado basal (b).

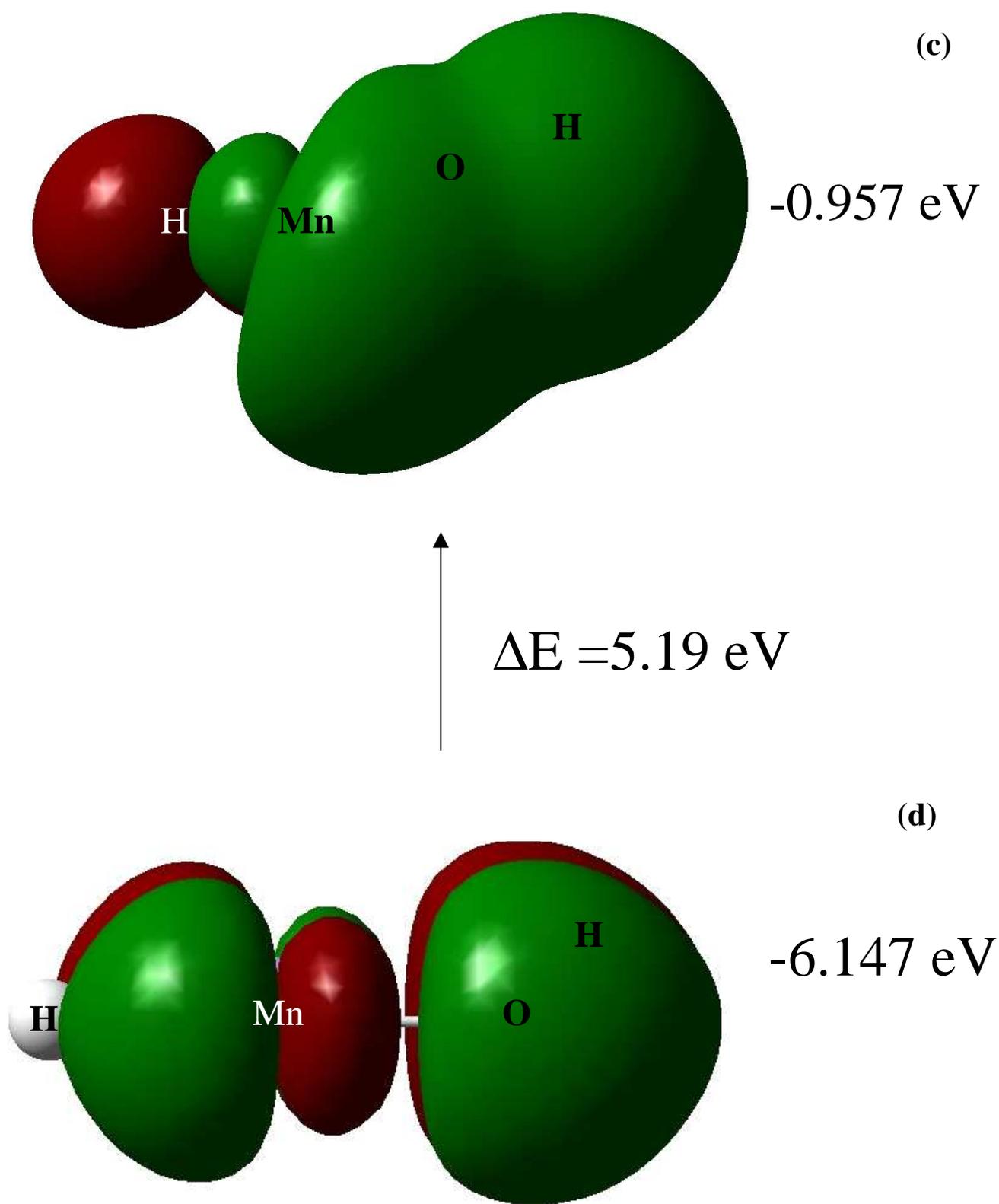


Fig.4.2.2 LUMO (c), y HOMO (d) del Compuesto de Inserción Mn-OH₂ y M=6.

H-Fe-OH

Luning Zhang y colaboradores¹⁴ reportan datos teóricos para el compuesto de inserción formado por el hierro, el cálculo lo realizaron con el funcional B3LYP del método DFT y la base 6-311++G(d,p) del programa Gaussian 98. Calcularon las distancias de los enlaces: para H-Fe, obtienen un valor de 1.624 Å, para la longitud de enlace Fe-O obtienen 1.784 Å y para la del enlace O-H, 0.955 Å. También determinan el valor de los ángulos formados en esta molécula. El ángulo formado por los átomos H-Fe-O lo reportan de 178.7° y el ángulo formado por Fe-O-H con un valor de 152.8°, todos estos datos los obtienen para una multiplicidad de 5. Ellos también calculan las frecuencias de vibración para el modo “stretching” de los enlaces H-Fe y Fe-O dando los valores de 1801 cm⁻¹ y de 708 cm⁻¹ respectivamente.

Otros datos de cálculos teóricos para el compuesto de inserción formado por el hierro son dados por G. L. Gutsev et. al.²² que aplicaron DFT con el funcional BPW91 y la base 6-311+G** del programa Gaussian98. Reportan las distancias de enlace, ángulos entre los átomos y frecuencias de vibración; los resultados obtenidos para las longitudes de enlace son: H-Fe igual a 0.97 Å, para Fe-O 1.79 Å y para la distancia de enlace de Fe-O 1.60 Å. Reportan un valor de 141° para el ángulo formado por H-O-Fe y para las frecuencias de vibración del modo “stretching” de los enlaces H-Fe y Fe-O reportan valores de 1806 cm⁻¹ y de 683 cm⁻¹ respectivamente.

En este trabajo las distancias de enlace encontradas son las siguientes: H-Fe es de 1.605 Å, la distancia de enlace entre Fe-O es de 1.788 Å y finalmente la distancia de enlace de O-H tiene un valor de 0.964 Å, la energía de unión para este compuesto

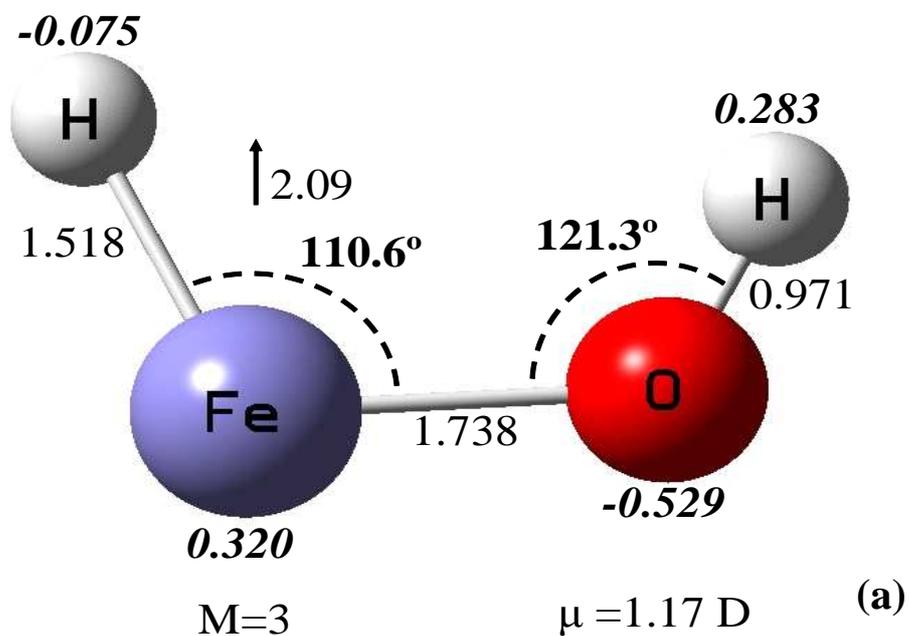
resultado de 35.73 kcal/mol. Los valores determinados aquí para los ángulos formados por los enlaces H-Fe-O y Fe-O-H son de 169.3°, y de 141.5° respectivamente. En este trabajo se obtuvo el análisis de poblaciones de Mulliken y nos indica que el oxígeno de OH pierde carga que se traslada al hierro y al otro átomo de hidrógeno, en consecuencia el hidrógeno cerca del metal se comporta como hidruro y el otro como ácido al mismo tiempo, además este análisis indica que el Fe es tan rico en electrones que dona electrones al oxígeno. Esto se puede confirmar de la figura (4.2.3b).

El valor experimental para la frecuencia de vibración del modo “stretching” reportada por Kauffman¹² para el enlace H-Fe es de 1731.3 cm⁻¹, el valor calculado por nosotros es de 1796.9 cm⁻¹, lo que significa un error de 3.79%. Para la frecuencia de vibración del modo “stretching” del enlace Fe-O Kauffman¹² reporta un valor de 654.6 cm⁻¹, el obtenido por nuestros cálculos teóricos es de 676.7 cm⁻¹, lo que implica un error de 3.38%.

La distribución de los orbitales moleculares del HOMO se encuentran repartidos en toda los átomos, se observan orbitales enlazantes en los átomos de oxígeno e hidrógeno formando el OH, también se observan orbitales enlazantes en el otro átomo de hidrógeno y en el hierro y finalmente se observa un antienlace entre los átomos de hierro y oxígeno. Ver figuras (4.2.3a) y (4.2.3b).

En los orbitales moleculares del LUMO se observa que tienen una mayor contribución por parte del OH, hay una antienlace entre los átomos de Fe-O, y a su vez un enlace entre los átomos de hidrógeno y de hierro.

$E = -1340.21822410$ u.a.



$\Delta E = 0.829$ eV

$E = -1340.24872481$ u.a.

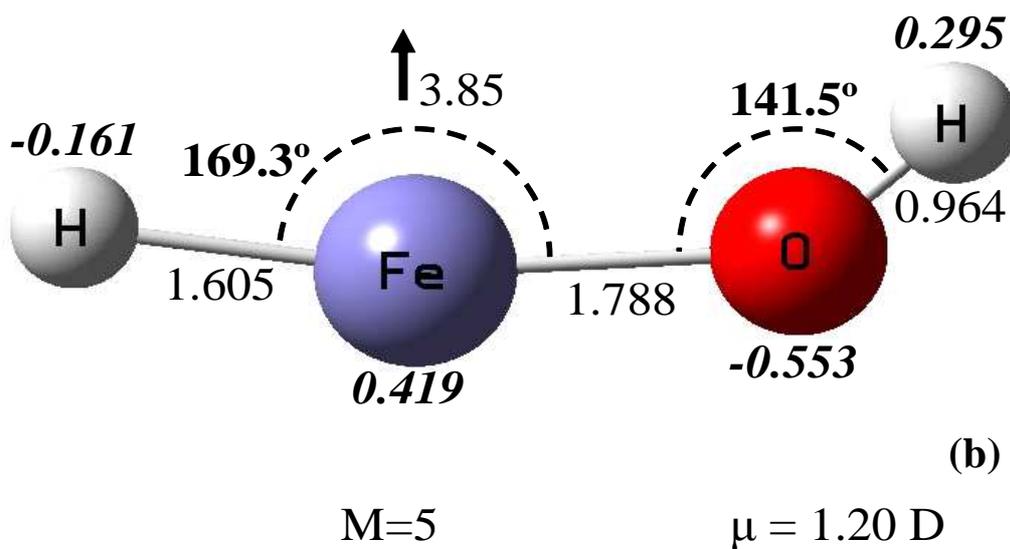


Fig. 4.2.3 Estructura Optimizada del Compuesto de Inserción HFeOH en su primer estado excitado (a) y su estado basal (b).

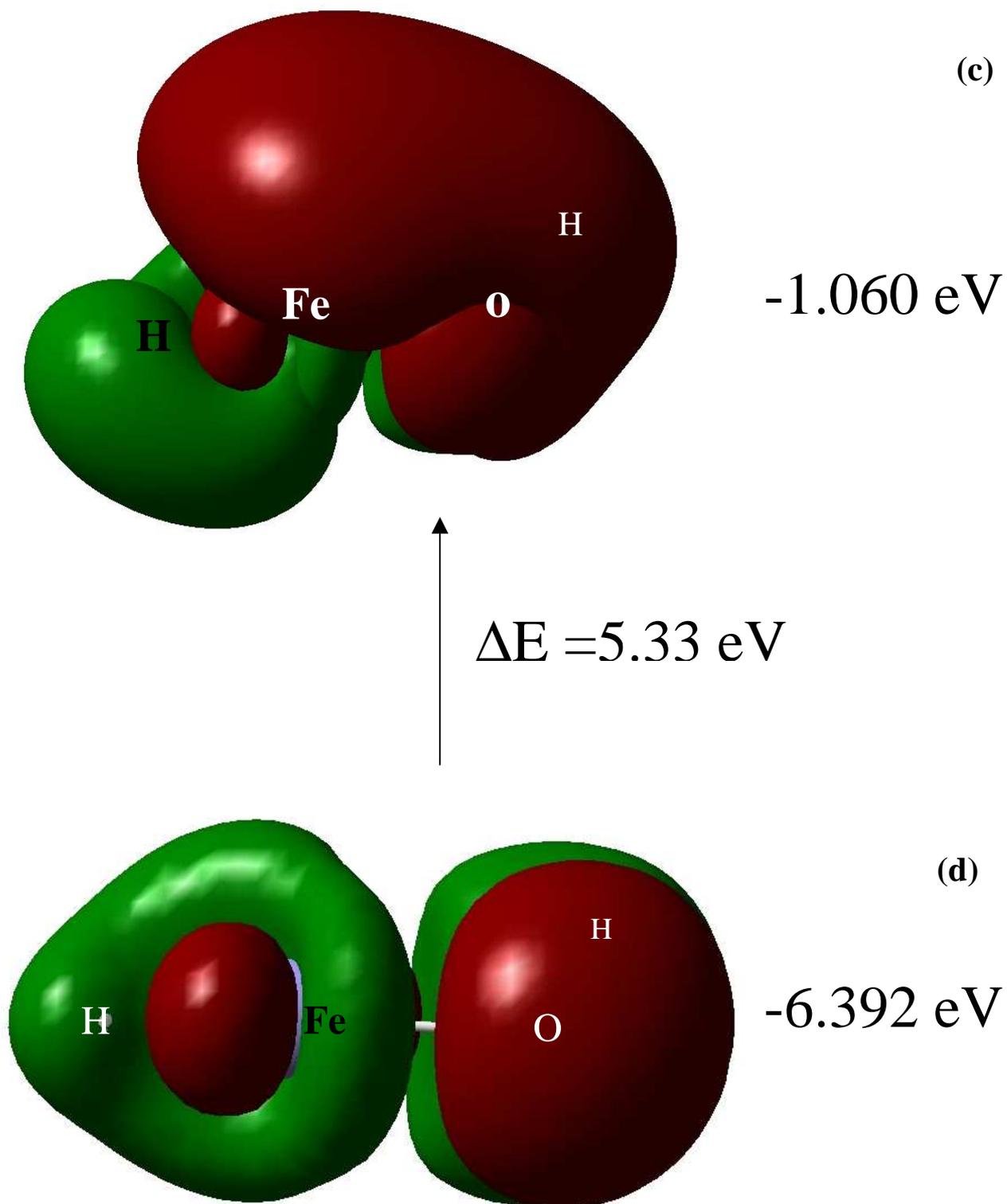


Fig.4.2.3 LUMO (c), y HOMO (d) del Compuesto de Inserción Fe-OH₂ y M=5.

H-Co-OH

En este compuesto de optimizaron se realizaron los cálculos para dos configuraciones geométricas, una de multiplicidad 4 y otra de multiplicidad 2. Se encontró que en ambos casos las moléculas son no lineales y no planares, la multiplicidad que corresponde a la de menor energía y por consiguiente la del estado basal es la de multiplicidad cuatro, es decir para el estado cuadruplete, con una energía de unión de 24.34 kcal/mol. Los datos obtenidos de los cálculos se enlistan enseguida: el momento dipolar es igual a 1.87 debyes, la distancia del enlace H-Co es de 1.560 Å, la distancia del enlace Co-O es de 1.791 Å, y por último la distancia del enlace O-H es de 0.969 Å.

Esta molécula en su estado basal presenta dos ángulos, el primero formado por los átomos H-Co-O y es de 171.4° y el segundo ángulo formado por los átomos Co-O-H tiene un valor de 129.5°. Esta molécula tiene las poblaciones de Mulliken distribuidas de la siguiente manera: en el átomo de hidrógeno adyacente al cobalto contiene una carga de -0.142e, el átomo de Co aparece con carga de 0.348e, en el átomo de oxígeno la carga es de -0.475e y finalmente el otro hidrógeno (adyacente al átomo de oxígeno) tiene carga de 0.269 e. Aquí también podemos ver que el cobalto es muy rico en electrones y dona carga a los átomos adyacentes, en este caso a los átomos de hidrógeno y de oxígeno.

Para este estado basal cuadruplete del compuesto de inserción, la frecuencia de vibración que se obtuvo para el modo “stretching” del enlace H-Co es de 1862.3 cm⁻¹, el valor correspondiente reportado en el trabajo experimental de Kauffman y col. es de 1789.9 cm⁻¹, lo que arroja un error del 4%, la frecuencia de vibración del modo

“stretching” del enlace Co-O es de 616.0 cm^{-1} , según nuestro cálculo teórico el valor reportado experimentalmente por estos mismos autores tiene un valor de 645.7 cm^{-1} , que implica un error de 4.5% al experimental.

El orbital HOMO exhibe una mayor contribución por parte del cobalto, en el hidrógeno adyacente a este. Se puede apreciar de las figuras (4.2.4c y 4.2.4d) que existe un antienlace hacia el lado del átomo de oxígeno. En el orbital del LUMO la mayor contribución es por parte de los átomos de cobalto, oxígeno e hidrógeno, entre estos se observan orbitales enlazantes, por último, se puede observar un solo antienlace entre el hidrógeno adyacente al cobalto con este el mismo átomo de cobalto.

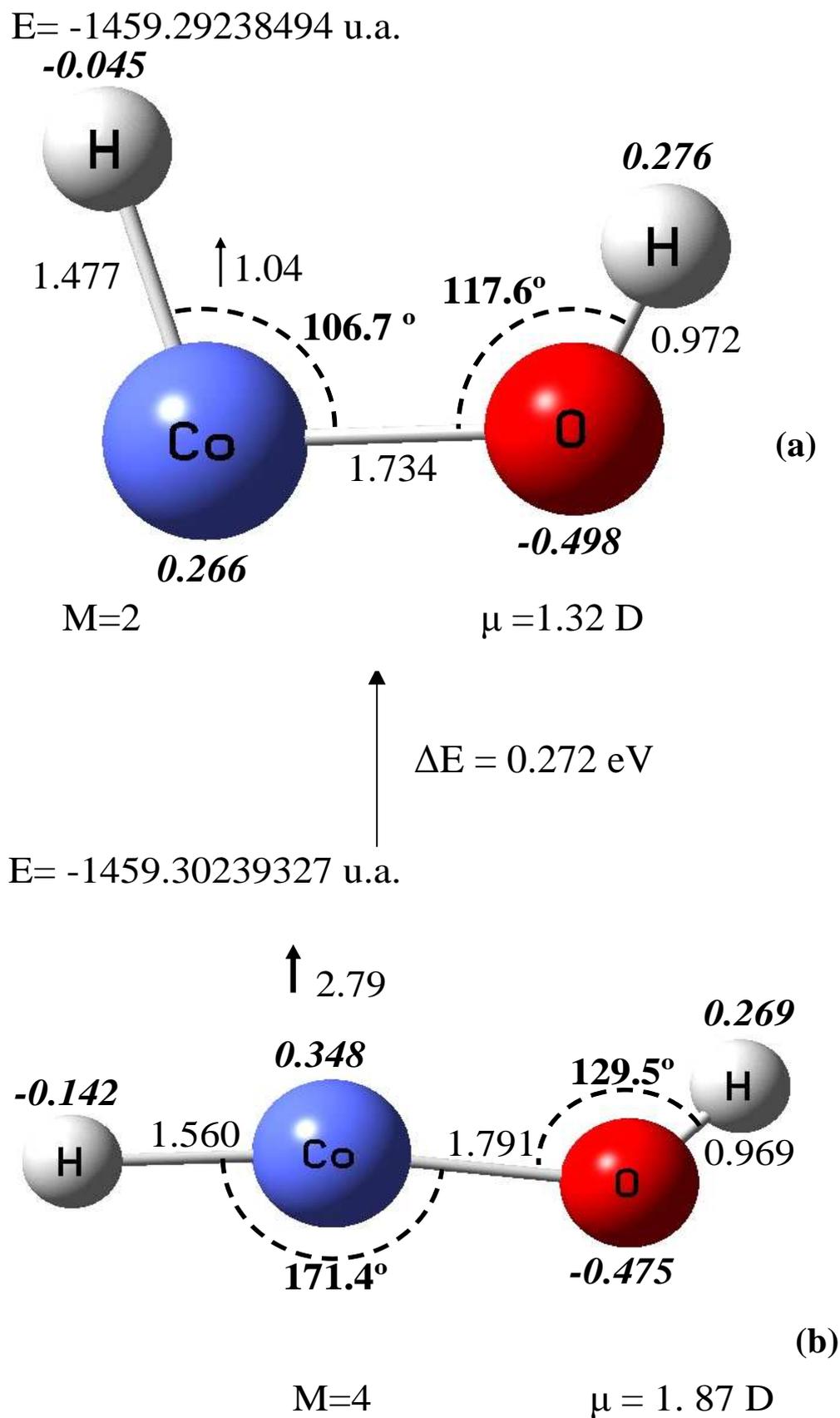


Fig. 4.2.4 Estructura Optimizada del Compuesto de Inserción HCoOH en su primer estado excitado (a) y su estado basal (b).

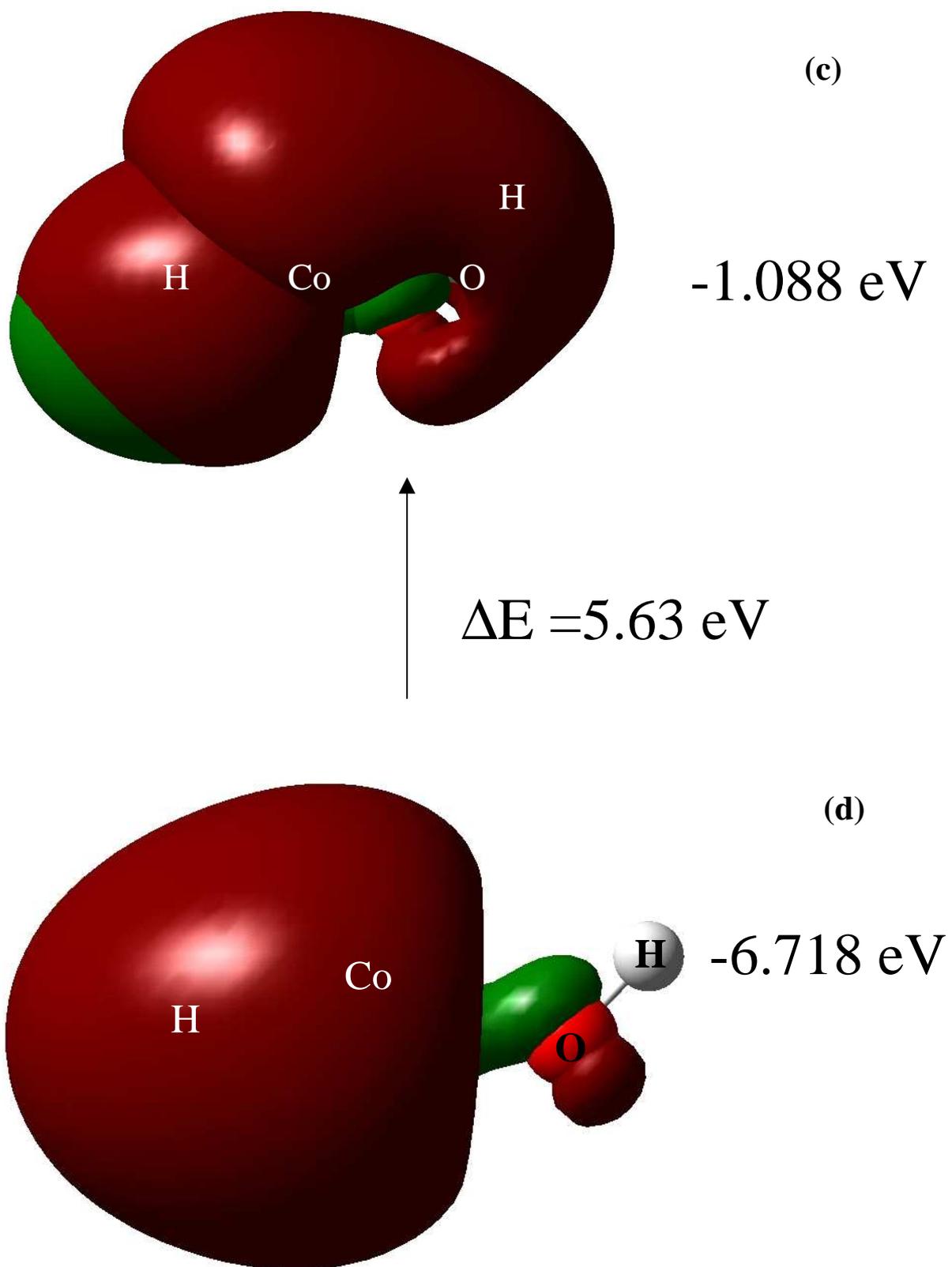


Fig.4.2.4 LUMO (c), y HOMO (d) del Compuesto de Inserción C0-OH₂ y M=4.

H-Ni-OH

Las configuraciones geométricas optimizadas para este compuesto de inserción corresponden a un estado singlete (multiplicidad uno) y a un estado triplete (multiplicidad tres). El estado basal corresponde a este triplete, con una energía de unión de 20.99 kcal/mol. La molécula es no lineal, y no planar, tiene un momento dipolar con valor de 1.65 debyes. Las distancias de enlace obtenidas en este cálculo son las siguientes: se tiene una distancia de 1.517 Å para el enlace H-Ni, y para Ni-O una distancia de 1.769 Å, y de 0.969 Å para la longitud del enlace O-H. El ángulo formado por los átomos H-Ni-O tiene un valor de 147.0° y el otro ángulo, el formado por los átomos Ni-O-H tienen un valor de 127.8°. La configuración geométrica con los parámetros correspondientes a este compuesto aparece en la figura (4. 2.5b).

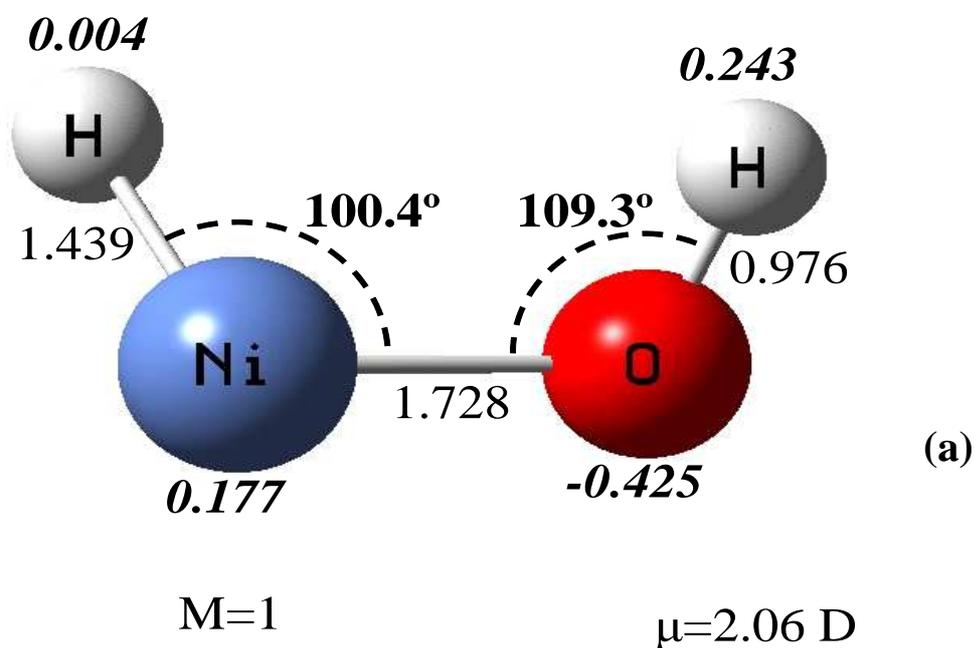
Las distribuciones de Mulliken calculadas aquí se encuentran repartidas en la molécula de la siguiente forma: para el átomo de hidrógeno adyacente al níquel se tiene un valor de -0.120e, el níquel con un valor de carga de 0.351e, el oxígeno aparece con una carga con valor de -0.500e y el hidrógeno adyacente al oxígeno con una carga cuyo valor es de 0.269e. Estas cargas también aparecen en la figura (4.2.5b).

Las frecuencias armónicas vibracionales calculadas en este trabajo para el estado basal (M=3) son: frecuencia del modo “stretching” del enlace H-Ni es de 1898.7 cm⁻¹ y para la frecuencia del modo “stretching” del enlace Ni-O se determinó un valor teórico de 644.9 cm⁻¹. Para este compuesto de inserción no existen datos experimentales, particularmente en los trabajos experimentales del grupo de Kauffman¹² no se logró observar la formación de este compuesto.

Un resultado importante en este trabajo es el hecho de que sí existe actividad entre el níquel y molécula de H₂O, lo que origina la formación del aducto y del compuesto de inserción posterior. El estado fundamental del compuesto resulta ser un estado triplete como se anotó anteriormente.

Por otro lado se tiene que el orbital molecular HOMO exhibe una mayor contribución por parte del hidrógeno-níquel, se observa que estos elementos están enlazados, a su vez, se aprecia que existe una interacción entre el átomo de oxígeno y el cromo, también se aprecia que existe antienlace entre el átomo de oxígeno e hidrógeno. Finalmente se tiene que el orbital molecular de LUMO exhibe mayor contribución de parte del el átomo de níquel, se observa también que hay un enlace níquel-oxígeno y un antienlace con los dos hidrógenos. (Figura 4.2.5d).

$E = -1584.85622322$ u.a.



$\Delta E = 0.0642$ eV

$E = -1584.85858719$ u.a.

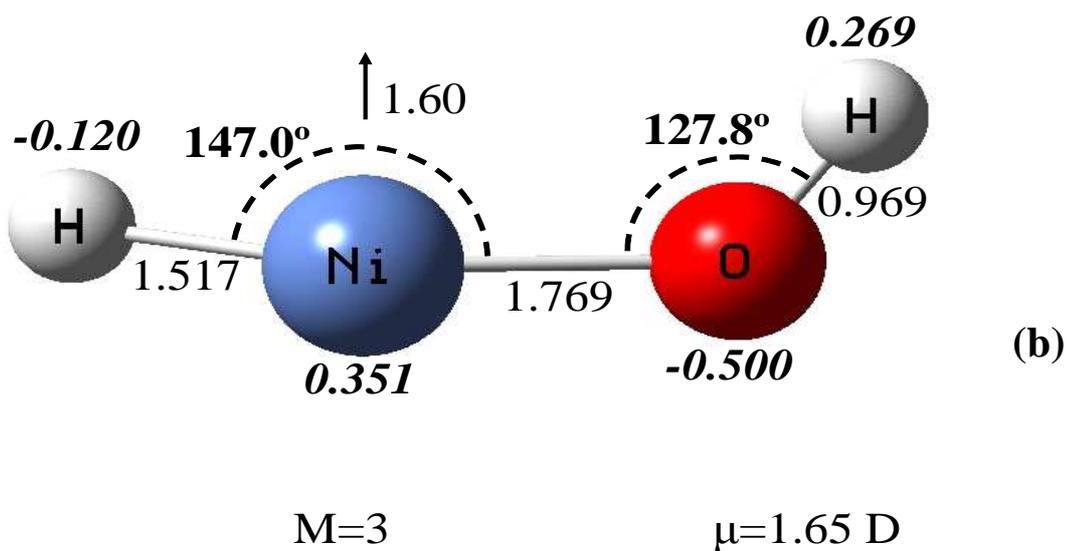


Fig. 4.2.5 Estructura Optimizada del Compuesto de Inserción HNiOH en su primer estado excitado (a) y su estado basal (b).

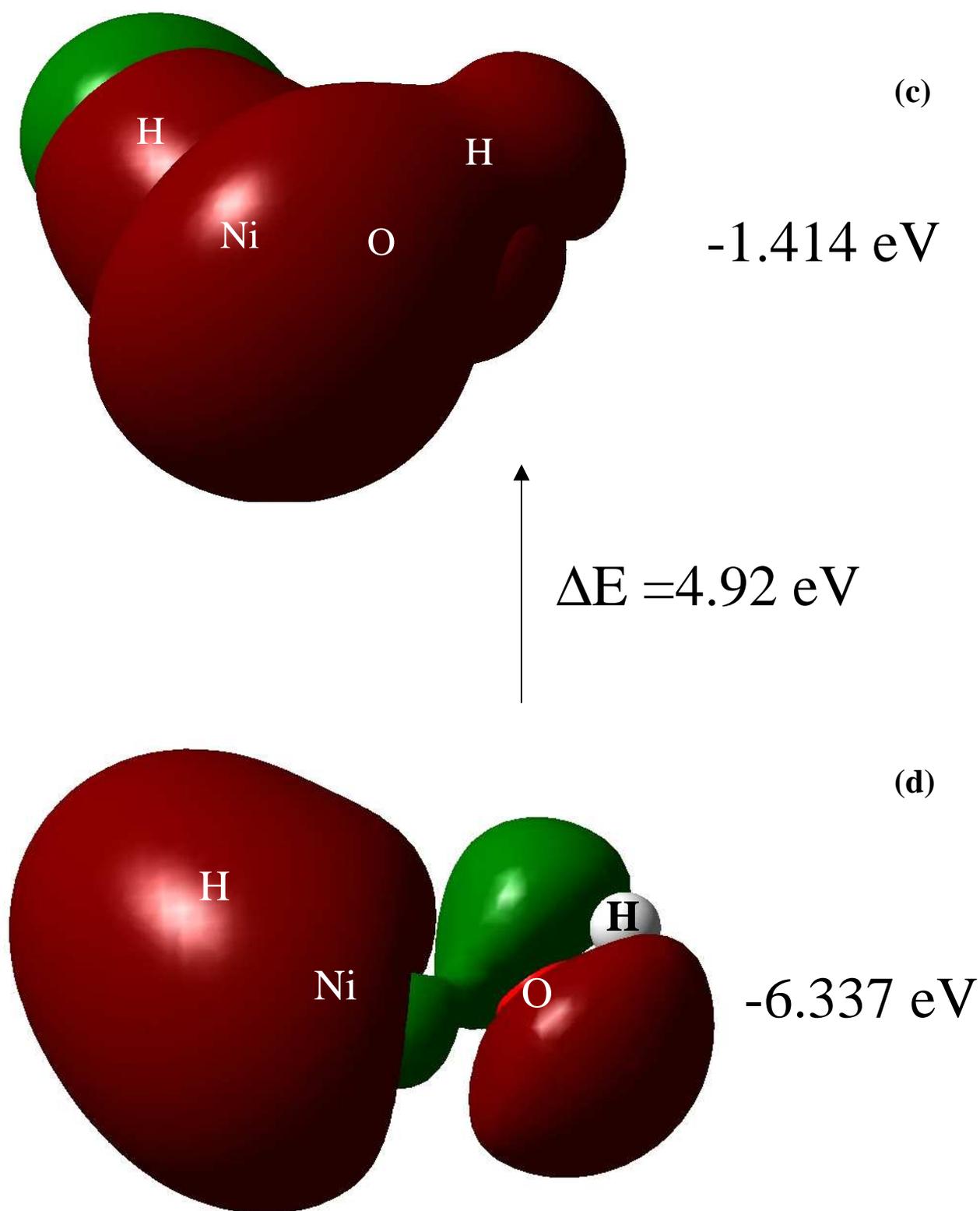


Fig.4.2.5 LUMO (c), y HOMO (d) del Compuesto de Inserción Ni-OH₂ y M=3.

H-Cu-OH

Los cálculos para este compuesto de inserción sólo se realizaron para una configuración geométrica, que corresponde a su estado fundamental cuya configuración electrónica es $[Ar]3d^{10}4s^1$ y una energía de unión -1.77 kcal/mol. de Este compuesto de inserción es de capa cerrada con multiplicidad igual a dos (doblete). La molécula es no lineal y no planar, tiene un momento dipolar igual a 1.58 debyes. Las longitudes de enlace y los ángulos que forman los átomos proporcionados por los cálculos son:

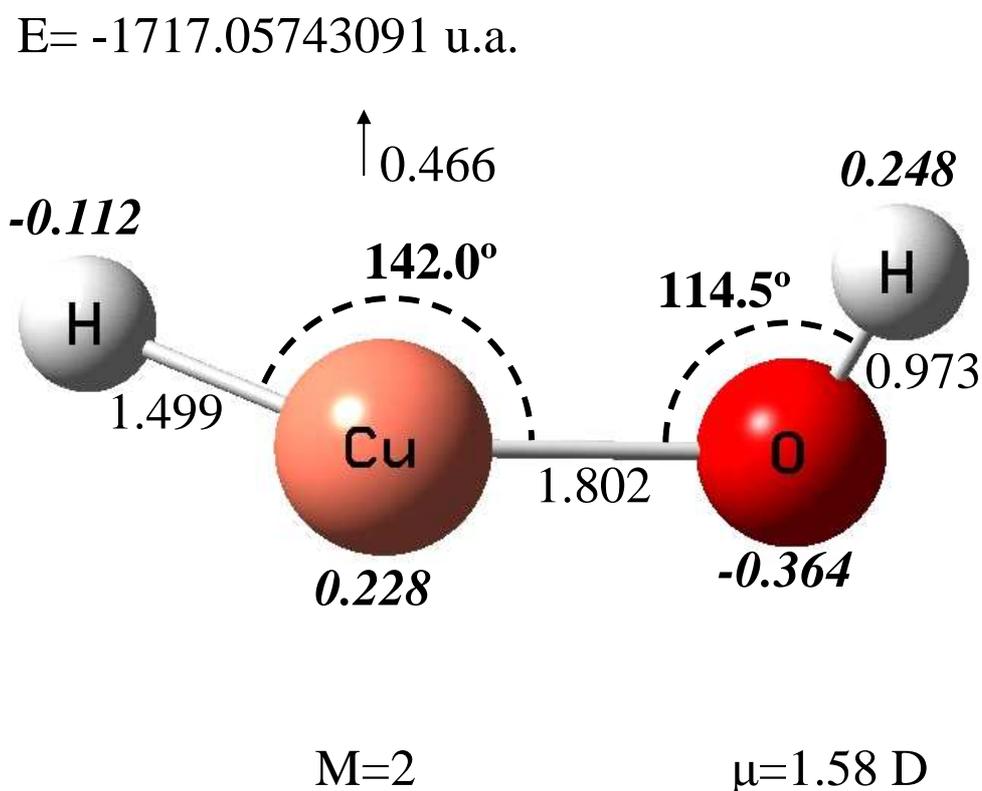
La longitud del enlace de H-Cu tiene un valor de 1.499 Å, la distancia entre el átomo de cobre y el oxígeno Cu-O es de 1.802 Å y la distancia del enlace hidrógeno-oxígeno es de 0.973 Å. El ángulo formado por la triada H-Cu-O tiene un valor de 142.0°, el ángulo formado por la triada de átomos Cu-O-H tiene un valor de 114.0°.

En lo que respecta a la poblaciones de Milliken los cálculos arrojan los siguientes valores para la distribuciones de carga: el átomo de hidrógeno adyacente al átomo de cobre el valor de la carga es de -0.112e, el cobre tiene 0.228e, en esta molécula, el oxígeno tiene una cargade -0.364e y finalmente el hidrógeno adyacente al oxígeno adquiere una carga con valor de 0.248e.

La frecuencia de vibración calculada en este trabajo para el modo “stretching” del enlace H-Cu es de 1879.3 cm^{-1} , el valor para esta frecuencia reportado experimentalmente por Kauffman¹² se eleva a 1911.8 cm^{-1} , entonces se tiene un valor del error del 1.69%. Para la frecuencia de vibración “stretching” del enlace Cu-O el valor que se obtuvo en este trabajo es de 581.1 cm^{-1} , el resultado experimental¹² es de 589.5 cm^{-1} , en este caso el error es muy pequeño (1.41 %).

El orbital molecular HOMO exhibe una mayor contribución de parte del cobre y otra menos importante por parte de los hidrógenos, estos tienen un orbital enlazante, mientras que la interacción cobre-oxígeno también es enlazante, es notorio también un no enlace entre el oxígeno-hidrógeno. Con respecto al orbital molecular LUMO se observa una mayor contribución de parte del cobre y un enlace entre el cobre y el oxígeno, los dos hidrógenos presentan un orbital antienlace y un no enlace con respecto al hidrógeno adyacente al oxígeno.

Fig. 4.2.6a Estructura optimizada del Compuesto de Inserción HZnOH en primer estado excitado.



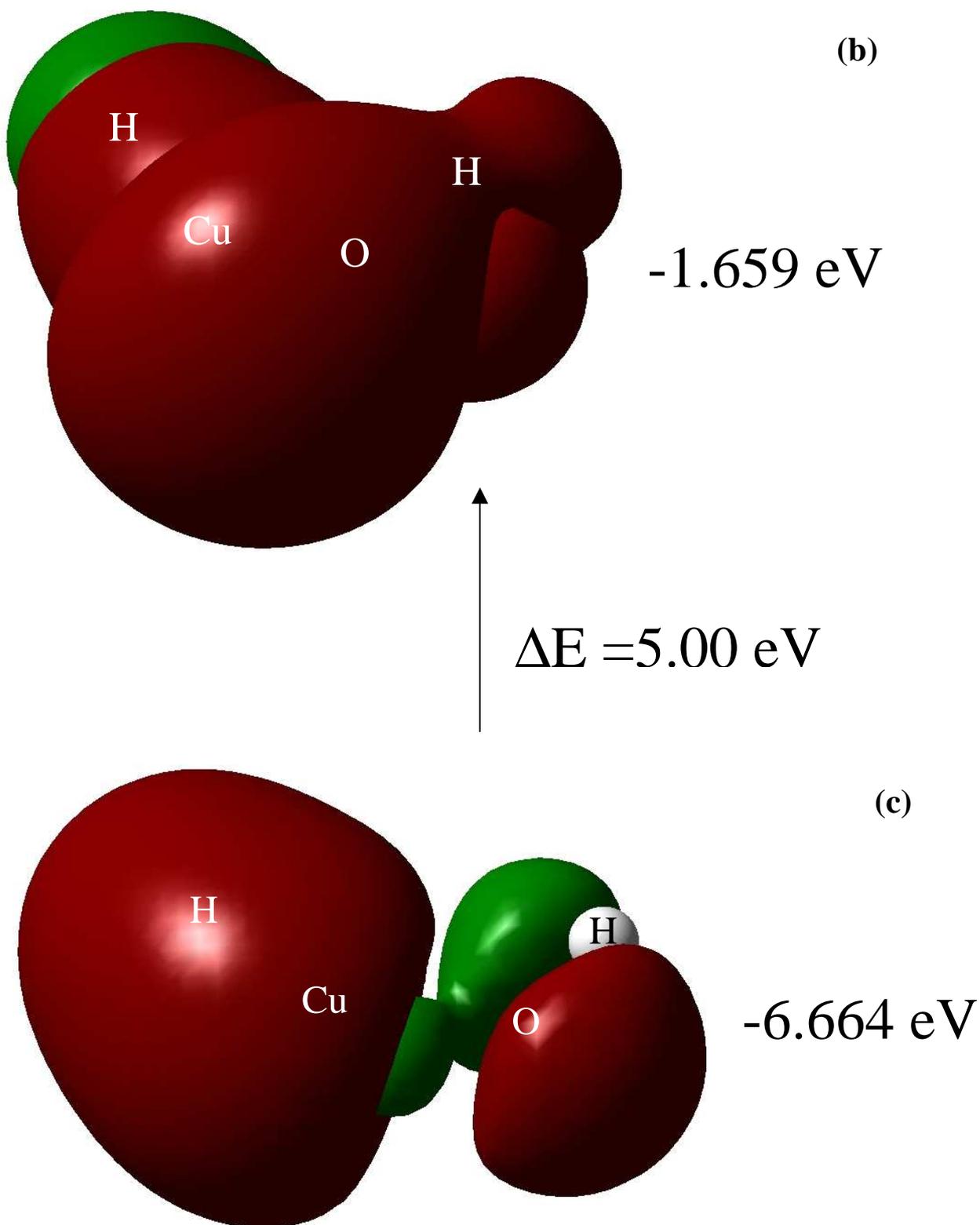
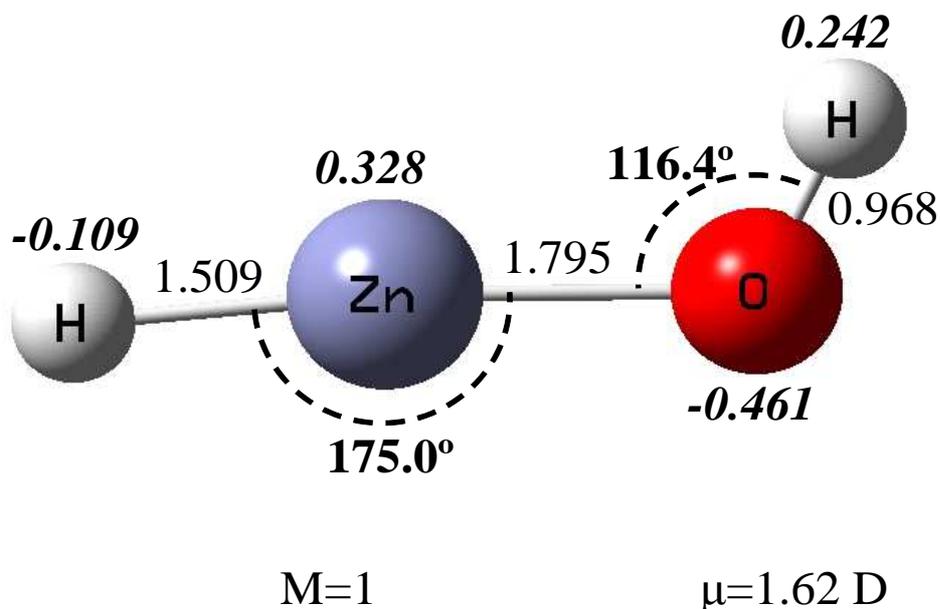


Fig.4.2.6 LUMO (b), y HOMO (c) del Compuesto de Inserción Cu-OH₂ y M=2.

Fig. 4.2.7a Estructura optimizada del Compuesto de Inserción HZnOH en su primer estado excitado M=1

-1855.94182487 u.a.



H-Zn-OH

En este compuesto de inserción sólo se realizó el cálculo para una configuración geométrica, que corresponde al estado fundamental, este estado es un singulete (multiplicidad uno) de capa cerrada con configuración electrónica [Ar] 3d¹⁰ 4s², su energía de unión es de 2.35 kcal/mol, esta configuración geométrica presenta los siguientes valores para las longitudes de los enlaces: la distancia de enlace H-Zn es de 1.509 Å, entre el átomo de zinc y el átomo de oxígeno (Zn-O) existe una distancia de enlace de 1.795 Å y la distancia de enlace O-H es de 0.968 Å. Los ángulos entre los átomos que tiene

este compuesto de inserción son: el ángulo H-Zn-O es de 175.0° y el ángulo formado por Zn-O-H tiene un valor de 116.4°. Las distribuciones de población de Mulliken son para el hidrógeno adyacente del zinc la carga tiene un valor de -0.109 e, el zinc presenta un valor de 0.328e, lo que indica que es rico en electrones y dona carga a los átomos adyacentes. El oxígeno acepta carga proporcionada por el átomo de zinc y tiene un valor de -0.461e, finalmente el hidrógeno adyacente al átomo de oxígeno cuenta con una carga de 0.242e.

Las frecuencias de vibración calculadas teóricamente en este trabajo para este compuesto de inserción son: para el modo “stretching” del enlace Zn-O se obtuvo un valor de 633.4 cm⁻¹ y para el modo “stretching” del enlace H-Zn es de 1999.0 cm⁻¹.

La distribución electrónica del orbital HOMO esta localizada enteramente en la región Zn-O-H, indicando una interacción enlazante entre estos átomos, nótese que este orbital tiene una mayor contribución en el grupo OH. Por otra parte, al observar el orbital LUMO se puede notar que la distribución orbital esta en la región Zn-O-H. Estas características de los orbitales HOMO y LUMO pueden apreciar en los esquemas de las figuras (4.2.7c) y (4.2.7d).

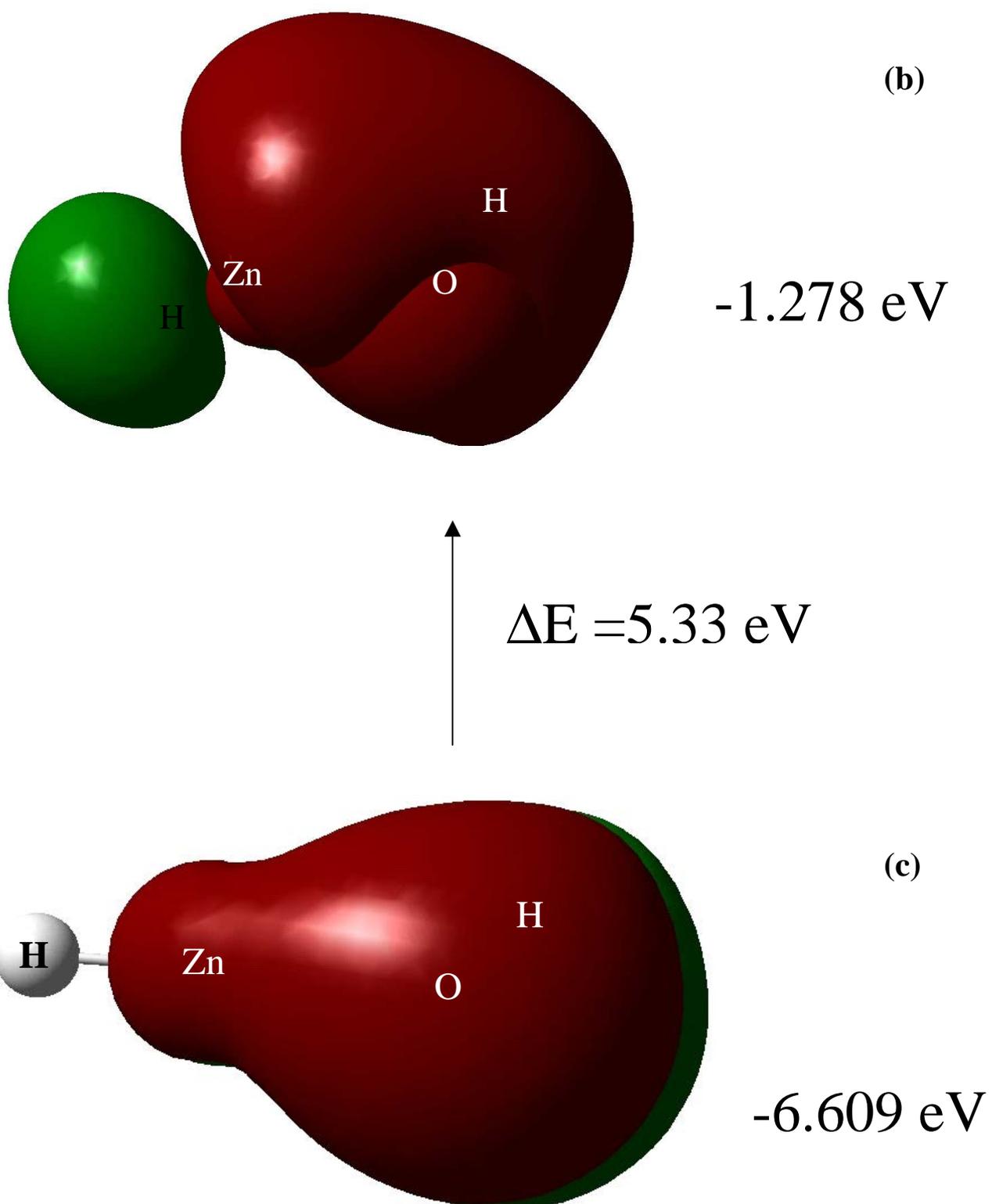


Fig.4.2.7 LUMO (b), y HOMO (c) del Compuesto de Inserción Zn-OH₂ y M=1.

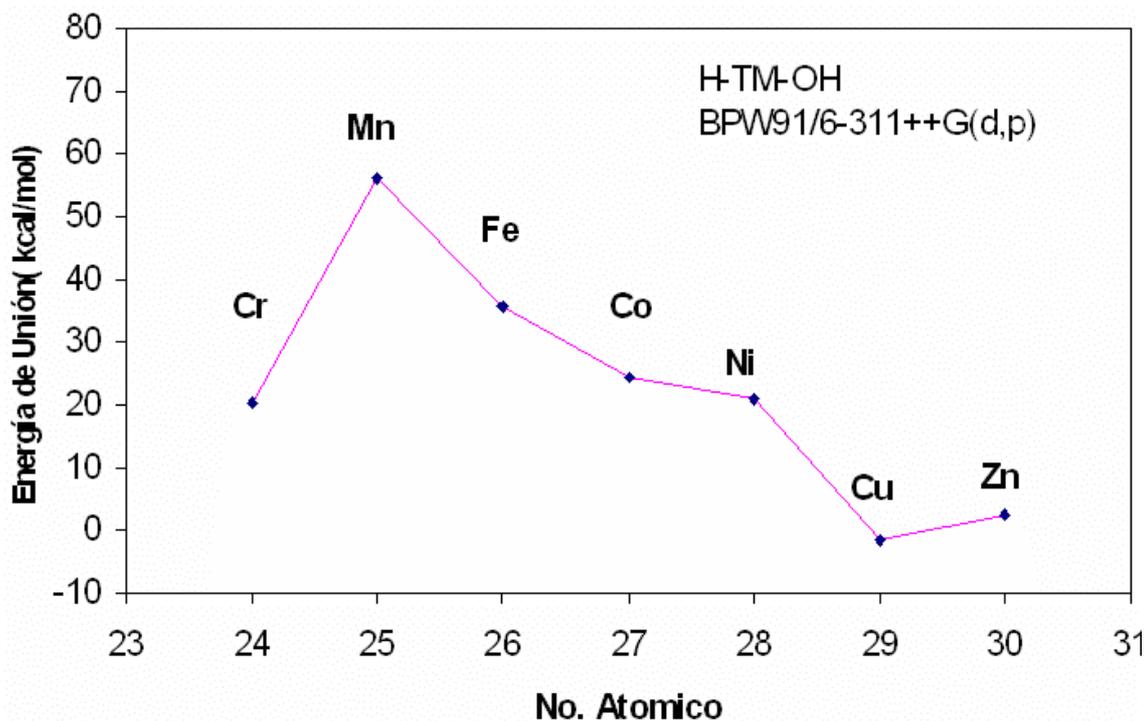
4.2. Análisis de las Tendencias de los Compuestos de Inserción H—MT—OH (MT= Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Ni y Zn)

4.2.1 Tendencias de la Energía de Unión de los Compuestos de Inserción

Tabla (4.1.1) Valores de las energías de unión (kcal/mol) para los estados basales.

Compuesto de Inserción	Multiplicidad	Energía de Unión (kcal/mol)
H-Cr-OH	5	20.2691213
H-Mn-OH	6	56.2568521
H-Fe-OH	5	35.7344796
H-Co-OH	4	24.3414126
H-Ni-OH	3	20.9930724
H-Cu-OH	2	-1.77148507
H-Zn-OH	1	2.35818533

Gráfica (4.2.1) Energías de unión para los compuestos de inserción:
H—MT—OH (MT = Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu y Zn)



Los cálculos de la energía de unión para los compuestos de inserción se realizaron por el método DFT a través del funcional BPW91 y la base 6-311++G(d, p). Esta energía de unión se determinó con el mismo procedimiento que el usado en el cálculo de la energía de unión de los aductos, es decir, la energía de enlace es igual a la suma de las energías de los productos, menos la suma de las energías de los reactivos, esto es, (Energía de unión = Energía de H-MT-O, menos la sumatoria de la energías del metal M, más la energía del agua H₂O), igualmente se debe tomar en cuenta, la energía de vibración a 0°K para cada uno de los compuestos. Como en el caso de los aductos se aplica la optimización geométrica y electrónica para obtener los estados de energía mínima de estos complejos, H-MT-OH, en donde MT = Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Ni y Zn.

Las principales tendencias de las energías de unión se obtienen a partir del análisis de la gráfica (4.2.1). Por ejemplo, en esta gráfica se puede observar un notable crecimiento de la energía de unión al ir de este compuesto HCrOH al siguiente compuesto de inserción HMnOH, mismo que presenta un máximo para la energía de unión, a partir de este valor va disminuyendo el valor de la energía en forma consecutiva para los demás compuestos de inserción, justamente en el mismo orden al que tienen los metales en la fila, esto es, (Fe, Co, Cu, Ni) hasta el compuesto de inserción formado por el Zn, donde se registra un ligero aumento en la energía.

La gráfica (4.2.1) se puede dividir en dos secciones; una que abarca desde el compuesto de inserción formado por el cromo, hasta el formado por el cobalto y la otra que comprende los compuestos de inserción formados por los elementos níquel, cobre y zinc. Esta división se propone por el hecho de que los compuestos de inserción a partir del cromo hasta el cobalto tienen una energía de unión mínima de 20.2 kcal/mol, el otro grupo

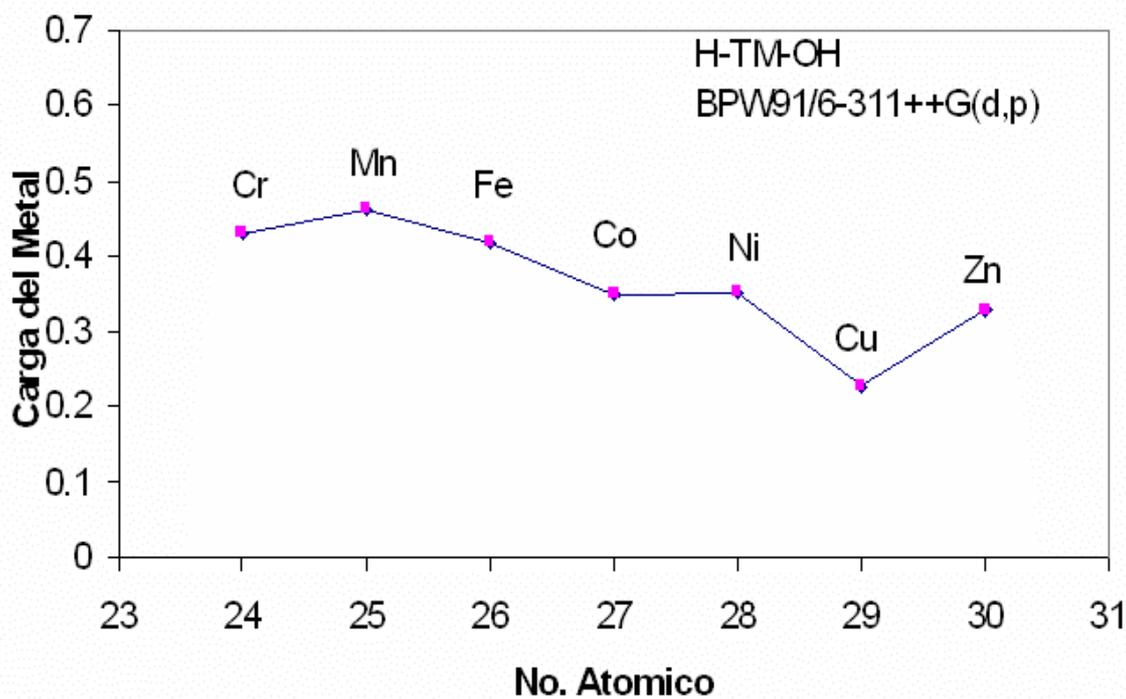
tiene una energía máxima de 2.35 kca/mol, al níquel se le incluye en este grupo, debido a que el aducto de níquel y en consecuencia el compuesto de inserción no se ha no se ha obtenido experimentalmente en el laboratorio, tal como ya se vio anteriormente.

Esta tendencia en la energía de unión, concuerda con la tendencia en la gráfica de las poblaciones de Mulliken para el átomo central, estas dos tendencias nos sugieren que: si existe mayor transferencia de carga del átomo central entonces habrá una mayor energía unión, esto en el caso de los compuesto de inserción formados por los átomos de Cr, Mn, Fe, Co, y Ni.

Esta gráfica (4.2.1) también muestra que existen compuestos de inserción para los cuales se les tiene que adicionar energía para su síntesis. Esto es, la síntesis de estos compuestos implica un proceso endotérmico. Particularmente, es el caso del compuesto de inserción del cobre HCuOH., tal como se observa en esta gráfica.

4.2.2 Análisis de Poblaciones de Mulliken (TRANSFERENCIA DE CARGA).

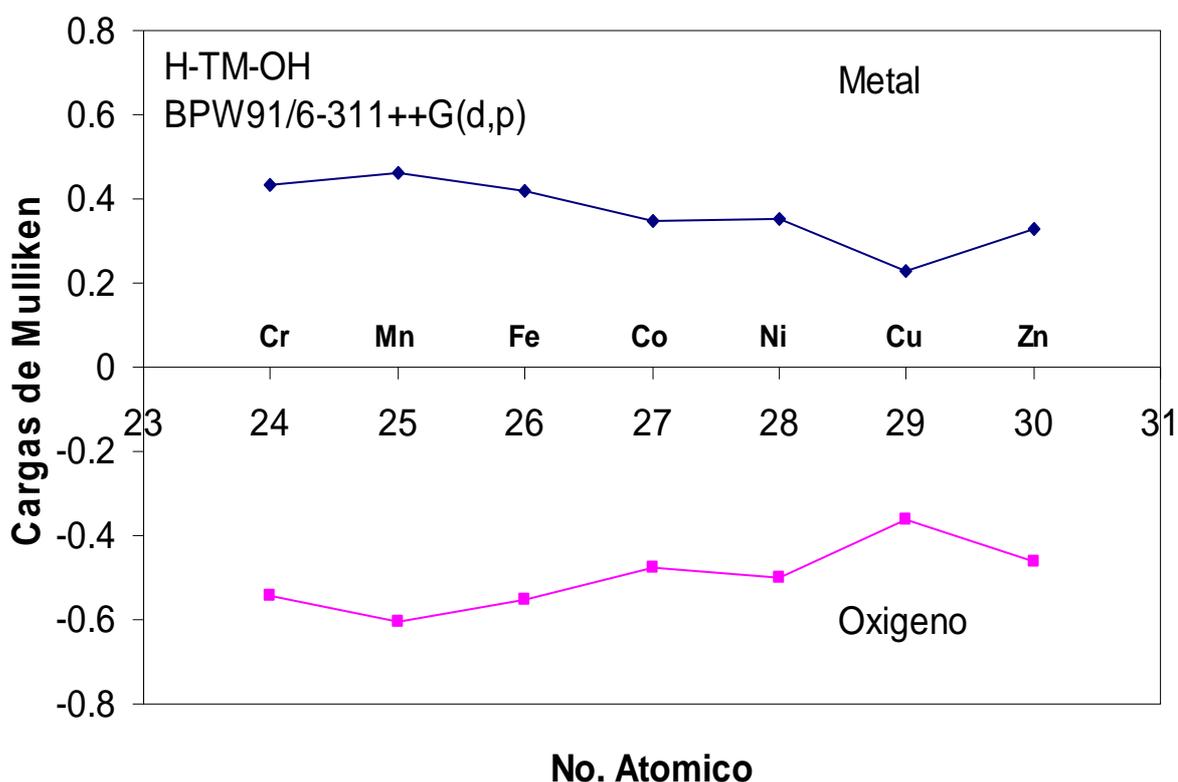
Gráfica (4.2.2) Análisis de poblaciones de Mulliken en los compuestos de inserción H-MT-OH (MT = Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Ni y Zn)



En esta gráfica se muestra el comportamiento que adquieren los valores de la carga electrónica del metal de transición en la formación de los compuestos de inserción respectivos (H-MT-OH). Como se puede observar, se manifiesta un comportamiento muy similar al exhibido por la energía de unión de los compuestos de inserción. Al inicio de esta gráfica se puede notar un valor para la transferencia de carga de +0.4 electrones que corresponde al compuesto de inserción del cromo, el siguiente compuesto es el formado por el manganeso, para este se registra un valor ligeramente mayor de la transferencia de carga hacia el metal. Los demás valores para la transferencia de carga de los siguientes compuestos de inserción disminuyen, haciéndose notar la presencia de un mínimo para el

caso de HCuOH , registrándose después un aumento de esta propiedad al ir hacia el siguiente compuesto, HZnOH .

Gráfica (4.2.3) Análisis de la ocupación electrónica en el oxígeno, en los compuestos de inserción H-MT-OH (MT = Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Ni y Zn)

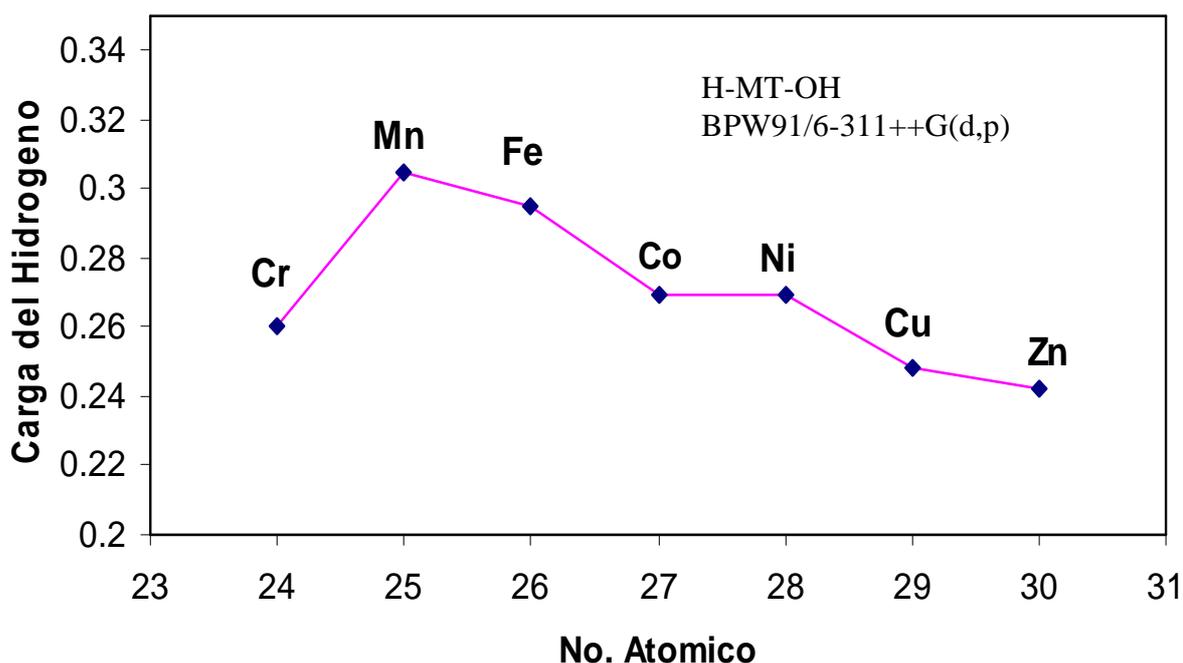


El análisis de población electrónica es muy ilustrativo realizarlo también en relación a la carga que el oxígeno traslada dentro de los compuestos de inserción H-MT-OH, MT = Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Co, Zn.

La gráfica (4.2.3) muestra los dos criterios de visualización. En la parte superior se ha repetido la gráfica anterior (4.2.2) (transferencia de carga hacia los metales de inserción) junto con la gráfica de la población electrónica en el oxígeno, en la parte inferior, donde se ha considerado el signo contrario (negativo); esto es, en los compuestos de inserción el átomo de oxígeno adquiere una ganancia de electrones. Como se puede apreciar, estas gráficas son complementarias y muestran la característica de reflexividad alrededor del cero en la carga. Esto es debido al hecho del efecto de donación-retrodonación, donde la carga se conserva. Es decir, la pérdida de carga del elemento de

transición en los compuestos de inserción es compensada por el oxígeno en estos compuesto.

Gráfica (4.2.4) Análisis de población electrónica del hidrógeno del grupo OH en los compuestos de inserción H-MT-OH (MT = Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Ni y Zn)



En esta gráfica se observa la transferencia de carga que se tiene en los hidrógenos unidos al oxígeno, es decir, la transferencia de carga de los hidrógenos en el radical OH. Se observa que inicialmente la carga del hidrógeno en el compuesto de inserción del cromo es de +0.260 e. y aumenta en el producto de inserción del manganeso, siendo este valor el máximo, y va disminuyendo consecutivamente hasta llegar al zinc. La gráfica anterior es de gran importancia, ya que nos indica que tanta carga han cedido los hidrógenos y por tanto, sabremos cual es el hidrógeno más ácido en estos compuestos de inserción. Este análisis nos indica que los hidrógenos más ácidos ocurren en los compuestos: HMnOH y HFeOH.

El hidrógeno que ha cedido más carga es el del radical OH, por lo tanto, es más positivo y es también el hidrógeno más ácido; se observa en la gráfica que el más ácido corresponde al hidrógeno de OH del compuesto HMnOH, le sigue el del HFeOH y así descendiendo consecutivamente hasta llegar al del HZnOH.

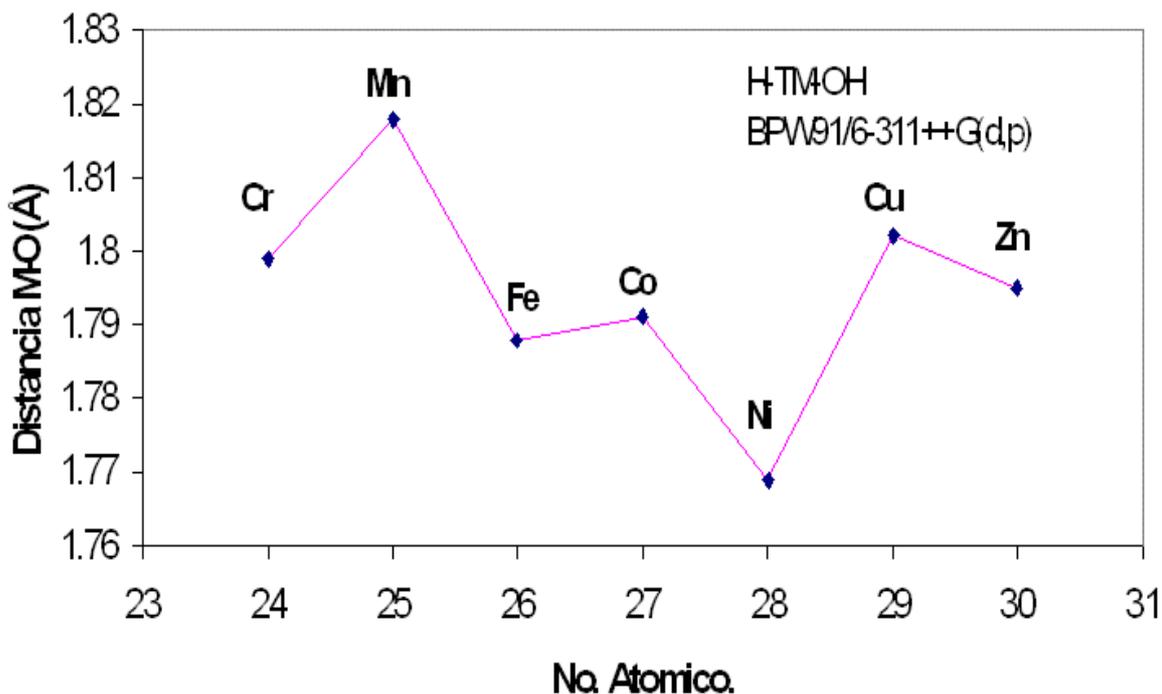
4.2.3 Análisis de las Longitudes de los Enlaces

4.2.3.1 Enlaces MT-O

La gráfica de las longitudes de enlace entre el metal y el oxígeno en los compuestos de inserción (4.2.3.1) presenta, en general, la tendencia de disminución en la longitud conforme avanzamos en el orden de los metales de transición, pero con algunos altibajos, esto es: al principio de la gráfica se tiene la longitud de enlace Cr-O de 1.79 Å y aumenta la longitud del enlace para Mn-O y después disminuye para Fe-O, enseguida aumenta ligeramente para Co-O, la siguiente distancia de enlace que se tiene (Ni-O) es la longitud más corta que se presenta en toda la serie, para el Cu-O vuelve a aumentar la longitud, y por último para Zn-O disminuye un poco con respecto al enlace Cu-O. Estas observaciones se pueden apreciar en la gráfica siguiente. Los compuestos de inserción del cobre y zinc presentan mayor distancia para los enlaces M-O esto concuerda con el hecho de que poseen una energía de unión pequeña, que implica una interacción también pequeña entre el metal y la molécula H₂O. Sin embargo, un caso especial es el compuesto de inserción de manganeso, cuya distancia M-O es la mayor de la serie, pero a su vez tiene la mayor energía de unión dentro de la serie. Esto se puede entender considerando que la transferencia de carga del Mn es la mayor de toda la serie. En el caso de los compuestos de

cobre y zinc la transferencia de carga es pequeña, que es una de las razones por lo cual la interacción es pequeña y la distancia de enlace es grande.

Gráfica (4.2.3.1) Longitud de enlace para MT-O en los compuestos de Inserción H-MT-OH.

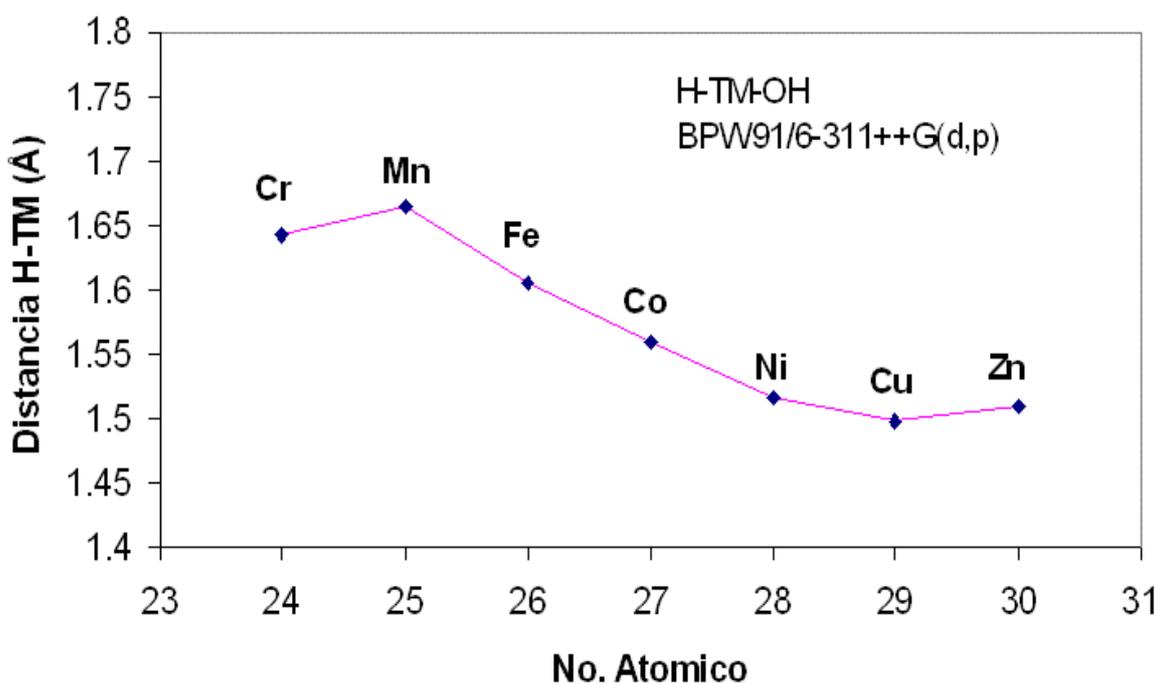


4.2.3.2 Enlace H-MT en H-MT-OH

La gráfica (4.2.3.2) de las longitudes de los enlaces hidrógeno-metal en los compuestos de inserción H-MT-OH para los estados basales presenta un decrecimiento monótono con el número atómico. Parte de un valor que corresponde a la longitud de H-Cr igual a 1.642 Å; esta distancia de enlace aumenta entre H-Mn, y disminuye consecutivamente hasta H-Cu en su compuesto de inserción, cuyo valor es aproximadamente de 1.49 Å, finalmente para la longitud de enlace de H-Zn con valor

de 1.509 Å se tiene un pequeño aumento con respecto a la última distancia, como se puede ver en la figura 4.2.3.2.

Gráfica (4.2.3.2) Longitudes de enlaces para H-MT



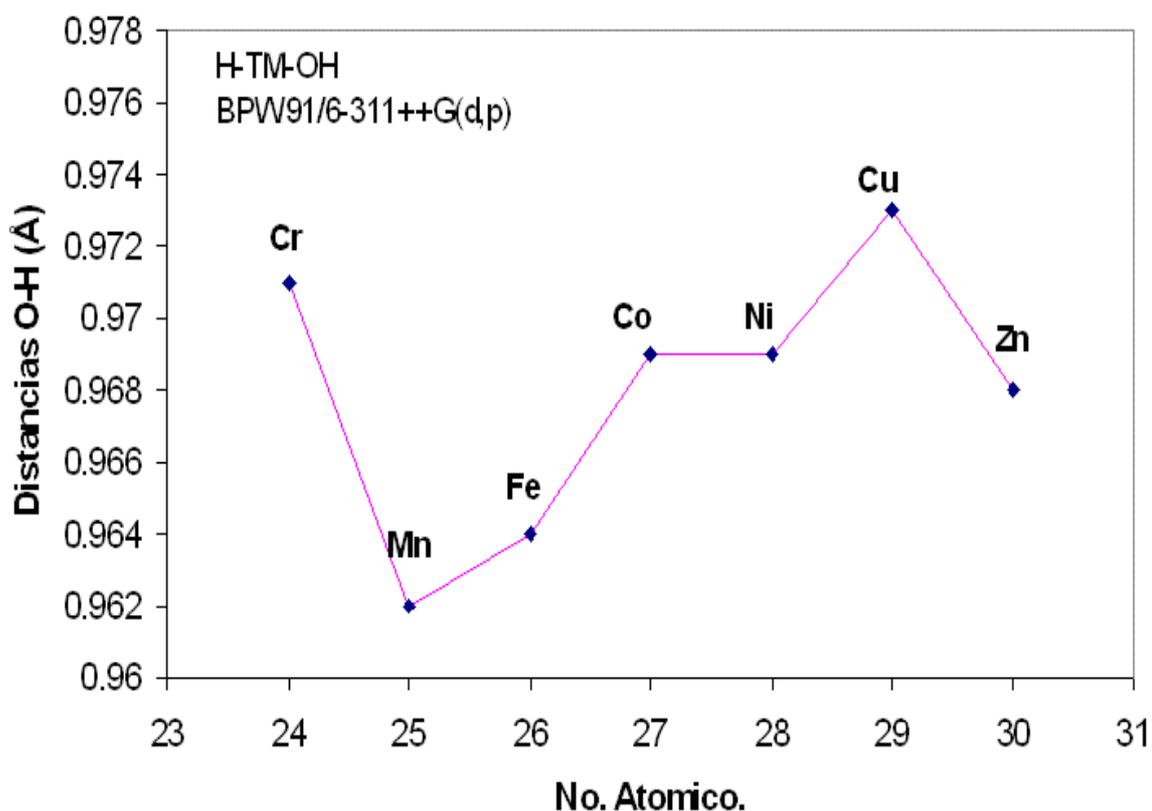
4.2.3. Enlaces O-H

Las longitudes de los enlaces O-H en los compuestos de inserción H-MT-OH se pueden también graficar contra el número atómico, tal como se presenta en la gráfica (4.2.3.3). A primera vista esta gráfica puede parecer la imagen reflejada de la energía de unión. Los valores de enlaces máximos de OH se tienen: en el inicio de la gráfica que corresponde a la inserción del cromo con valor (0.971Å) y para H-Cu con valor de (0.972 Å). La longitud de enlace O-H mínima se registra en el compuesto de inserción formado por el Mn. A partir de este mínimo, las distancias del enlace O-H crecen monótonamente: van del compuesto de inserción formado hierro, al del cobalto, al del níquel hasta el de

cobre, finalmente la longitud de enlace O-H disminuye para el compuesto de inserción formado por el zinc.

A simple vista se observa que la distancia de enlace y la energía de enlace están relacionadas muy estrechamente, se observa que para aquellos elementos que tienen una energía de unión mayor (Mn, Fe, Co) tienen una distancia de enlace pequeña, mientras que en aquellos compuestos de inserción que se tiene una energía de unión pequeña (Cr, Ni, Cu, Zn) tienen una distancia de enlace grande.

Gráfica (4.2.3.) Longitudes de enlaces para O-H



De esta gráfica se pueden concluir resultados interesantes, como es el hecho de establecer la acidez de los hidrógenos en el HO. Los hidrógenos que están mas alejados del oxígeno serán los más ácidos, como se puede apreciar en la gráfica, los mas ácidos

corresponden a los compuestos de inserción del Cu y del Cr. Esto es, los compuestos de inserción formados por el cromo y el cobre son los compuestos que tienen la distancia hidrógeno-oxígeno más grande, con unos valores de 0.971 Å y 0.973 Å, respectivamente, la distancia interatómica entre oxígeno y el hidrógeno es de 0.96 Å para la molécula del agua, y de 1.01 Å para el OH libre, calculado con BPW91/6-311++G(d,p).

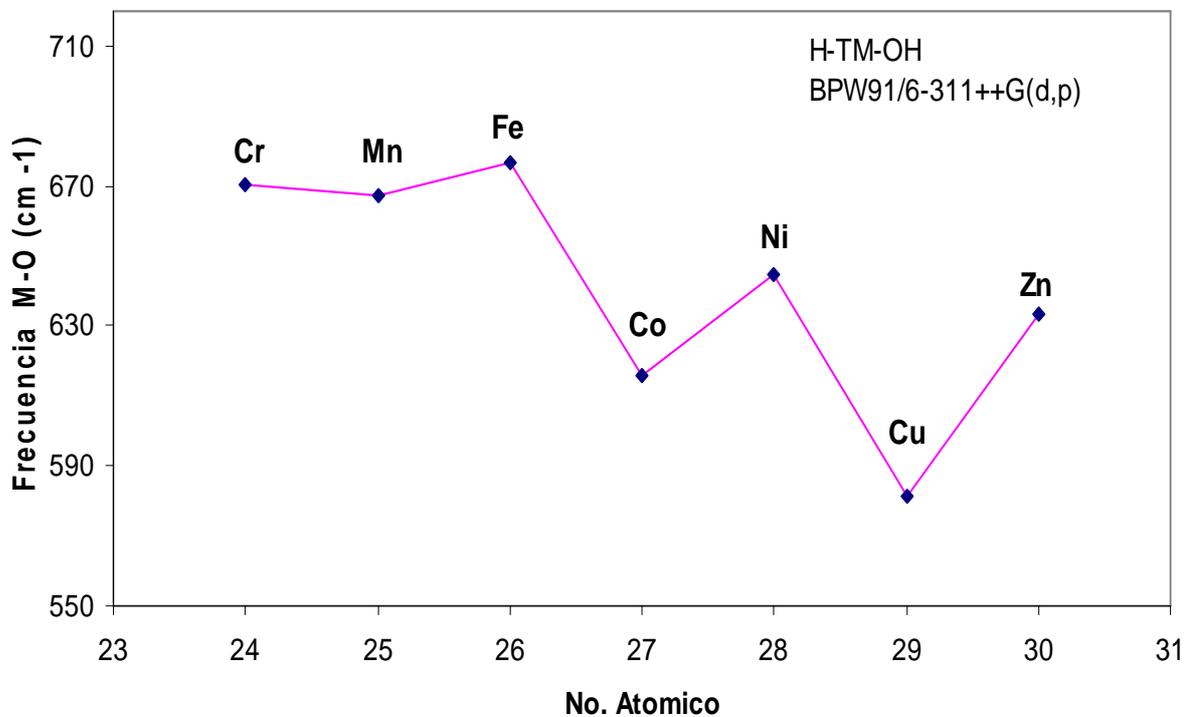
4.2.4 Análisis de Frecuencias “stretching” en los Compuestos de Inserción H-MT-OH.

4.2.4.1 Frecuencias de Vibración del Modo “stretching” del Enlace Metal-Oxígeno.

Los valores de las frecuencias obtenidas para los modos de vibración “stretching” metal-oxígeno, se grafican en la figura 4.2.4.1. En HCr-OH la frecuencia Cr-O es de 670.4 cm^{-1} . Se observa en la gráfica que no existen tendencias muy notorias, pero en general disminuye del compuesto de inserción de cobre al de zinc. Los máximos valores para la frecuencia “stretching” son de compuestos de hierro y cromo. Los valores mínimos corresponden a los compuestos del cobalto y cobre.

Esta gráfica se puede relacionar con la gráfica de distancia de enlace M-O para los compuestos de inserción H-MT-OH. Se observa aparentemente que en general a mayor distancia de enlace M-O mayor es la frecuencia de vibración del modo “stretching” de M-O. También se puede observar que en general esta frecuencia disminuye al aumentar el número atómico

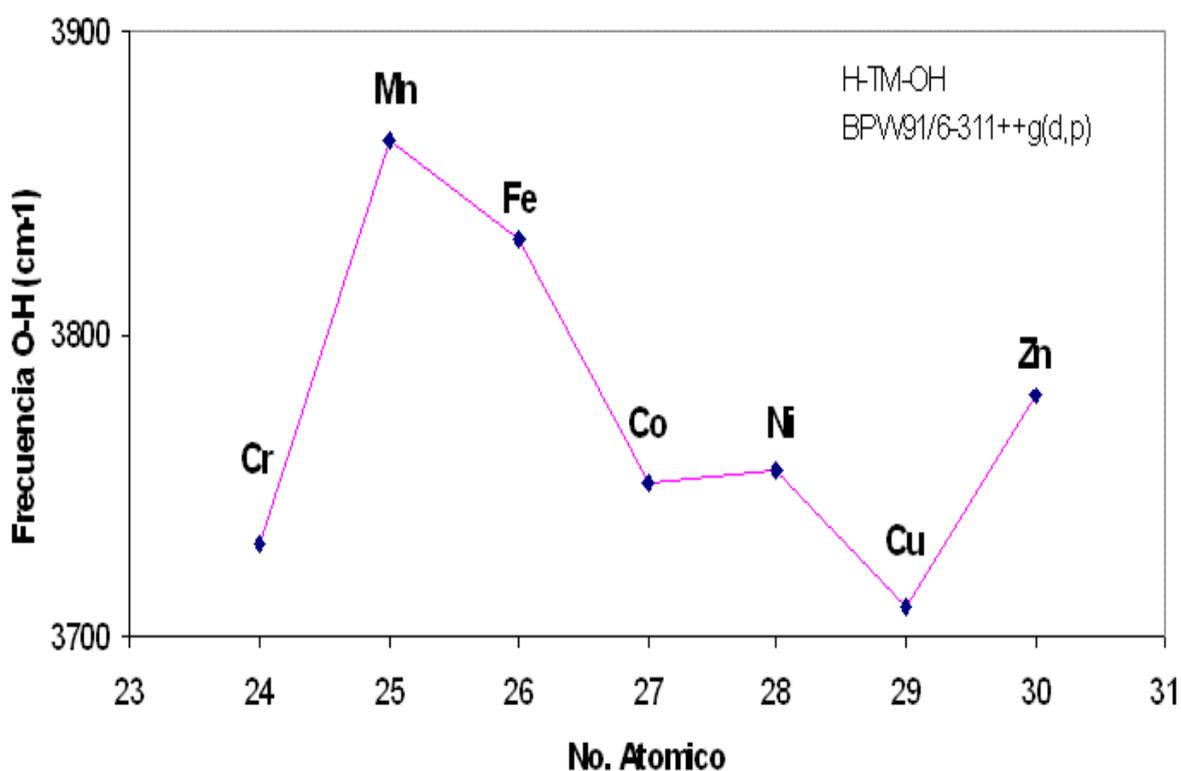
Gráfica (4.2.4) Frecuencias del modo “stretching” para enlaces M-O en HMT-OH.



4.2.5. Frecuencias de Vibración del Modo “stretching” del Enlace Oxígeno-Hidrógeno.

Los valores de las frecuencias de los modos “stretching” en los enlaces O-H de los compuestos de inserción aparecen en la siguiente gráfica.

Gráfica (4.2.5) Frecuencias “Stretching” para los enlaces OH en los productos de inserción HMTO-H



Esta gráfica muestra una tendencia muy similar a la mostrada por la gráfica de la energía de unión (4.2.1). Se observa que inicia desde la frecuencia de vibración “stretching” del O-H en el cromo que vale 3730.6 cm^{-1} , el valor del O-H obtenido del calculado con el mismo funcional y la misma base para este compuesto es de 3649.98 cm^{-1} . Al igual que en el caso de la energía del enlace, el máximo corresponde al HMnOH. A

partir de este máximo la frecuencia del “stretching” del enlace O-H disminuye conforme avanzamos hacia la derecha de la fila de los metales hasta un valor mínimo en la frecuencia de “stretching” del O-H que corresponde al compuesto de inserción del cobre, un valor mínimo también se registró para la energía de unión en este compuesto. Finalmente se tiene que esta frecuencia aumenta en el compuesto de inserción para el zinc, tal como ocurre con la energía de enlace de ese producto.

En resumen se puede observar que las gráficas de la energía de unión de los compuestos de inserción y la de la frecuencia de vibración “stretching” son muy semejantes. Se puede observar que en general los compuestos que tienen una mayor frecuencia “stretching” del enlace O-H tienen una mayor energía de unión, como se puede ver en los casos del manganeso y hierro, que son los que tiene las mayores energías de unión son y mayores sus frecuencia de vibración del modo “stretching” en el O-H. También esta misma idea se aplica en el caso de los que tienen menor energía de unión, que son los compuestos de cobre y zinc, ya que también tienen las menores frecuencias de vibración “stretching” del enlace O-H.

Conclusiones

Hemos encontrado en este trabajo que el funcional B3LYP del método DFT y la base 6-311++G(2d,2p) son apropiados para el estudio de las propiedades estructurales electrónicas vibracionales y energéticas de los aductos: MT-H₂O; (MT=Cr; Mn, Fe, Co; Ni y Zn) y de los compuestos de inserción respectivos.

Este funcional toma los efectos de intercambio y de correlación electrónica en forma adecuada y junto al conjunto de funciones base usado, 6-311++G(2d,2p) que es muy grande, representan un nivel de teoría apropiado para describir las propiedades de este tipo de sistemas que son muy complicados. Los cálculos obtenidos aplicando el funcional B3LYP concordaron razonablemente bien con los resultados experimentales, también se utilizó el funcional BPW91, este funcional no reprodujo satisfactoriamente los datos experimentales por lo cual no se menciona en este trabajo.

Las principales tendencias observadas en este estudio teórico de los sistemas considerados se exponen en los siguientes párrafos.

Sobre los Aductos

Se encontró que las geometrías de los aductos MT-H₂O; (MT=Cr; Mn, Fe, Co; Ni y Zn) en su estado basal son no planares en todos los casos, es decir, las configuraciones geométricas de equilibrio siempre adquieren una configuración geométrica tridimensional.

Un resultado que juzgamos también muy importante es el hecho, de que, el aducto de níquel, sí se produjo teóricamente, es decir, se encontró la energía de su estado basal, contrario a los resultados experimentales¹², los cuales no reportan la formación de este aducto.

Así también, para la formación de todos los aductos, el cálculo para el corrimiento de las frecuencias de vibración del modo “bending” del H₂O está de acuerdo con los datos experimentales a excepción del caso ya mencionado del níquel.

Resulta interesante que las multiplicidades obtenidas para los estados basales de los aductos disminuyen consecutivamente, esto es: M=7 para Cr, M=6 para Mn, M=5 para Fe, M=4 para el Co, M=3 para el Ni, M=2 para el Cu y M=1 para el Zn, precisamente en el mismo orden que de izquierda a derecha aparecen los metales de transición de la primera fila. Esto es, estos elementos de transición mantienen su configuración electrónica en los aductos MT-H₂O; (MT=Cr; Mn, Fe, Co; Ni y Zn).

Las energías de unión de los estos aductos resultaron pequeñas y son de alrededor de 6 kcal/mol como máximo, por lo cual, estos compuestos son muy inestables y tienden a pasar a otra geometría mas estable, que es la de los compuestos de inserción, por esta razón se abordó el estudio de los estados basales de estos compuestos. Las energías de unión para los compuestos de inserción resultaron mucho mayores y son del orden de 60 kcal/mol.

Para los Metales de Inserción

Los productos de inserción resultaron no lineales en todos los casos, en concordancia con los resultados experimentales obtenidos por Kauffman et. al.¹²

Se confirmó que en general, la energía de unión para los compuestos de inserción está relacionada con las longitudes de los enlace MT-O, es decir, a mayor energía de enlace menor es la longitud del enlace MT-O y viceversa.

Además, se puede concluir de los resultados que la energía de unión de los compuestos de inserción es muy superior a la de los aductos y esto, los hace más estables. Los compuestos de inserción más estables son los que provienen de los aductos. El compuesto de inserción más estable es el formado por el manganeso con, 56.16 kcal/mol, le sigue el compuesto de inserción formado por el hierro, con energía de 35.68 kcal/mol. Por otra parte, se encontró que el cobre es un compuesto endotérmico, es decir, que se le tiene que agregar energía para su formación a partir del H₂O y del metal. Cada uno de los elementos de transición en los aductos y su respectivo compuesto de inserción tienen la misma multiplicidad excepto el cromo.

Otro punto muy importante con respecto a los compuestos de inserción, es la acidez, los hidrógenos que se encuentran en el enlace OH son más ácidos. Los compuestos de inserción formados por el cromo y el cobre son los compuestos que resultaron con una distancia de unión entre el átomo de hidrógeno y el átomo de oxígeno más grande, con unas distancias de 0.971Å y 0.973Å, respectivamente, siendo que la distancia interatómica entre oxígeno y el hidrógeno es de 0.96Å.

Los cálculos realizados en este trabajo incluyeron los aductos de Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Ni y Zn, y los metales de inserción respectivos, es necesario completar estos cálculos con los restantes metales de transición de la primera fila, que son los tres primeros, es decir, para Sc, Ti y V. Además queda pendiente también, el mismo estudio de aductos y de complejos de inserción para los aniones y los cationes, ya que aquí, fueros los átomos neutros de los elementos de transición de la primera fila en su interacción con H₂O los que se estudiaron. Esta perspectiva cubriría en su totalidad los objetivos marcados en el proyecto.

.....

.....Apéndice

A 1

.....

.....

A1 Postulados de la Mecánica Cuántica

A.1. Postulado 1: Existencia de la Función de Onda.

Este postulado afirma que existe una función ψ (llamada función de onda), para un sistema dado, tal que proporciona toda la información acerca de las propiedades de este sistema^{28,29,34}. Esta función depende de las coordenadas (q_i) de las N partículas que conforman el sistema y del tiempo (t). Si la función de onda incluye explícitamente el tiempo, se denomina función de onda dependiente del tiempo. Si las propiedades observables del sistema no cambian con el tiempo se dice que el sistema se encuentra en un estado estacionario. La segunda parte del postulado sostiene que la cantidad $\psi^*\psi dx$ (en una dimensión) es la probabilidad de encontrar a la partícula entre x y $x + dx$ al tiempo t dado. La función ψ puede ser compleja, de manera que la densidad de probabilidad $\psi^*\psi$ es un producto de ψ por su conjugado ψ^* .

Para que estas funciones tengan una interpretación física, deben sujetarse a las restricciones siguientes:

La función debe ser continua, al igual que su primera y segunda derivada.

La función debe ser univaluada.

El cuadrado de la función debe ser integrable.

$\psi^*\psi dt$ es proporcional a una probabilidad, por lo que esta debe ser finita. Si la función

ψ cumple con la condición:

$$\int (\psi^* \psi) d\tau = 1,$$

se dice que la función está normalizada. En este caso $\psi^*\psi$ es directamente una densidad de probabilidad y la ecuación anterior indica que en todo el espacio debe ser igual a 1.

A.1.2 Postulado 2.

Para toda propiedad observable de un sistema existe su correspondiente operador lineal hermitiano y las propiedades físicas del sistema pueden ser inferidas a partir de las propiedades matemáticas asociadas a su operador.

Un operador es una operación matemática que aplica una regla de transformación a una función dada para obtener otra función. Para cada operador lineal existe un conjunto de funciones, tales que, al aplicar el operador a una de éstas (funciones propias del operador), se obtiene como resultado la función original. A la constante de proporcionalidad se le denomina valor propio del operador.

Los operadores tienen un álgebra bien definida, donde la linealidad es una propiedad importante para la mecánica cuántica. Un operador \hat{A} es lineal si cumple con las siguientes condiciones:

$$\hat{A}(\psi_1 + \psi_2) = \hat{A}\psi_1 + \hat{A}\psi_2$$

$$\hat{A}(c\psi) = c\hat{A}(\psi)$$

La segunda característica que deben cumplir los operadores es que deben ser hermitianos, para asegurar que siempre obtendremos números reales al calcular el valor promedio del observable. Un operador hermitiano \hat{A} debe cumplir la relación siguiente:

$$\int \psi^* \hat{A}\psi d\tau = \int \psi \left(\hat{A}\psi \right)^* d\tau,$$

Esta ecuación se utiliza para demostrar que los valores propios de un operador hermitiano son números reales, como debe suceder si estos corresponden al valor de una medición.

A1.3 Postulado 3.

Sea \hat{A} un operador correspondiente a un observable y además, el estado del sistema está descrito por una función que es función propia del operador, entonces se cumple la ecuación de valores propios: $A\psi_s = a_s\psi_s$, donde a_s es el valor propio, resultado de una medición de ese observable. Esto es, solamente cuando la función de onda que describe al sistema coincide con una función propia de A , un experimento dará el mismo resultado en cada medición y este coincidirá con el valor propio asociado a la función propia. Si un experimentador efectúa una serie de mediciones de la observable relacionada con el operador A , el resultado será siempre un valor propio de $A(a_s)$. Por ejemplo, en el caso particular de la energía, este postulado afirma: para que una serie de mediciones de la energía se obtenga el mismo valor, el estado del sistema debe estar descrito por una función que sea función propia del operador de energía, es decir, del hamiltoniano.

El problema de calcular las energías permitidas se reduce a resolver la ecuación de valores propios siguiente

$$\hat{H}\Psi_n = E_n\Psi_n$$

Esta ecuación es la ecuación de onda de Schrödinger para una partícula en un estado estacionario, es decir, independiente del tiempo.

A1.4 Postulado 4

Si el sistema está descrito por una función de onda ψ_s que no es función propia del operador \hat{A} , una serie de mediciones de la observable relacionada con el operador \hat{A} no dará el mismo resultado. En lugar de eso se obtendrá una distribución de resultados donde el promedio de la medición estará dado por la expresión:

$$\langle \hat{A} \rangle = \frac{\langle \psi_s | \hat{A} | \psi_s \rangle}{\langle \psi_s | \psi_s \rangle}$$

El símbolo $\langle \hat{A} \rangle$ se le conoce como valor promedio o valor esperado de la cantidad asociada al operador \hat{A} . Este valor es el número promedio que surge de un gran número de mediciones de la propiedad relacionada con el operador \hat{A} cuando el sistema no está descrito por una función propia. Obviamente, si ψ_s es función propia de \hat{A} , el valor esperado será el mismo que el valor propio (postulado 3).

A1.5 Postulado 5

La evolución del estado $\psi(q,t)$, en el tiempo está dada por la ecuación de onda de Schrödinger.

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H} \Psi$$

donde \hat{H} es el operador de Hamilton para el sistema. Esta expresión es la más general y fue formulada por Erwin Schrödinger en 1926. En esta ecuación descansan el formalismo ondulatorio de Schrödinger y el formalismo matricial de Heisenberg de la Mecánica Cuántica que son equivalentes.

Algunos autores incluyen en los postulados de la Mecánica Cuántica, el Principio de Exclusión de Pauli^{29,32}, este principio establece que no es posible que dos partículas idénticas en un sistema ocupen el mismo estado (caracterizado por los mismos cuatro números cuánticos). No todas las partículas obedecen a este principio. A las que lo cumplen se les denominan fermiones y tiene espín semientero³². En el caso de un sistema molecular, esto es consecuencia directa del requerimiento de antisimetría en la función de onda de los electrones. Que la función de onda electrónica deba ser antisimétrica significa que cambia de signo cuando se intercambian las coordenadas de dos electrones cualesquiera (ya que los electrones son fermiones con un espín 1/2).

Esto es;

$$\Psi(r_1, r_2, \dots, r_j, \dots, r_n) = -\Psi(r_1, r_2, \dots, r_j, \dots, r_n).$$

En un sistema electrónico las funciones espín-orbitales son funciones de onda que contienen una parte que es función de las coordenadas en el espacio $\Phi(x, y, z)$ y otra que es función del espín $\sigma(s)$. Los electrones tienen espín semientero, que usualmente se representa como espín hacia arriba (+1/2) o espín abajo (-1/2), lo que se describe con las funciones:

$$\alpha(+1/2) = 1 \quad \beta(+1/2) = 0$$

$$\alpha(-1/2) = 0 \quad \beta(-1/2) = 1.$$

Estos espín orbitales ψ se pueden escribir de la siguiente forma:

$$\psi = \Phi(r)\sigma(s).$$

Un ejemplo de una función antisimétrica es un determinante de Slater formado por espín-orbitales

.....

..... Apéndice

A2

.....

.....

Métodos Desarrollados para Cálculos en Teoría de Muchos Cuerpos

Los métodos empleados para el estudio de sistemas de muchos cuerpos se pueden clasificar en Métodos Clásicos y Métodos Cuánticos, estos últimos se pueden dividir en métodos basados en la ecuación de onda o basados en la densidad electrónica, cada uno de estos métodos, a su vez se pueden subdividir en empíricos y de primeros principios, (Ab-initio) tal como se puede apreciar en el diagrama anterior. En los párrafos siguientes se anotan algunas características, ventajas y desventajas que tienen estos métodos en su aplicación.

A.2.1 Métodos Clásicos

Fundamentalmente los métodos clásicos se basan en las Leyes de Mecánica de Newton por lo tanto, los electrones, protones y núcleos de los átomos y moléculas son tratados como sistemas de partículas clásicas.

El método clásico más importante es el de la Mecánica Molecular (MM) fue desarrollado por Westheimer, Hendrickson, Wiberg, Allinger y Warshel y es aplicable a estados fundamentales^{24,25} El método de la mecánica molecular al no ser un método mecanocuántico no trata con una función de onda ni con la densidad electrónica, en lugar de ello, este método propone una idea muy simple: considera una molécula modelo, compuesta por átomos que se mantienen unidos por enlaces, usando parámetros tales como: constante de fuerza de tensión de enlace y de flexión de enlace, y permitiendo interacciones entre los átomos no enlazados: El método construye una

expresión de la energía potencial que produce la unión de las posiciones atómicas. Minimizando esta expresión de la energía potencial para varios conformeros moleculares, el método predice geometrías de equilibrio y energías relativas.

Con más detalle se puede afirmar que la mecánica molecular se ocupa de los cambios en la energía electrónica de la molécula debido al estiramiento del enlace (V_{ten}), flexión del ángulo de enlace (V_{flex}), flexión fuera del plano (V_{ffp}), rotación interna (torsión) en torno a los enlaces (V_{tor}), interacción entre estos movimientos (que producen un término cruzado, V_{cruz}) atracciones y repulsiones de Van der Waals entre átomos no ligados (V_{vdw}) e interacciones electrostáticas entre átomos (V_{el}). La suma de estas contribuciones es la energía potencial V (llamada energía estérica) para el movimiento de los átomos en la molécula (o moléculas si el sistema que se está calculando tiene más de una molécula) y se puede escribir como:

$$V = V_{\text{ten}} + V_{\text{flex}} + V_{\text{ffp}} + V_{\text{tor}} + V_{\text{cruz}} + V_{\text{vdw}} + V_{\text{el}}$$

Las expresiones explícitas usadas para cada uno de los términos de la ecuación anterior definen lo que se llama campo de fuerza en mecánica molecular, ya que las derivadas de la función energía potencial determinan la fuerza sobre los átomos. Un campo de fuerza contiene fórmulas analíticas para los términos de la ecuación anterior.

El método de la mecánica molecular a veces se denomina método del campo de fuerza empírico. Los campos de fuerza empíricos se usan no sólo en cálculos de mecánica molecular de moléculas simples para obtener diferencias de energía, geometrías y frecuencias de vibración de diferentes conformeros, sino también para simulación de dinámica molecular de líquidos y disoluciones, donde se integra la segunda ley de Newton para seguir los movimientos de los átomos en el tiempo, en sistemas que contienen cientos de moléculas.

Un campo de fuerza en MM asigna a cada átomo de una molécula, un número de posibles tipos de átomos, dependiendo del número atómico del átomo y del entorno molecular.

Las ventajas que proporcionan los métodos clásicos son:

Computacionalmente son menos intensivos, por lo tanto más rápidos.

Utilizan recursos reducidos en equipo de cómputo.

Se aplican para biomoléculas tan grandes como enzimas (miles de átomos).

Las desventajas que tienen estos métodos son las siguientes:

Son aplicables sólo para una clase limitada de moléculas.

No calculan propiedades electrónicas.

Requieren datos experimentales para fijar parámetros.

Calculan sistemas o procesos que no consideran rompimiento o formación de enlace.

La mayoría de las aplicaciones han sido en compuestos orgánicos, pero se han extendido a compuestos organometálicos y a compuestos de coordinación de metales de transición. Debido a que los cálculos de mecánica molecular son mucho más rápido que los cálculos mecanocuánticos, se pueden tratar sistemas hasta de 1000 átomos.

A2.2 Métodos Cuánticos.

Técnicas Semiempíricas.

Usan un Hamiltoniano más simple que el Hamiltoniano molecular correcto, y emplean parámetros cuyos valores se ajustan para concordar con los datos experimentales o con los resultados de cálculos Ab initio.

Estas técnicas tienen la ventaja de ser más rápidas que los métodos Ab-initio y se han aplicado con éxito en química orgánica, pero tienen las desventajas siguientes:

Son incapaces de calcular estados de transición y estados excitados.

Requieren de datos experimentales para usarse como parámetros en las aproximaciones al hamiltoniano.

Realizan cálculos menos rigurosos que los métodos ab-initio.

Solo son útiles para sistemas de tamaño medio (cientos de átomos).

Entre los principales métodos empíricos se tiene el método Tight Binding²⁶ (TB) para estructura de la banda electrónica. Este método junto con el modelo de gas electrónico están dentro del marco del electrón independiente, pero a diferencia de éste, TB describe los estados electrónicos desde el límite de orbitales de átomos aislados, por ejemplo, para el caso mas simple, que es el de un orbital “s” aislado, el hamiltoniano total \hat{H} de un solo electrón se puede descomponer en un término que contiene la energía cinética y potencial de un solo electrón \hat{H}_{at} , mas otro término de energía potencial \hat{U} generado por todos los demás iones de la red excepto el ya tomado. Esto es;

$$\hat{H} = \hat{H}_{at} + \hat{U}$$

con este hamiltoniano se calcula las eigenfunciones para los átomos a partir de la ecuación de Schrödinger, empleado la simetría de Bloch y las funciones de Bloch para la red en el espacio k . En las energías $E(k)$ se fijan los parámetros para cada sistema particular²⁶ Este método es equivalente al método Hückel extendido que se usa en sistemas sólidos.

Otros métodos empíricos muy conocidos son: INDO, MNDO y CNDO que se usan según el tipo particular de sistema que se trate y que corresponde a una determinada y adecuada aproximación al hamiltoniano molecular o atómico.

A2.2.1 Métodos AB-INITIO.

Un cálculo Ab initio (o de primeros principios) usa el Hamiltoniano correcto, y no emplea otros datos experimentales que no sean los valores de las constantes físicas fundamentales (Ab initio es el término latino para “desde el principio” e indica un cálculo basado en los principios fundamentales). Hay dos principales métodos cuánticos que parten de primeros principios. Los que se fundan en la Ecuación de Schrödinger (ecuación de onda) y aquellos que se basan en la Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT).

Los métodos basados en la ecuación de onda de Schrödinger se aplican generalmente para sistemas que involucran transiciones electrónicas y que requieren alta precisión. De estos métodos se tiene principalmente el método de Hartree-Fock, un método computacional de campo autoconsistente que se emplea para calcular un primer valor para la energía total. Este método se extiende a otros métodos con el fin de tomar en cuenta la correlación y el intercambio electrónico (Métodos Post-Hartree-Fock). Los métodos de Interacción de Configuraciones (CI) e Interacción de Multiconfiguraciones Referenciada (MRCI) son los de mayor uso para incluir las correcciones a la energía, en

estos se aplican principalmente métodos variacionales y perturbativos (Moller-Plesset a segundo y tercer orden (MP-2, MP-3)). Estos métodos perturbativos esencialmente se derivan de la teoría perturbativa cuántica de Raleigh-Schrödinger y toman la energía HF como la energía del sistema puro^{24,27,29}

Los métodos basados en la Teoría de la Densidad Electrónica han sido muy usados recientemente para describir las propiedades del estado base de metales, semiconductores y aislantes. Es posible, empleando estos métodos el estudio de las estructuras y de la dinámica de las moléculas, cúmulos y sólidos. Este es el método de cálculo que elegimos para aplicarlo a nuestros sistemas Metal- Ligando, en particular aplicamos los funcionales B3LYP y BPW-91. En este capítulo presentamos una breve reseña de los conceptos básicos de DFT, esto es, los teoremas de Hohenberg y Kohn y las ecuaciones de Kohn-Sham pilares de esta teoría. También en este capítulo se explica con detalle, los funcionales de correlación e intercambio asociados con este método que se aplican en este trabajo: B3LYP y BPW-91.

A2.2.1.2 Ecuación de Schrödinger.

Como ya se anotó en la sección anterior, un postulado de la Mecánica Cuántica asegura que la evolución dinámica del sistema queda descrita por la ecuación de Schrödinger. Si el hamiltoniano \hat{H} no depende del tiempo, la ecuación de Schrödinger puede ser simplificada usando un método matemático conocido como separación de variables, donde la función de onda se describe como el producto de una función espacial y una función temporal:

$$\Psi(r, t) = \Psi(r) \tau(t),$$

y si se sustituye esta nueva función en el postulado 5 se obtiene dos ecuaciones: una que depende de las posiciones de la partículas del sistema y que es independiente del tiempo y otra que es función del tiempo.

Para varios problemas de estructuras electrónicas se puede hacer esta separación y la ecuación resultante se le conoce como la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo.^{24,30}

$$\hat{H}\psi(r) = E\psi(r).$$

La mayoría de los métodos de cálculos computacionales en la química cuántica se basan en la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo y no relativista. Particularmente los métodos Hartree-Fock^{24,30}, parten de esta ecuación y llegan a otras expresiones equivalentes que las resuelven iterativamente, donde aplican métodos variacionales para minimizar la energía.

A2.2.1.3 Hamiltoniano de Muchos Cuerpos.

Resulta necesario utilizar los postulados anteriores en un sistema con varias partículas (núcleos y electrones), y si se asume que los núcleos y los electrones son partículas puntuales con masa y carga se puede describir el hamiltoniano de la manera siguiente:^{24,30,31,32,33}

Para un sistema molecular de N electrones y M núcleos esta ecuación queda expresada como:

$$\hat{H}\Psi(r_1, r_2, r_3, \dots, r_N, R_1, R_2, R_3, \dots, R_M) = E\Psi(r_1, r_2, r_3, \dots, r_N, R_1, R_2, R_3, \dots, R_M) \quad (1)$$

donde \hat{H} es el operador Hamiltoniano de muchos cuerpos, $\Psi(r_i, R_i)$ es la función de onda, que depende de las coordenadas de los electrones r_i y de las de los núcleos R_i ; y E es la energía total.

La expresión del operador Hamiltoniano \hat{H} usado generalmente, para un sistema molecular de muchos cuerpos es

$$\hat{H} = \hat{T}_N + \hat{T}_e + \hat{V}_{NN} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{Ne} \quad (2)$$

donde, T_N es la energía cinética nuclear, T_e la energía cinética electrónica, V_{NN} representa la energía de interacción núcleo-núcleo, V_{ee} la energía de interacción electrón-electrón y por último, V_{Ne} la energía de interacción núcleo-electrón. Los términos de energía cinética, tanto nuclear como electrónica, en unidades atómicas, se pueden expresar como:

$$\hat{T} = -\frac{1}{2} \sum_i \frac{\nabla_i^2}{M_i}, \quad (3)$$

donde, M_i es la masa de la partícula en cuestión. Los tres términos restantes, V_{ee} , V_{Ne} , V_{NN} definen la parte potencial del Hamiltoniano.

A2.2.1.4 Aproximación de Adiabática Born-Oppenheimer.

Con este Hamiltoniano expresado en la ecuación (2) la solución a la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo no relativista (1) todavía es muy difícil determinarla para un problema particular, ya que queda una ecuación con variables acopladas, es por esto, que requieren el uso de aproximaciones. Una aproximación muy usada y que ha dado buenos resultados es la aproximación de Born-Oppenheimer^{24,30,33} que fue formulada por Max Born y J. Robert Oppenheimer en 1927, esta aproximación considera la gran diferencia entre las masas de los electrones y las de los núcleos atómicos, (la razón entre la masa del electrón m y la masa del núcleo M_N es m/M_N y ordinariamente vale alrededor de 10^{-5}) por lo tanto, las velocidades de los núcleos son muy pequeñas en comparación a la de los electrones, entonces es posible suponer a los núcleos fijos, de tal manera que se puede tratar los grados de libertad de los electrones, denominados colectivamente por r , en forma separada a los de los núcleos, designados por R .

Los electrones se consideran que están en equilibrio adiabático y en su estado base con respecto a la posición de los núcleos en todo tiempo. Así la solución $\Psi(r,R)$ se

afectar algunos cálculos importantes, por ejemplo, el de la energía de enlace. La diferencia entre el valor experimental y el valor calculado sí resulta determinante. Esta diferencia proviene que Hartree-Fock sólo toma en cuenta la correlación electrónica para electrones con el mismo spin.

Con este Hamiltoniano la ecuación (5) toma la forma:

$$\hat{H}\psi_m(r) = (\hat{T}_e + \hat{V}_{en} + \hat{V}_{ee})\psi_m(r) = E_m\psi_m(r) \quad . (7)$$

Esta ecuación electrónica con el Hamiltoniano anterior, todavía se tiene que tratar como un problema de muchos cuerpos, cuya solución es en general muy laboriosa. La presencia del término electrónico en la expresión del Hamiltoniano provoca que no sea posible resolver la ecuación de Schrödinger electrónica de manera exacta, por lo que es necesario hacer otras aproximaciones. En la práctica solo es posible aproximarla y es el grado de aproximación lo que es realmente importante.

En este sentido se distinguen:

- A) Procedimientos ab-initio. En principio busca las soluciones exactas. Todas las cantidades que aparecen en los cálculos se calculan tan exactas como sea numérica y computacionalmente posible. Si una solución ab-initio es aún aproximada, que en la práctica en general lo es, se debe al hecho de que la forma de la función se ha restringido para facilitar el cálculo.
- B) Los métodos semiempíricos. Desde el principio buscan solamente soluciones aproximadas. Las aproximaciones pueden parecer muy drásticas pero siempre deben ser físicamente justificables, además, proporciona una solución cualitativa de un problema particular, que sirve como una visualización panorámica del

conocimiento de las propiedades del sistema y como punto de partida a soluciones exactas. Para este caso se pueden distinguir entre:

- 1) Por ejemplo, simplificando el Hamiltoniano electrónico \hat{H} , eliminando el término de repulsión electrónica V_{ee} y reemplazando $T_e + V_{ee}$ por un hamiltoniano efectivo.
- 2) Despreciando algunas cantidades intermedias o calibrándolas empíricamente con moléculas de prueba o con ciertas referencias atómicas.

Subdivisión de los Electrones en Grupos Diferentes.

Desde el punto de vista químico los electrones en una molécula se pueden dividir en aquellos que toman parte en la formación de las uniones químicas o enlaces, y aquellos que no se afectan con la formación de uniones o de enlaces. Los primeros generalmente se denominan electrones de valencia y los últimos son los electrones del “core”. Si la molécula se encuentra en su conformación de equilibrio (la geometría en equilibrio de los núcleos atómicos) posee ciertos elementos de simetría en el cual se encuentran todos los átomos de la molécula. Los electrones de valencia pueden a su vez dividirse en electrones σ , π , δ , etc, dependiendo de la simetría del sistema. Debido a la experiencia, los químicos saben que esta subdivisión también tiene significado físico, por ejemplo la presencia de electrones tipo π en una molécula tienen influencia decisiva sobre su reactividad y sus propiedades espectroscópicas.

A2.3 Correlación e Intercambio Electrónico en los Métodos Post-Hartree-Fock (PHF).

Debido a la repulsión electrónica, el movimiento de los electrones está correlacionado, este efecto contribuye decisivamente en las propiedades electrónicas y catalíticas de los sistemas moleculares y atómicos

Tenemos que un determinante de Slater incorpora un cierto grado de correlación electrónica. La probabilidad de encontrar dos electrones con espín paralelo en el mismo punto es cero (se dice que existe un hueco de Fermi alrededor de cada electrón). Sin embargo, hay una probabilidad finita de encontrar dos electrones con espines opuestos en el mismo punto del espacio (se habla entonces de ausencia del hueco de Coulomb). Existe pues una necesidad de ir más allá de la representación monodeterminantal de la función de onda^{24,27,30}.

Se suele distinguir entre correlación dinámica y correlación no dinámica ó estática, también llamada cuasi-degenerada., según sea el motivo, por el cuál es necesario introducir más de un determinante de Slater para describir a un sistema de forma más correcta. La correlación dinámica viene determinada por la necesidad de describir el movimiento correlacionado de los electrones inducido por su repulsión mutua instantánea. En el límite de disociación molecular, por el contrario, la necesidad de ir más allá de la representación monodeterminantal viene determinada por la generación de las configuraciones electrónicas, de forma que, interaccionan entre ellas y no pueden ser tratadas de forma aislada. En regiones intermedias, la inclusión de más de un determinante sirve con un doble propósito, el de incluir los efectos de la repulsión de Coulomb y la cuasi-degeneración de las configuraciones.

El método HF es insuficiente para describir correctamente muchos sistemas, debido a que los electrones se mueven en un campo promedio que no permite la correlación de sus movimientos. Para corregir esto, es necesario incluir la correlación electrónica.

Se define la energía de correlación como la diferencia entre la energía exacta no relativista en la base y la energía Hartree-Fock:

$$E_{corr} = E_{exacta} - E_0, \quad (8)$$

los denominados métodos Post Hartree-Fock (PHF)^{24,30} tratan de recuperar la mayor cantidad posible de este valor. En nuestro caso se utiliza la energía de intercambio y correlación electrónica calculada por los funcionales: B3LYP y BPW-91 de la teoría de funcionales de la densidad (DFT).

Bibliografía.

- 1) B. M. Rode, C. F. Schwenk T. S. Hofer, B. R. Randolph, *Coordination Chemistry Review*, **2005**, 249, 2993-3006.
- 2) D. T. Richens, *The Chemistry of Aqua Ions: Synthesis, Structure and Reactivity: Through the Period Table of the Elements*. 1st ed., Wiley, New York, **1977**.
- 3) G.L. Gutsev, M. D. Mochena C. W. Bauschlicher Jr. *Chem. Phys.* 314, 291-298, **2005**.
- 4) AEleen Frisch, Michel J. Frisch, Gary W. Trucks, Gaussian 03 Gaussian, Inc Carnegie, PA 15106 USA, **2003**.
- 5) L. A. Näslund, M Cavalleri, H Ogazarawa, L. G. M. Pettersson, A. Nilsson, P. Wernet, D. C. Edwards, M. Sandsrtröm, and S. Myneni, *J. Phys., Chem. A*, 107, 6869, **2003**.
- 6) *Brescia Franck, Fundamentos de Química, CECSA, México, 1996.*
- 7) *Chang Raymond, Química, Mc Graw-Hill, México, 2000.*
- 8) *Hein Morris, Química, Editorial Iberoamericana, México 1992.*
- 9) *Nature's Building Blocks: An A-Z Guide to the elements, John Emlsey, 2001.*
- 10) *Chemistry of the Elements, Greenwood and Earnshaw, 1997*
- 11) *Brown L., Eugene Lemay, H., Química La Ciencia Central, Prentice Hall, 1987*
- 12) J.W. Kauffman, R: H Hauge and J.L. Margrave. *J.Phys. Chem.*, **1985**, 89, 3541-3547.
- 13) J.W. Kaffman, R: H. Hauge and J.L. Margrave, *J. Phys. Chem.*, **1985**, 89, 3547-3552.
- 14) Luning Zhang, Mingfei Zhou, Limin Shao, Wenning Wang, Kaugnian Fan y Quizong Qin, *J. Phys. Chem. A.*, **2001**, 105, 6998-7003.

- 15) Mingfei Zhou, Luning Zhang, Jian Dong, Quizong Qin. *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 10680-10688.
- 16) Mingfei Zhou, Jian Dong, Luning Zhang, Quizong Qin. *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 135-141.
- 17) Arantxa Irigoras, Joseph E. Fowler, and Jesus M Ugalde, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 574-580.
- 18) Clemmer D. E., Aristov N., Armentrout P. B., *J. Phys. Chem.*, **1993**, 97, 544-552.
- 19) Clemmer D. E., Chen Y.M., Aristov N., Armentrout P.B., *J. Phys. Chem.*, **1994**, 98, 7538.
- 20) Guo B. C., Kerns K. P. Castleman, A.W, *J. Phys. Chem.*, **1992**, 96, 4979-4883.
- 21) Lars-Åke Näslund, Matteo Cavalleri, Hiroito Ogasawara, Anders Nilsson, Lars G. M. Pettersson, Philippe Wernet, David C. Edwards, Magnus Sandtröm, and Satish Myneni. *J. Phys. Chem. A.*, **2003**, 107, 6869-6876.
- 22) G.L. Gutsev, M. D. Mochena C. W. Bauschlicher Jr. *Chem. Phys.* 314, 291-298, **2005**.
- 23) *Tanja Fustschek, Tesis Doctoral, Universidad de Viena, 2005.*
- 24) Levine I. N., *Química Cuántica, Prentice Hall, 2005.*
- 25) Michele Parrinello, *Computational in Science and Engineering*, 20-27, **2000**
- 26) *Ashcroft N. W. and Mermin N. D., 1976, Solid State Physics Saunders College Publishing.*
- 27) *J. I., Benítez, UAM-A, Tesis Doctoral, 2005.*
- 28) *Cruz D., Chamizo J. A., Garritz A. Estructura atómica, un enfoque químico, Addison-Wiley Iberoamericana, 1986.*

- 29) Luis de la Peña, *Introducción a la Mecánica Cuántica*, Eds. Científicas Universitarias, **1991**.
- 30) Szabo-Ostlund, *Modern Quantum Chemistry*, Mc Graw-Hill, **1989**.
- 31) Cuevas G., Cortés F. *Introducción a la Química Computacional*, Fondo de Cultura Económica, **2003**.
- 32) G. Aguilar., *Compilador. La física contemporánea*, Ed. UNAM. **1983**
- 33) McQuaire D. A., *Quantum Chemistry University Science Book*, **1993**
- 34) Hanna M. W., *Mecánica Cuántica para químicos*, Fondo Educativo Interamericano,
- 35) J. Keller, *Compilador, Fundamentos de Química Cuántica*, Seminario Latinoamericano de Química Cuántica, Eds. Facultad de Química UNAM, **1974**.
- 36) Thomas V. Russo, Richard L. Martin, P. Jeffrey Hay, Los Alamos National Laboratory, **2006**.
- 37) Parr G., Yang W., *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, **1986**.
- 38) D. Pines, Canadian Phys. Rev. 34, 1379, **1956**.
- 39) D. Bohm and D. Pines, Phys. Rev., 82, 5, **1951**
- 40) D. Pines and D. Bohm, Phys. Rev., 85, 2, **1952**
- 41) D. Pines, Phys. Rev., 92, 3, **1953**
- 42) P. Nozierès and D. Pines. Phys. Rev., 109, 3, **1958**.
- 43) R. J. Elliot, J. A. Krumhansl, P. L. Leath, Rev. Mod. Phys. 46, 3, 465-543, **1974**.
- 44) Chigo-Anota E. Rivas-Silva J. F., Rev. Mexicana de Ing. Química, 5, 105, 117, **2006**.
- 45) G. M. Pastor, R. Hirsch, B. Mühlischlegel, Phys. Rev. Lett., 72, 24, **1994**.
- 46) S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, Can. J. Phys., 58, 1200, **1980**.

- 47) D. Becke, Phys. Rev.A, 38, 6, **1988**.
- 48) J. Jensen and A. Mackintosh, Rare Earth and Magnetism, Clarendon Press Oxford, **1991**.
- 49) P. Perdew, S. Kurth, A. Zupan, P. Blaha, Phys. Rev. Lett., 82, 12, **1999**.
- 50) P. Perdew and Yue Wang, Phys.Rev., 45, 23, 1992.
- 51) D. M. Ceperley and B. J. Alder Phys. Rev. Lett. 45, 566, **1980**.
- 52) Ehrenreich H., M. and H. Cohen., Phys. Rev., 115, 4, **1959**.
- 53) J. Lindhard, K. Dan, Vidensk, Selsk. Mat. Fys. Medd. 28, 1, **1954**
- 54) CH. Lee, W. Yang, R. G. Parr, Phys. Rev. B, 37, 2, **1988**.
- 55) R. Colle and D. Silvetti, Theo. Chem., Acta 37, 329, **1975**.
- 56).Aullon G., Alemany P., Alvarez S., Inorg. Chem., 35, 5061, **1996**.
- 57) J. Greeley, J. K. Norskov, M. Mavrikakis, Annu. Rev. Phys. Chem., 53, 319-348, **2002**.
- 58) D. W.Wang and S. D. Sarma, Phys. Rev., 65, 035103, **2001**.
- 59) R. Fournier, J. Chem. Phys., 99, 1801, **1993**.
- 60) D. T. Richens, The Chemistry of Aqua Ions: Synthesis, Structure and Reactivity: Through the Period Table of the Elements. 1st ed., Wiley, New York, **1977**.
- 61) J. Casabó, Estructura Atómica y Enlace Químico, Ed. Reverte, pag. 234, **1999**.