



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS  
QUÍMICAS**

**“ESTUDIO TEÓRICO DE LA ESTRUCTURA Y  
LA REACTIVIDAD DE CÚMULOS DE  $Al_xO_y^-$ ”**

TESIS  
PARA OPTAR POR EL GRADO DE

**DOCTOR EN CIENCIAS**

PRESENTA

Q. ALFREDO AUGUSTO GUEVARA GARCÍA



TUTOR: DRA. ANA MARÍA MARTÍNEZ VÁZQUEZ

AÑO: 2007



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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



**LIC. BALFRED SANTAELLA HINOJOSA**

**Coordinador de la Unidad de Administración del Posgrado**

**P r e s e n t e**

Me es grato informarle que el alumno **ALFREDO AUGUSTO GUEVARA GARCIA**, con número de cuenta 98534229, presentará su examen para optar por el grado de Doctor en Ciencias, quien defenderá el proyecto de investigación titulado: "**Estudio Teórico de la estructura y la reactividad de cúmulos de  $Al_xO_y$** ", ante el siguiente jurado:

Presidente	Dr. Roberto René Salcedo Pintos	Instituto de Inv. en Materiales, UNAM
Primer vocal	Dra. Laura María Gasque Silva	Facultad de Química, UNAM
Segundo vocal	Dr. Francisco Méndez Ruiz	UAM-Iztapalapa
Tercer vocal	Dra. Ana Cecilia Noguez Garrido	Instituto de Física, UNAM
Secretario	Dr. Francisco Miguel Castro Martínez	Facultad de Química, UNAM
Primer suplente	Dra. Rubicelia Vargas Fosada	UAM-Iztapalapa
Segundo suplente	Dr. Fernando Cortés Guzmán	Facultad de Química, UNAM

**Nota: Se recuerda a los miembros del jurado que el plazo máximo para revisión de la tesis es de 30 días naturales a partir de la recepción de la misma**

Este oficio cancela y sustituye al 342 de fecha 18 de abril de 2007.

Sin otro particular de momento, aprovecho la ocasión para enviarle un cordial saludo.

"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"

Cd. Universitaria, D.F. a 22 de mayo de 2007.

**A t e n t a m e n t e.**

**DR. GUILLERMO DELGADO LAMAS**

Coordinador del Programa

c.c.p. Integrantes del Jurado  
Interesado  
Expediente  
Sección Escolar de la Coordinación de Posgrados, Facultad de Química

# *Agradecimientos*

*A la Dra. Ana María Martínez Vázquez por la dirección de este trabajo.*

*Al Dr. J. V. Ortiz por su asesoría en los cálculos del propagador del electrón.*

*A CONACYT por la beca otorgada durante la realización de este trabajo. No. de Becario 173097.*

*Al Instituto de Investigaciones en Materiales (UNAM) sede de este trabajo.*

*Al Posgrado en Ciencias Químicas por su apoyo económico durante la estancia realizada en la Universidad Estatal de Kansas (Kansas State University).*

*A la Dirección General de Apoyo al Personal Académico (DGAPA)*



---

## Índice general

---

<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
1.1. Reactividad de $\text{Al}_3\text{O}_3^-$ con agua, metanol y amoniaco . . . .	3
1.2. $\text{Al}_5\text{O}_y^-$ ( $y=3-5$ ): Estructuras y espectros fotoelectrónicos. . .	8
<b>2. Metodología</b>	<b>9</b>
<b>3. <math>\text{Al}_3\text{O}_3^- + \text{Nu}</math></b>	<b>11</b>
3.1. $\text{Al}_3\text{O}_3^- + \text{H}_2\text{O}$ . . . . .	12
3.1.1. Cálculos P3: $\text{Al}_3\text{O}_3^- + \text{H}_2\text{O}$ . . . . .	16
3.2. $\text{Al}_3\text{O}_3^- + \text{CH}_3\text{OH}$ . . . . .	19
3.2.1. Cálculos P3: $\text{Al}_3\text{O}_3^- + \text{CH}_3\text{OH}$ . . . . .	22
3.3. $\text{Al}_3\text{O}_3^- + \text{NH}_3$ . . . . .	23
3.3.1. Cálculos P3: $\text{Al}_3\text{O}_3^- + \text{NH}_3$ . . . . .	25
3.4. Conclusiones . . . . .	27
<b>4. <math>\text{Al}_3\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})^-</math> hidruros</b>	<b>29</b>
4.1. Estructuras . . . . .	29
4.2. Energías verticales de desprendimiento electrónico y orbitales de Dyson . . . . .	31
4.3. Participación de los hidruros en el espectro fotoelectrónico . .	33
4.4. Conclusiones . . . . .	36

<b>5.</b>	<b><math>\text{Al}_3\text{O}_3^- + 2 \text{Nu}</math></b>	<b>37</b>
5.1.	$\text{Al}_3\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})^- + \text{H}_2\text{O}$ . . . . .	37
5.2.	$\text{Al}_3\text{O}_3(\text{CH}_3\text{OH})^- + \text{CH}_3\text{OH}$ . . . . .	45
5.3.	$\text{Al}_3\text{O}_3\text{NH}_3^- + \text{NH}_3$ . . . . .	48
5.4.	Conclusiones . . . . .	50
<b>6.</b>	<b><math>\text{Al}_5\text{O}_y^-</math></b>	<b>51</b>
6.1.	$\text{Al}_5\text{O}_3^-$ . . . . .	51
6.2.	$\text{Al}_5\text{O}_4^-$ . . . . .	53
6.3.	$\text{Al}_5\text{O}_5^-$ . . . . .	55
6.4.	Conclusiones . . . . .	57
	<b>Apéndices</b>	<b>58</b>
<b>A.</b>	<b>Teoría de Funcionales de la Densidad</b>	<b>58</b>
A.1.	Fundamentos . . . . .	58
A.1.1.	Primer Teorema de Hohenberg-Kohn . . . . .	58
A.1.2.	Segundo Teorema de Hohenberg-Kohn . . . . .	60
A.2.	Esquema de Kohn y Sham . . . . .	61
A.3.	Aproximaciones del funcional $E_{xc}$ . . . . .	62
A.3.1.	Aproximación de la Densidad Local(LDA) . . . . .	63
A.3.2.	Aproximación mediante Gradientes Generalizados(GGA) . . . . .	64
A.3.3.	Funcionales Híbridos . . . . .	64
<b>B.</b>	<b>Teoría del propagador del electrón</b>	<b>66</b>
B.1.	Funciones de Green . . . . .	66
B.2.	El propagador del Electrón . . . . .	67
B.3.	Residuos y Polos del Propagador del Electrón . . . . .	69
B.4.	Teoría de Superoperadores . . . . .	71
B.5.	Aproximaciones . . . . .	73
<b>C.</b>	<b>Orbitales de Dyson</b>	<b>75</b>
	<b>Referencias</b>	<b>118</b>
	<b>Trabajos Publicados</b>	<b>122</b>

# CAPÍTULO 1

---

## Introducción

---

Desde las últimas dos décadas del siglo XX, el estudio teórico y experimental de la reactividad de cúmulos ha recibido gran importancia. Un cúmulo es un agregado de un número contable de partículas, que en nuestro caso pueden ser átomos o moléculas, idénticas o diferentes.<sup>1</sup> Contable quiere decir que están formados por un número entre 2 y  $10^n$  partículas, donde el máximo valor de  $n$  es 7. Esta definición arbitraria nos permite englobar a una serie de compuestos que en general, presentan propiedades físicas y químicas muy particulares. Los cúmulos pueden estudiarse en fase gas, en un haz molecular, adsorbidos en una superficie o atrapados en una matriz inerte.

Los cúmulos se consideran un puente entre el nivel molecular y los sólidos, aunque se podrían pensar como un nuevo tipo de material debido a que generalmente presentan propiedades químicas y físicas distintas a las del sólido y a las de la molécula o el átomo del cual provienen.

La química teórica, mediante cálculos de estructura electrónica, ha podido participar en el estudio de los cúmulos debido al tamaño de los sistemas y a que muchos experimentos se llevan a cabo en fase gaseosa, lo que facilita el análisis teórico al no tener que tomar en cuenta el efecto del disolvente. El estudio experimental actual de los cúmulos, en la mayoría de los casos,



debe ser acompañado por un estudio teórico que permita interpretar lo que se observa en el experimento. Por ejemplo, en los experimentos realizados por Parnis *et al.*<sup>2</sup> sobre la reactividad de cúmulos neutros de niobio( $Nb_n$ ) frente a eteno, en un reactor de flujo rápido en fase gas, los cálculos teóricos en el marco de la teoría de funcionales de la densidad demostraron que el carácter exergónico de las reacciones para la formación de  $Nb_nC_2$  iba en aumento de acuerdo al tamaño de los cúmulos (de  $Nb_2$  a  $Nb_6$ ), lo cual sustentó la hipótesis de que la distribución de grado de deshidrogenación de los productos observados se debía principalmente a factores termodinámicos. Como éste, hay muchos otros ejemplos que muestran la interpretación de los resultados experimentales a través de cálculos sustentados en la mecánica cuántica. Sobre todo los experimentos que se llevan a cabo en fase gaseosa, necesitan de la interpretación a través de la mecánica cuántica para poder concluir sobre la importancia de la estructura en la reactividad química de los sistemas.

El trabajo que aquí presentamos se relaciona con varios estudios experimentales<sup>3-5</sup> que requieren de la teoría para comprender lo observado, y que se enfocan a la caracterización espectroscópica (espectros fotoelectrónicos) y al estudio de la reactividad de cúmulos de óxidos de aluminio.

Esta tesis abordará los problemas específicos de cúmulos de óxido de aluminio, que se describen a continuación:

- Estudio de la reactividad de  $Al_3O_3^-$  con agua, metanol y amoníaco.
- Análisis de la estructura de  $Al_5O_y^-$  ( $y=3-5$ ) y asignación de los espectros fotoelectrónicos correspondientes.

## 1.1. Reactividad de $\text{Al}_3\text{O}_3^-$ con agua, metanol y amoniaco

Con el fin de estudiar los procesos de oxidación en el aluminio se comenzaron a sintetizar cúmulos que contenían estos dos elementos. En particular, el  $\text{Al}_3\text{O}_3^-$  se estudió exhaustivamente con experimentos en fase gas (espectros fotoelectrónicos\*),<sup>7,8</sup> que acompañados con cálculos de funcionales de la densidad y cálculos del propagador del electrón<sup>9</sup> permitieron predecir la existencia de los isómeros, conocidos como “libro” y “papalote”, que se muestran en la Figura 1.1.

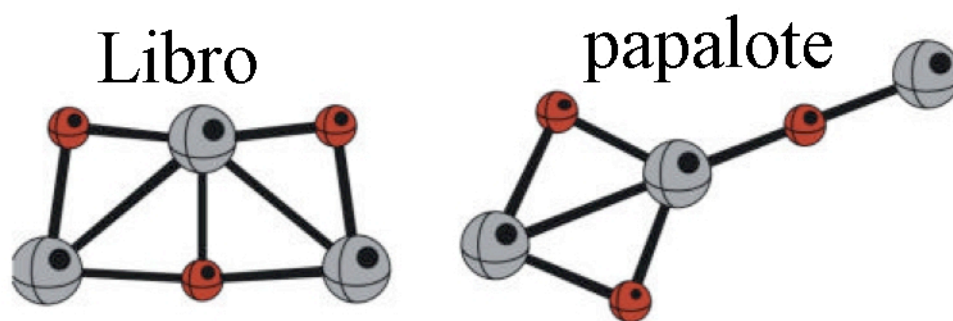


Figura 1.1: Isómeros  $\text{Al}_3\text{O}_3^-$ .

\*La espectroscopía fotoelectrónica<sup>6</sup> esta basada en la medición de la energía de los electrones emitidos por una molécula (neutra o cargada) en la presencia de una radiación monocromática. La energía cinética de estos electrones esta dada por

$$T_e = h\nu - (I_n + T_n + E_{vib} + E_{rot}) \quad (1.1)$$

en donde  $h\nu$  es la energía del fotón incidido,  $I_n$  es el potencial adiabático de ionización para el orbital molecular  $n$ ,  $T_n$  es la energía traslacional impartida a la molécula resultante,  $E_{vib}$  y  $E_{rot}$  son las energías vibracionales y rotacionales respectivamente de la molécula resultante. El término  $T_n$  se puede omitir ya que después del proceso, por conservación del momento, se requiere que prácticamente toda la energía traslacional se imparta al electrón. La energía rotacional se puede despreciar ya que es muy pequeña (unas cuantas milésimas de eV). En los experimentos que se describen en este trabajo las moléculas inicialmente son aniones que han sido seleccionados mediante un espectrómetro de masas de tiempo de vuelo antes de ser irradiadas. El tipo de espectroscopía fotoelectrónica utilizada es ultravioleta (UPS).

En la Figura 1.2.a se muestra el espectro fotoelectrónico experimental para el  $\text{Al}_3\text{O}_3^-$ . Los valores máximos de las bandas indicadas con las letras X', X y A se refieren a las energías verticales de desprendimiento electrónico del cúmulo de  $\text{Al}_3\text{O}_3^-$ .

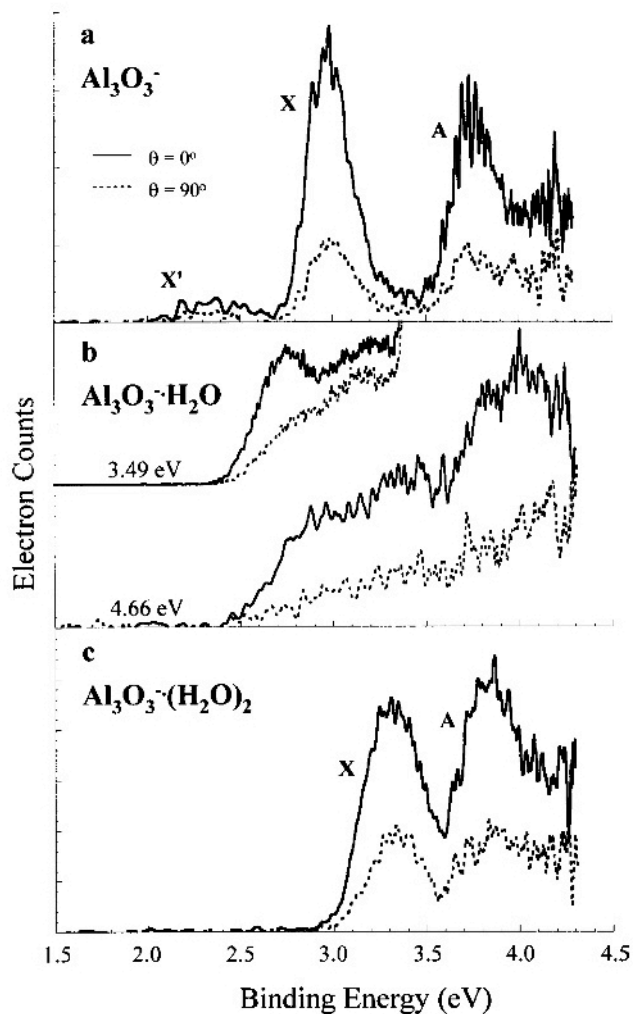


Figura 1.2: Espectro fotoelectrónico 4.66 eV de a)  $\text{Al}_3\text{O}_3^-$  b)  $\text{Al}_3\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})^-$  y c)  $\text{Al}_3\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})_2^-$  obtenido con la polarización del láser paralela (línea sólida) y perpendicular (línea punteada) a la dirección de detección de los electrones. Reutilizada con permiso de F. Ahu Akin, Journal of Chemical Physics, 118, 5841 (2003). Copyright 2003, American Institute of Physics.

Como se observa en la figura se obtienen varios valores, que están relacionados con la energía de desprendimiento electrónico de electrones situados en orbitales diferentes, o bien se refieren a la energía de desprendimiento electrónico de distintos isómeros casi isoenergéticos que pudieran estar presentes. Del espectro fotoelectrónico experimental no se obtiene más información. El estudio teórico<sup>9</sup> antes mencionado, permitió asignar los valores máximos del espectro a dos isómeros que en efecto, tienen una estabilidad similar.

Una vez que se caracterizó el sistema, se hicieron experimentos sobre su reactividad. Akin y Jarrold<sup>3</sup> estudiaron la reactividad del cúmulo de  $\text{Al}_3\text{O}_3^-$  frente a metanol y agua. Los cúmulos  $\text{Al}_x\text{O}_y^-$  se generaron mediante la ablación láser de una barra de aluminio, resultando un plasma que posteriormente entró en contacto con un gas acarreador (He) que contiene entre 1 y 2 % de  $\text{O}_2$ . Para los estudios de reactividad, al gas acarreador se le añadió el nucleófilo de interés (agua o metanol). Los productos de estas reacciones se caracterizaron por espectroscopía de masas y espectroscopía fotoelectrónica de aniones.

Los resultados encontrados en esta serie de experimentos, utilizando un espectrómetro de masas de tiempo de vuelo, indican que el  $\text{Al}_3\text{O}_3^-$  sólo puede adicionar hasta dos moléculas del nucleófilo, ya sea agua o metanol. El espectro fotoelectrónico de  $\text{Al}_3\text{O}_4\text{H}_2^-$  ( $\text{Al}_3\text{O}_3^- + \text{H}_2\text{O}$ ) se presenta en la Figura 1.2.b. Como se observa, el espectro de  $\text{Al}_3\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})^-$  muestra solamente una banda ancha, a diferencia del espectro de  $\text{Al}_3\text{O}_3^-$  en donde se pueden observar tres señales bien diferenciadas (X', X y A). Estas señales ya habían sido previamente asignadas<sup>7,9</sup> a los dos isómeros de  $\text{Al}_3\text{O}_3^-$ : las señales X y A al isómero libro y la señal X' al isómero papalote. Las señales X y A corresponden a electrones que se encuentran en los dos orbitales moleculares más externos del isómero en forma de libro del  $\text{Al}_3\text{O}_3^-$ . La señal X corresponde a un electrón ubicado en el orbital molecular más externo, que principalmente está formado por orbitales 3s de los aluminios laterales con distinta fase. La señal A corresponde a un electrón ubicado en el segundo orbital molecular más externo, que principalmente está formado por orbitales 3s de los aluminios laterales con la misma fase. Esto es sobre  $\text{Al}_3\text{O}_3^-$ . El espectro de  $\text{Al}_3\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})^-$  no tiene bandas asignadas, ya que la naturaleza del espectro no permite la asignación al ser una banda ancha sin ningún patrón.

Para el caso de  $\text{Al}_3\text{O}_5\text{H}_4^-$  ( $\text{Al}_3\text{O}_3^- + 2\text{H}_2\text{O}$ ), la adición del segundo nucleófilo, se observan dos señales bien diferenciadas: X y A. Esto significa que de alguna manera se “recupera” la forma original del espectro de  $\text{Al}_3\text{O}_3^-$  cuando se agrega la segunda molécula de agua. La presencia de estas dos señales, al igual que en el caso del espectro de  $\text{Al}_3\text{O}_3^-$ , llevó a proponer a Akin y Jarrold<sup>3</sup> que el isómero responsable de estas señales debería poseer una estructura semejante al isómero “libro” del  $\text{Al}_3\text{O}_3^-$ . Es decir, sugirió que la estructura de  $\text{Al}_3\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})_2^-$  tuviera una distribución similar de los Al laterales que el  $\text{Al}_3\text{O}_3^-$  libro. A esto Akin y Jarrold<sup>10</sup> le llamaron una “recuperación o restauración” de simetría, ya que al añadir disociativamente una molécula de agua al  $\text{Al}_3\text{O}_3^-$  libro, la equivalencia de los aluminios laterales se perdía y esta equivalencia presuntamente se volvía a recuperar al añadir la segunda molécula de agua. Las estructuras propuestas inicialmente, mediante cálculos de funcionales de la densidad, para explicar estas observaciones por Akin *et al.*<sup>10</sup> y por Tenorio *et al.*<sup>11</sup> corresponden a la adsorción disociativa del agua. Esta asignación principalmente se basó en la estabilidad relativa de los isómeros encontrados durante la exploración de la superficie de energía potencial. En los casos de las reacciones con metanol<sup>3</sup> los espectros fotoelectrónicos son similares a los espectros obtenidos en la reacción con agua. Esto es, con una molécula de metanol enlazado a  $\text{Al}_3\text{O}_3^-$  se pierde la estructura del espectro, pero con la adición de la segunda molécula se recupera.

Con estos antecedentes, las preguntas que nos proponemos contestar acerca de este sistema, para obtener un panorama más completo de su reactividad son:

- ¿cuál es la barrera de isomerización entre los dos isómeros de  $\text{Al}_3\text{O}_3^-$ ?
- ¿es diferente la reactividad de cada isómero (papalote y libro)?
- ¿cuáles son las especies que contribuyen al espectro fotoelectrónico de  $\text{Al}_3\text{O}_3^-(\text{Nu})$ ?
- ¿qué tan grandes son las energías de activación para la adsorción disociativa del agua?
- ¿cómo afecta la adición de una molécula de agua la barrera de isomerización entre las estructuras del  $\text{Al}_3\text{O}_3^-$  (libro y papalote)?
- ¿cómo difieren las reacciones del metanol con respecto a las reacciones con agua?
- ¿es posible la participación de los isómeros hidruros de  $\text{Al}_3\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})_n^-$ ?
- ¿qué diferencias en la reactividad presentará el sistema ante un nucleófilo?

con distinto átomo donador, como por ejemplo el nitrógeno?

La respuesta a esta última pregunta motivó el estudio experimental<sup>12</sup> de la reactividad de  $\text{Al}_3\text{O}_3^-$  frente  $\text{NH}_3$ , encontrando que el espectro fotoelectrónico de  $\text{Al}_3\text{O}_3\text{NH}_3^-$  es semejante al espectro de  $\text{Al}_3\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})^-$  y  $\text{Al}_3\text{O}_3(\text{CH}_3\text{OH})^-$ . En este experimento no se pudieron observar productos correspondientes a la interacción de  $\text{Al}_3\text{O}_3^-$  con dos moléculas de amoníaco, lo cual generó la búsqueda de una posible explicación a esta observación, que también presentamos en este estudio. Por último se tratará de proponer una explicación al hecho de que los espectros fotoelectrónicos de  $\text{Al}_3\text{O}_3^-$ ,  $\text{Al}_3\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})_2^-$  y  $\text{Al}_3\text{O}_3(\text{CH}_3\text{OH})_2^-$  presenten una forma similar entre ellos pero diferente a los de  $\text{Al}_3\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})^-$  y  $\text{Al}_3\text{O}_3(\text{CH}_3\text{OH})^-$ . Las respuestas a estas preguntas se desarrollarán en los capítulos III y V.

## 1.2. $\text{Al}_5\text{O}_y^-$ ( $y=3-5$ ): Estructuras y espectros fotoelectrónicos.

La Figura 1.3 muestra el espectro fotoelectrónico obtenido por Meloni *et al.*<sup>4</sup> para los cúmulos de  $\text{Al}_5\text{O}_y^-$  ( $y=3-5$ ).

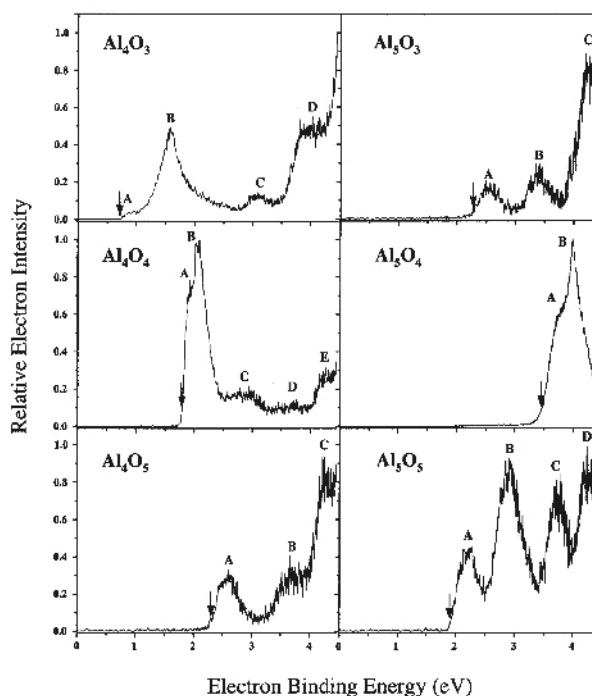


Figura 1.3: Espectro fotoelectrónico de  $\text{Al}_4\text{O}_y^-$  y  $\text{Al}_5\text{O}_y^-$  ( $y=3-5$ ) a 266 nm. El ángulo de polarización del láser fue  $0^\circ$ . Meloni *et al.* Phys. Chem. Chem. Phys. 5, 4073(2003)-Reproducida con permiso de PCCP Owner Societies

Como se puede ver en la Figura 1.3, los espectros para los cúmulos de  $\text{Al}_5\text{O}_y^-$  ( $y=3-5$ ) presentan varias señales. Meloni *et al.*<sup>4</sup> sugirieron que, en los casos de  $\text{Al}_5\text{O}_3^-$  y  $\text{Al}_5\text{O}_5^-$ , estas señales podrían provenir de distintos isómeros estructurales. Este trabajo pretende establecer la estructura del isómero o los isómeros responsables de las señales observadas en el espectro de la Figura 1.3 para así realizar la asignación del mismo. Los resultados asociados a este estudio se presentarán en el Capítulo VI.

## CAPÍTULO 2

---

### Metodología

---

Todos los cálculos realizados en este trabajo se obtuvieron con el conjunto de programas Gaussian 03.<sup>13</sup> Para la obtención de todos los isómeros se realizaron optimizaciones totales de geometría sin restricciones de simetría en la aproximación B3LYP/6-311+G(2*d*,*p*)<sup>14-21</sup> [ver Apéndice A]. Todas las moléculas en este trabajo presentan multiplicidad de espín uno. De acuerdo con los resultados anteriores<sup>9, 11, 22-25</sup> esta aproximación es adecuada para el tratamiento de estos sistemas. El método empleado en este trabajo para localizar los estados de transición fue el método STQN (Synchronous Transit-Guided Quasi-Newton) implementado por H. Bernhard Schlegel y colaboradores.<sup>26, 27</sup> Este método emplea la aproximación QST (Quadratic synchronous transit)<sup>28</sup> para acercarse a la región cuadrática del estado de transición y después utiliza un método quasi-newton o seguimiento de eigenvector para finalizar la optimización. La optimización se lleva a cabo en coordenadas internas redundantes. Los mínimos y los estados de transición encontrados se verificaron realizando un análisis de frecuencias. Las geometrías B3LYP/6-311+G(2*d*,*p*) obtenidas (excepto en el caso de los hidruros\*, ver Capítulo IV) se utilizaron posteriormente en los cálculos de propagador del

---

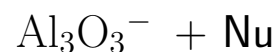
\*En el caso de los hidruros se llevó a cabo una reoptimización de las geometrías B3LYP/6-311+G(2*d*,*p*) a nivel MP2/6-311+G(2*d*,*p*) para verificar los datos obtenidos. Estas geometrías reoptimizadas fueron ocupadas posteriormente en los cálculos de propagadores.



electrón<sup>29,30</sup> de las energías de desprendimiento electrónico (VEDEs: Vertical Electron Detachment Energies) en la aproximación P3 [Ref. 31, Ver Apéndice B] y el conjunto base 6-311+G(2*df,p*), excepto para los cúmulos que contenían metanol para los cuales se omitieron el conjunto de funciones f y en algunos casos un conjunto de funciones d. Esta reducción en la base obedeció a limitaciones de computo. Para el caso de los cúmulos de  $\text{Al}_5\text{O}_y^-$  también se realizaron cálculos de propagador del electrón en la aproximación OVGF/6-311+G(2*df,p*).

El programa de visualización empleado durante el transcurso de este trabajo fue Molekel.<sup>32</sup> Las figuras de las moléculas se hicieron con Ball & Stick.<sup>33</sup> Las figuras de los orbitales de Dyson [ Ver Apéndice B] se generaron con Molden.<sup>34</sup>

## CAPÍTULO 3



En este capítulo abordaremos la reacción de  $\text{Al}_3\text{O}_3^-$  con un solo nucleófilo, donde el nucleófilo puede ser  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$  y  $\text{NH}_3$ . Los resultados<sup>35</sup> se publicaron en *J. Chem. Phys.* **122**, 214309 (2005). El estudio con  $\text{NH}_3$  fue propuesto para comparar la reactividad del  $\text{Al}_3\text{O}_3^-$  frente a un nucleófilo que tuviera un átomo donador distinto al oxígeno. Los experimentos de agua y metanol fueron realizados por Akin y Jarrold.<sup>3</sup> De forma muy general, el experimento consiste en incidir un láser sobre una barra de aluminio generando un plasma, el cual se pone en contacto con un gas acarreador que contiene  $\text{O}_2$  para generar los cúmulos de óxidos de aluminio. Posteriormente estos cúmulos interaccionan con un segundo gas acarreador sembrado con el nucleófilo. De acuerdo al arreglo experimental, podemos considerar que las reacciones entre los cúmulos de  $\text{Al}_3\text{O}_3^-$  y los nucleófilos se realizan a temperatura ambiente (300K) en fase gaseosa. Los productos de reacción entre los nucleófilos y el  $\text{Al}_3\text{O}_3^-$  fueron caracterizados por espectroscopía de masas de tiempo de vuelo (TOFMS) y espectroscopía fotoelectrónica. Los espectros fotoelectrónicos de  $\text{Al}_3\text{O}_3^-$  y  $\text{Al}_3\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})^-$  se muestran en la Figura 1.2. Los espectros fotoelectrónicos de  $\text{Al}_3\text{O}_3(\text{CH}_3\text{OH})^-$  y  $\text{Al}_3\text{O}_3\text{NH}_3^-$  presentan la misma forma que el espectro de  $\text{Al}_3\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})^-$ .

### 3.1. $\text{Al}_3\text{O}_3^- + \text{H}_2\text{O}$

Para poder iniciar el análisis de la reactividad del  $\text{Al}_3\text{O}_3^-$  frente  $\text{H}_2\text{O}$  es necesario recordar que existen dos isómeros<sup>7-9</sup> estables del  $\text{Al}_3\text{O}_3^-$ . En la Figura 3.1 se muestran estos dos isómeros (papalote y libro), su estabilidad relativa, y el estado de transición entre ellos.

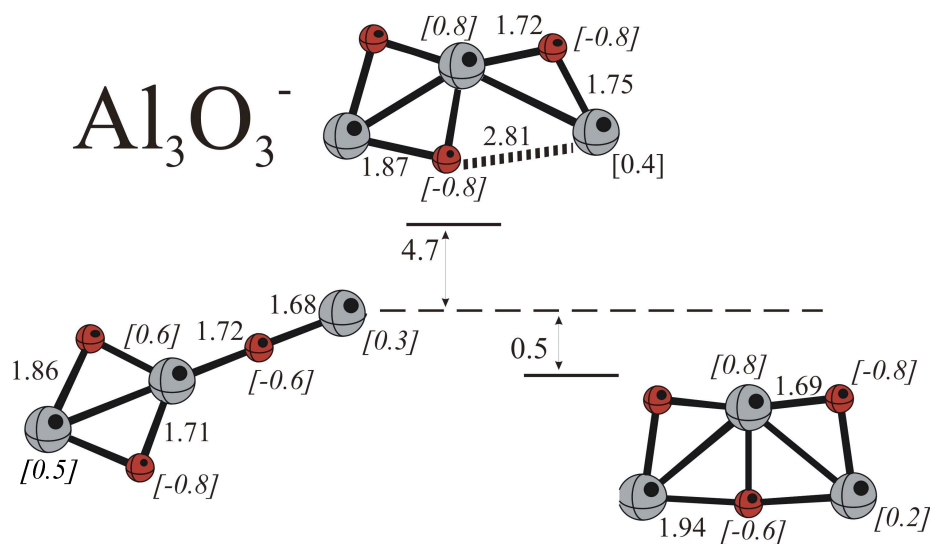


Figura 3.1: Estructuras optimizadas B3LYP/6-311+G(2d,p) del  $\text{Al}_3\text{O}_3^-$ : isómeros papalote, libro y el estado de transición entre ellos. Las energías relativas están en kcal/mol y las cargas atómicas de Mulliken se presentan en corchetes. Distancias de enlace en Å.

Como se puede observar en la figura, los isómeros libro y papalote prácticamente son isoenergéticos. Además presentan una barrera de isomerización pequeña (4.7 kcal/mol), lo cual concuerda con la interconversión libro-papalote propuesta y corroborada experimentalmente.<sup>7,8</sup> Debido a que los dos isómeros están presentes y contribuyen al espectro fotoelectrónico de  $\text{Al}_3\text{O}_3^-$ , la reactividad de ambos deberá ser estudiada.

En nuestro análisis de reactividad consideraremos que el primer producto de reacción entre  $\text{Al}_3\text{O}_3^-$  y  $\text{H}_2\text{O}$  es el que se obtiene de la adsorción molecu-

lar\* (productos cinéticos), que posteriormente se disocian para formar lo que llamaremos productos de adsorción disociativa (en los cuales, un hidrógeno de la molécula de agua se disocia).

En la Figura 3.1 se puede observar que el lugar más propicio en donde el isómero “libro” del  $\text{Al}_3\text{O}_3^-$  podría sufrir un ataque nucleofílico es en el Al central, ya que al estar enlazado a tres oxígenos se tiene una mayor carga parcial positiva sobre este átomo. Esto se corrobora con las cargas de Mulliken. Las interacciones que se probaron incluyen ataques nucleofílicos sobre todos los aluminios e interacciones electrostáticas tipo puente de hidrógeno sobre todos los oxígenos. Después de optimizar varias estructuras, partiendo de distintas interacciones entre el  $\text{Al}_3\text{O}_3^-$  libro y el agua, el producto de adsorción molecular más estable se muestra en la Figura 3.2.a. En la misma figura se observa el producto de la adsorción disociativa del  $\text{Al}_3\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})^-$ , y el estado de transición entre los dos.

La energía de formación de  $\text{Al}_3\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})^-$  cuando la molécula se une molecularmente es de -12.4 kcal/mol (no se incluye en la figura). En la Figura 3.2.a se observa que el producto de la adsorción disociativa es 35.9 kcal/mol más estable que el de la adsorción molecular. La barrera energética para la reacción de transferencia de protón es pequeña, 0.6 kcal/mol, y puede ser fácilmente librada<sup>†</sup> para producir el producto de adsorción disociativa. A partir de esta información podemos establecer que el producto principal de la reacción entre el  $\text{Al}_3\text{O}_3^-$  libro y  $\text{H}_2\text{O}$  es el producto de adsorción disociativa de la Figura 3.2.a.

Para el caso del  $\text{Al}_3\text{O}_3^-$  papalote, la Figura 3.1 muestra que el lugar más propicio en donde el isómero papalote del  $\text{Al}_3\text{O}_3^-$  podría sufrir un ataque nucleofílico es de nueva cuenta en el Al central (enlazado a tres átomos de oxígeno). Después de optimizar varias estructuras, partiendo de distintas interacciones entre el  $\text{Al}_3\text{O}_3^-$  papalote y el agua, se encontró el producto de adsorción molecular más estable que se muestra en la Figura 3.2.b. La energía de formación de este producto es de -12.2 kcal/mol (no se incluye en la figura), lo cual indica que la reactividad del  $\text{Al}_3\text{O}_3^-$  libro y el  $\text{Al}_3\text{O}_3^-$  papalote para

---

\*El término de adsorción molecular en este trabajo se emplea por analogía a las interacciones que se presentan en los procesos de adsorción molecular sobre superficies.

<sup>†</sup>Debemos recordar que, como la reacción se lleva a cabo en fase gas, la energía de formación del complejo de adsorción puede estar disponible para realizar transformaciones químicas. En este caso la energía de formación del complejo es 11.8 kcal/mol mayor que la energía de activación para la reacción de desprotonación.

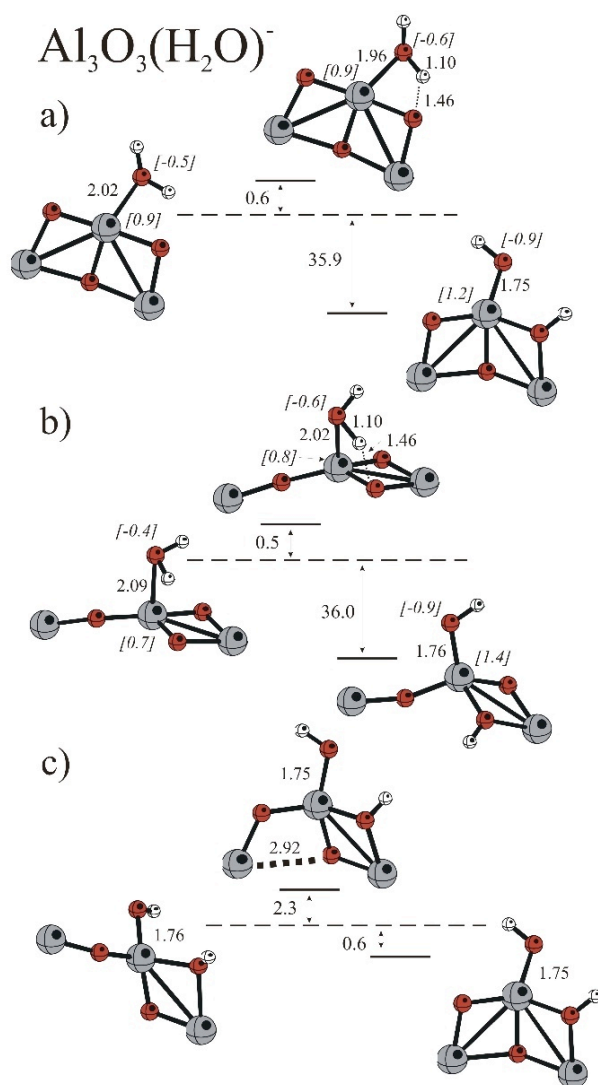


Figura 3.2: Estructuras optimizadas B3LYP/6-311+G(2d,p) de  $\text{Al}_3\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})^-$ : a) complejo libro- $\text{H}_2\text{O}$ , producto de adsorción disociativa y su estado de transición, b) complejo papalote- $\text{H}_2\text{O}$ , producto de adsorción disociativa y su estado de transición, c) productos de adsorción disociativa del libro y el papalote, y su estado de transición. Las energías relativas están en kcal/mol y las cargas atómicas de Mulliken se presentan en corchetes. Distancias de enlace en Å

la formación del complejo inicial es similar. En la figura también se muestra

el producto de adsorción disociativa, que es 36.0 kcal/mol más estable que el producto de adsorción molecular. La barrera de activación para la disociación de un enlace O-H del agua es de 0.5 kcal/mol. Al ser tan pequeña puede ser fácilmente librada para producir el producto de adsorción disociativa. De estos resultados podemos establecer que el producto principal de la reacción entre el  $\text{Al}_3\text{O}_3^-$  papalote y  $\text{H}_2\text{O}$  es el producto de adsorción disociativa de la Figura 3.2.b.

Los resultados anteriores indican que la reactividad del  $\text{Al}_3\text{O}_3^-$  libro y del  $\text{Al}_3\text{O}_3^-$  papalote es muy similar, por lo que los productos de adsorción disociativa de ambos podrían contribuir al espectro fotoelectrónico. La Figura 3.2.c muestra la energía relativa entre estos isómeros y la barrera de isomerización entre ellos. Los valores indican que estos isómeros prácticamente son isoenergéticos, y que se esperaría su interconversión ya que la barrera de activación entre ellos es pequeña (2.3 kcal/mol). Esta barrera es menor que la que presentan los isómeros libro y papalote del  $\text{Al}_3\text{O}_3^-$ . Con base en estos resultados, se espera la presencia de ambos isómeros en experimentos similares<sup>3</sup> que contengan al  $\text{Al}_3\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})^-$ .

Estos son los dos productos de adsorción disociativa que propusieron inicialmente Tenorio et. al.<sup>11</sup> y Akin et. al.<sup>10</sup> Sin embargo, se puede proponer un nuevo isómero proveniente del  $\text{Al}_3\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})^-$  papalote, que en lugar de cerrar al Al monocoordinado para producir el  $\text{Al}_3\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})^-$  libro, enlace al Al monocoordinado para formar un espirociclo, al cual llamaremos anillo doble (ver Fig. 3.3). Este isómero es sólo 0.5 kcal/mol menos estable que el  $\text{Al}_3\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})^-$  libro, por lo que energéticamente se esperaría su contribución al espectro fotoelectrónico.

En la Figura 3.3 se muestran las estructuras más estables para el producto de adsorción disociativa del agua sobre el cúmulo de  $\text{Al}_3\text{O}_3^-$ . Para la interpretación del espectro fotoelectrónico se considerarán estos isómeros y los que contienen a la molécula de  $\text{H}_2\text{O}$  molecularmente enlazada.

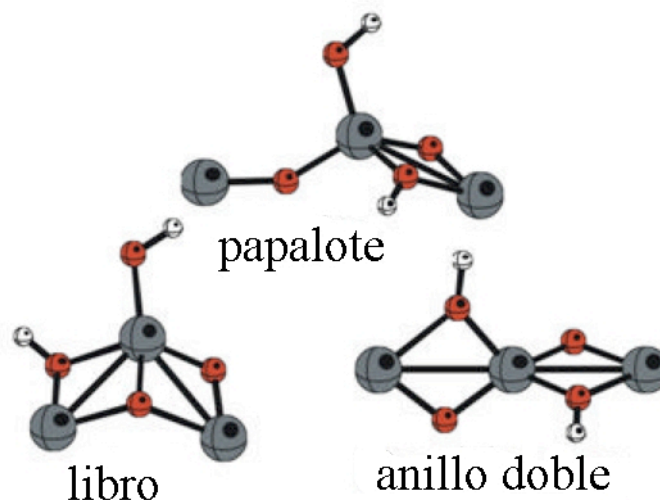


Figura 3.3: Productos de adsorción disociativa más estables de  $\text{Al}_3\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})^-$ .

### 3.1.1. Cálculos P3: $\text{Al}_3\text{O}_3^- + \text{H}_2\text{O}$

En la Tabla 3.1 se muestran los valores<sup>‡</sup> de los VEDEs<sup>§</sup> obtenidos en la aproximación P3 y la base 6-311+G(2df,p) para las especies que podrían contribuir al espectro fotoelectrónico de  $\text{Al}_3\text{O}_3^-$  y  $\text{H}_2\text{O}$ . Se presentan los valores para los isómeros de  $\text{Al}_3\text{O}_3^-$  en la misma aproximación y la información experimental existente. También se indica la descripción del orbital de Dyson correspondiente. Las Figuras de los orbitales de Dyson para el  $\text{Al}_3\text{O}_3^-$  libro, el  $\text{Al}_3\text{O}_3^-$  papalote y los productos de adsorción disociativa de  $\text{Al}_3\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})^-$  se muestran en el Apéndice C, figuras C.1 a C.5.

Los distintos valores muestran las energías de desprendimiento de electrones que provienen de diferentes orbitales. Por ejemplo, para el  $\text{Al}_3\text{O}_3^-$  libro, los valores de 2.95 y 2.85 corresponden a un electrón situado en un orbital de simetría  $B_2$ , que tiene la característica de ser  $\sigma^*$ , que consiste principalmente en funciones 3s de los Al laterales con distinta fase. Son dos valores

<sup>‡</sup>Los valores en negritas dentro de las tablas se emplearán, a lo largo de este trabajo, para resaltar las contribuciones relevantes a los espectros fotoelectrónicos en cada uno de los casos.

<sup>§</sup>La energía vertical de desprendimiento electrónico es la energía necesaria para remover un electrón de un orbital molecular, sin que la molécula sufra un arreglo estructural debido a la pérdida de dicho electrón. Este electrón puede provenir del orbital ocupado de mayor energía (HOMO) o de otro orbital interior.

Tabla 3.1:  $\text{Al}_3\text{O}_3^-$  y  $\text{Al}_3\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})^-$  : Energías verticales (eV) de desprendimiento electrónico (VEDEs).

Anión	Orbital de Dyson	KT	P3	Exp. <sup>3,7</sup>
$\text{Al}_3\text{O}_3^-$ libro	Al $\sigma^*$	2.95	2.85	2.96 X
	Al $\sigma$	3.57	3.49	3.7 A
$\text{Al}_3\text{O}_3^-$ papalote	Al ápice	2.10	2.02	2.25 X'
	O $\pi^*$	6.94	5.72	5.2
	O $\sigma^*$	7.20	5.73	5.2
	Al cola	6.02	6.05	
$\text{Al}_3\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})^-$ libro adsorción disociativa	Al $\sigma^*$	2.84	<b>2.72</b>	2.7-2.8
	Al $\sigma$	3.91	<b>3.80</b>	3.8-4.0
$\text{Al}_3\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})^-$ libro adsorción molecular	Al $\sigma^*$	2.72	2.60	
	Al $\sigma$	3.29	3.18	
$\text{Al}_3\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})^-$ papalote adsorción disociativa	Al ápice	3.04	<b>2.96</b>	
	Al cola	5.21	5.24	
	O $\pi^*$	7.56	6.22	
	O $\sigma^*$	8.22	6.67	
$\text{Al}_3\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})^-$ papalote adsorción molecular	Al ápice	2.14	2.04	
	O $\sigma^*$	7.12	5.61	
	O $\pi^*$	7.01	5.68	
	Al cola	5.73	5.76	
$\text{Al}_3\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})^-$ anillo doble adsorción disociativa	Al $\sigma^*$	3.41	<b>3.32</b>	
	Al $\sigma$	3.63	<b>3.59</b>	
<hr/>				
$\text{Al}_3\text{O}_3^-$ 32 orbitales ocupados				
$\text{Al}_3\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})^-$ 37 orbitales ocupados				

obtenidos mediante dos aproximaciones teóricas, el valor de 2.95 eV con el teorema de Koopmans (KT) y el valor de 2.85 eV con la aproximación P3, y se comparan con el valor experimental de 2.96 eV. Para el mismo sistema, los valores de 3.57 y 3.49 corresponden a un electrón situado en otro orbital, de simetría  $A_1$  y con característica de enlace  $\sigma$ . Estos valores nos indican la cantidad de energía que se requiere para desprender a ese electrón en particular, y se comparan con los valores experimentales. Cabe aclarar que en los experimentos de ionización no es posible seleccionar la energía con la cual se va a desprender el electrón. Por esta razón se pueden ionizar electrones



que no estén ubicados en el orbital más alto de energía. La aproximación P3 en principio es mejor que el teorema de Koopmans, ya que incluye efectos de correlación y relajación orbital, necesarios para una correcta descripción de los VEDEs por lo que en lo posterior utilizaremos los valores P3 para la discusión.

En la Tabla 3.1 se observa que para el  $\text{Al}_3\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})^-$ , los valores experimentales son 2.7-2.8 y 3.8-4.0 eV. Analizando los valores teóricos obtenidos para todos los isómeros en cuestión ( $\text{Al}_3\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})^-$  disociado o molecular, papalote o libro) observamos que los VEDEs correspondientes al producto de adsorción disociativa,  $\text{Al}_3\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})^-$  libro, concuerdan muy bien con el experimento. En el caso del  $\text{Al}_3\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})^-$  papalote y del  $\text{Al}_3\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})^-$  anillo doble, los VEDEs correspondientes se encuentran en la región entre 2.5 y 4.6 eV en donde el espectro fotoelectrónico de  $\text{Al}_3\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})^-$  presenta una señal continua (Ver Figura 1.2). De acuerdo a esto y a las energías relativas entre los isómeros de adsorción disociativa del  $\text{Al}_3\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})^-$  podemos establecer que los tres isómeros podrían estar contribuyendo en el espectro fotoelectrónico de  $\text{Al}_3\text{O}_3^- + \text{H}_2\text{O}$ . Una forma experimental de confirmar o descartar la presencia del  $\text{Al}_3\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})^-$  papalote es obtener el espectro fotoelectrónico de  $\text{Al}_3\text{O}_3^-$  y  $\text{H}_2\text{O}$  a una energía mayor, en donde se pudiera obtener información de la región comprendida entre 5 y 6 eV (lo que requeriría un láser de al menos esta energía) ya que, de acuerdo a los cálculos realizados sobre todos estos compuestos, el único que presenta VEDEs en esta región es el  $\text{Al}_3\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})^-$  papalote.

Con respecto a la posible contribución de los compuestos de adsorción molecular de  $\text{Al}_3\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})^-$  del libro y el papalote al espectro fotoelectrónico de  $\text{Al}_3\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})^-$ , los valores tan pequeños de las barreras de activación mostrados anteriormente para la formación de los productos de adsorción disociativa, hacen poco probable su contribución ya que la mayor parte de los productos de adsorción molecular desaparecerían para formar los respectivos productos de adsorción disociativa.

### 3.2. $\text{Al}_3\text{O}_3^- + \text{CH}_3\text{OH}$

El espectro fotoelectrónico de  $\text{Al}_3\text{O}_3^- + \text{CH}_3\text{OH}$  presenta la misma forma que el espectro fotoelectrónico obtenido para  $\text{Al}_3\text{O}_3^-$  y  $\text{H}_2\text{O}$  [Ref. 3, ver Figura 3.4]. De nuevo consideramos la presencia de los dos isómeros del  $\text{Al}_3\text{O}_3^-$  en el experimento.

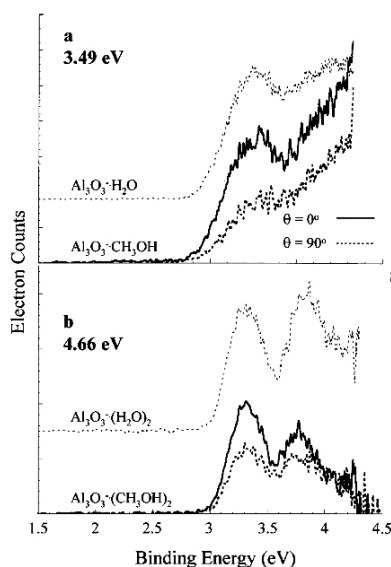


Figura 3.4: Espectro fotoelectrónico a 4.66 eV de (a)  $\text{Al}_3\text{O}_3^-(\text{CH}_3\text{OH})^-$  y (b)  $\text{Al}_3\text{O}_3^-(\text{CH}_3\text{OH})_2^-$  líneas sólidas. Los espectros de los análogos de agua también se muestran con líneas punteadas por encima de las líneas sólidas. Reutilizada con permiso de F. Ahu Akin, *Journal of Chemical Physics*, 118, 5841 (2003). Copyright 2003, American Institute of Physics.

Como ya se mencionó anteriormente, el lugar en donde el isómero libre del  $\text{Al}_3\text{O}_3^-$  podría sufrir un ataque nucleofílico es en el Al central. Después de optimizar varias estructuras, partiendo de distintas interacciones entre el  $\text{Al}_3\text{O}_3^-$  libre y metanol, el producto de adsorción más estable se muestra en la Figura 3.5.a. Este producto presenta gran semejanza al producto de adsorción molecular del  $\text{Al}_3\text{O}_3^-$  y el agua. La energía de formación es de -13.9 kcal/mol. Las interacciones que se probaron incluyen ataques nucleofílicos sobre todos los aluminios e interacciones electrostáticas tipo puente de hidrógeno sobre todos los oxígenos. Siguiendo la Figura 3.5.a se observa que la barrera de activación (1.4 kcal/mol) para la reacción de transferencia de protón puede

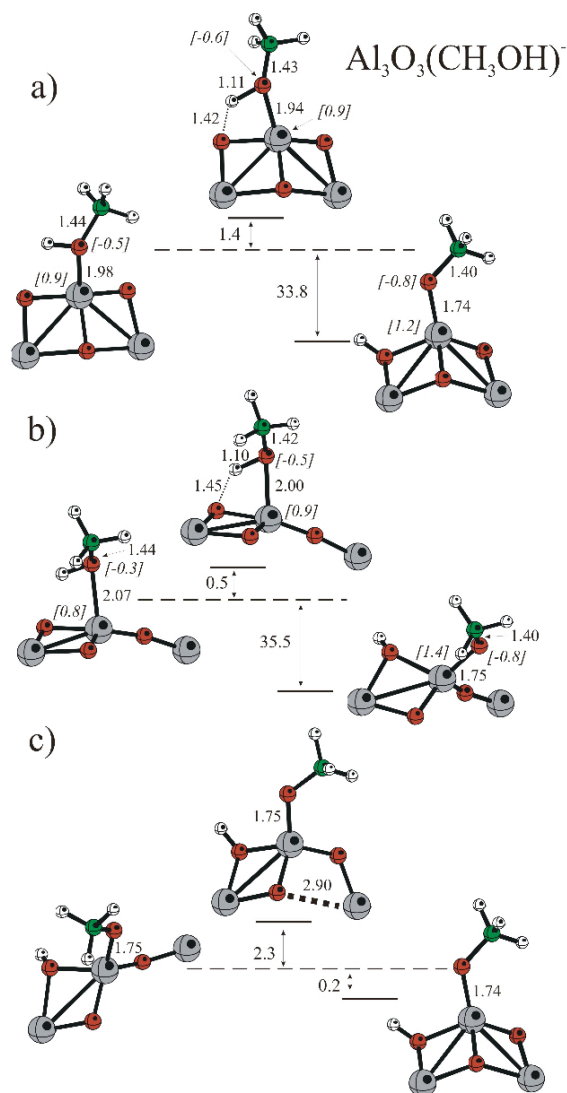


Figura 3.5: Estructuras optimizadas B3LYP/6-311+G(2d,p) de  $\text{Al}_3\text{O}_3(\text{CH}_3\text{OH})^-$ : a) complejo libro- $\text{CH}_3\text{OH}$ , producto de adsorción disociativa y el estado de transición entre ellos, b) complejo papalote- $\text{CH}_3\text{OH}$ , producto de adsorción disociativa y el estado de transición entre ellos, c) productos de adsorción disociativa del libro y el papalote, y el estado de transición entre ellos. Las energías relativas están en kcal/mol y las cargas atómicas de Mulliken se presentan en corchetes. Distancias de enlace en Å

ser fácilmente librada para producir el producto de adsorción disociativa, el cual es 33.8 kcal/mol más estable que el complejo de adsorción inicial. A partir de esta información podemos establecer que el producto principal de la reacción entre el  $\text{Al}_3\text{O}_3^-$  libro y  $\text{CH}_3\text{OH}$  es el producto de adsorción disociativa de la Figura 3.5.a. La semejanza entre los valores, tanto de la barrera la activación para la transferencia de protón como de la estabilidad relativa entre los isómeros, en el caso del agua y del metanol, sugieren que la química de estas dos reacciones básicamente depende sólo del átomo donador, y que la influencia del grupo químico unido al oxígeno es pequeña.

Recordemos que el lugar en donde el isómero papalote del  $\text{Al}_3\text{O}_3^-$  podría sufrir un ataque nucleofílico es el Al central(tricoordinado). Después de optimizar varias estructuras, partiendo de distintas interacciones entre el  $\text{Al}_3\text{O}_3^-$  papalote y metanol, el producto de adsorción más estable se muestra en la Figura 3.5.b. Nuevamente este producto se asemeja mucho a su correspondiente con agua. La energía de formación de este producto es de -12.4 kcal/mol, lo cual indica que la reactividad del  $\text{Al}_3\text{O}_3^-$  libro y el  $\text{Al}_3\text{O}_3^-$  papalote para la formación del complejo inicial es similar. Podemos observar que la barrera energética para la reacción de transferencia de protón es muy pequeña (0.5 kcal/mol) y por lo tanto puede ser fácilmente librada para producir el producto de adsorción disociativa, el cual es 35.5 kcal/mol más estable que el producto de adsorción molecular. De estos resultados podemos establecer que el producto principal de la reacción entre el  $\text{Al}_3\text{O}_3^-$  papalote y el  $\text{CH}_3\text{OH}$  es el producto de adsorción disociativa de la Fig. 3.5.b.

Los resultados anteriores indican que la reactividad del  $\text{Al}_3\text{O}_3^-$  libro y del  $\text{Al}_3\text{O}_3^-$  papalote es similar frente al metanol por lo que los productos de adsorción disociativa de ambos podrían contribuir al espectro fotoelectrónico, repitiéndose la misma situación que con  $\text{Al}_3\text{O}_3^-$  y  $\text{H}_2\text{O}$ . La Figura 3.5.c muestra la energía relativa entre estos isómeros y la barrera de isomerización entre ellos. Los valores indican que estos isómeros prácticamente son isoenergéticos y que se esperaría su interconversión, dado que la barrera de isomerización es muy pequeña (2.3 kcal/mol).

Como en el caso de  $\text{Al}_3\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})^-$ , se puede proponer un tercer isómero que podría contribuir al espectro fotoelectrónico de  $\text{Al}_3\text{O}_3(\text{CH}_3\text{OH})^-$  (Ver Figura 3.6). Este isómero es 0.6 kcal/mol más estable que el  $\text{Al}_3\text{O}_3(\text{CH}_3\text{OH})^-$  libro, por lo que energéticamente se esperaría su contribución al espectro

fotoelectrónico.

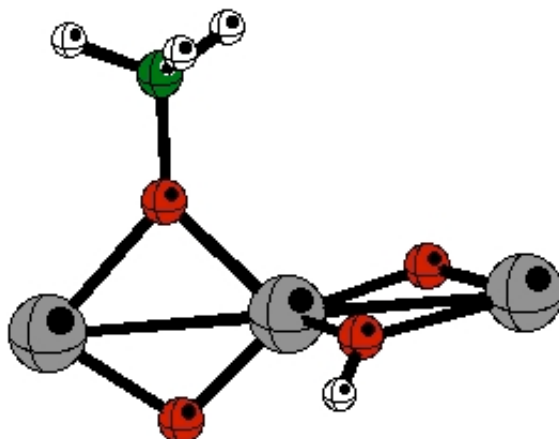


Figura 3.6: Isómero anillo doble de  $\text{Al}_3\text{O}_3(\text{CH}_3\text{OH})^-$ .

### 3.2.1. Cálculos P3: $\text{Al}_3\text{O}_3^- + \text{CH}_3\text{OH}$

En la Tabla 3.2 se muestran los valores de los VEDEs obtenidos en la aproximación P3 y la base 6-311+G(2*d*,*p*) para las especies que podrían contribuir al espectro fotoelectrónico de  $\text{Al}_3\text{O}_3^-$  con  $\text{CH}_3\text{OH}$ . También se incluyen las descripciones de los orbitales de Dyson y la información experimental existente. Las Figuras de los orbitales de Dyson para los productos de adsorción disociativa de  $\text{Al}_3\text{O}_3(\text{CH}_3\text{OH})^-$  se muestran en el Apéndice C, figuras C.6 a C.8.

Como se puede observar en la Tabla 3.2, el VEDE más pequeño correspondiente al producto de adsorción disociativa (2.70 eV),  $\text{Al}_3\text{O}_3(\text{CH}_3\text{OH})^-$  libre, concuerda muy bien con el experimento (2.75 eV). En el caso del  $\text{Al}_3\text{O}_3(\text{CH}_3\text{OH})^-$  papalote y del  $\text{Al}_3\text{O}_3(\text{CH}_3\text{OH})^-$  anillo doble, los VEDEs correspondientes se encuentran en la región entre 2.5 y 4.6 eV en donde el espectro fotoelectrónico experimental<sup>3</sup> de  $\text{Al}_3\text{O}_3(\text{CH}_3\text{OH})^-$  presenta una señal continua, al igual que el espectro de  $\text{Al}_3\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})^-$ . De acuerdo a esto y a las energías relativas entre los isómeros de adsorción disociativa del  $\text{Al}_3\text{O}_3(\text{CH}_3\text{OH})^-$ , podemos establecer que los tres isómeros podrían estar contribuyendo en el espectro fotoelectrónico de  $\text{Al}_3\text{O}_3^- + \text{CH}_3\text{OH}$ .

Con respecto a la posible contribución de los compuestos de adsorción molecular de  $\text{Al}_3\text{O}_3(\text{CH}_3\text{OH})^-$  del libro y el papalote al espectro fotoelec-

Tabla 3.2:  $\text{Al}_3\text{O}_3(\text{CH}_3\text{OH})^-$ : Energías verticales(eV) de desprendimiento electrónico(VEDEs).

Anión	Orbital de Dyson	KT	P3	Exp.
$\text{Al}_3\text{O}_3(\text{CH}_3\text{OH})^-$ libro	Al $\sigma^*$	2.88	<b>2.70</b>	2.75 <sup>3</sup>
adsorción disociativa	Al $\sigma$	3.95	3.77	
$\text{Al}_3\text{O}_3(\text{CH}_3\text{OH})^-$ libro	Al $\sigma^*$	2.52	2.32	
adsorción molecular	Al $\sigma$	3.06	2.87	
$\text{Al}_3\text{O}_3(\text{CH}_3\text{OH})^-$ papalote	Al ápice	3.09	<b>2.94</b>	2.75 <sup>3</sup>
adsorción disociativa	Al cola	5.26	5.22	
	O $\pi^*$	7.51	6.00	
	O $\sigma^*$	7.63	6.17	
$\text{Al}_3\text{O}_3(\text{CH}_3\text{OH})^-$ papalote	Al ápice	2.07	1.90	
adsorción molecular	O $\sigma^*$	7.05	5.44	
	O $\pi^*$	6.87	5.41	
	Al cola	5.67	5.64	
$\text{Al}_3\text{O}_3(\text{CH}_3\text{OH})^-$ anillo doble	Al $\sigma^*$	3.44	<b>3.28</b>	
adsorción disociativa	Al $\sigma$	3.65	<b>3.53</b>	
$\text{Al}_3\text{O}_3(\text{CH}_3\text{OH})^-$ 41 orbitales ocupados				

trónico de  $\text{Al}_3\text{O}_3(\text{CH}_3\text{OH})^-$ , los valores tan pequeños de las barreras de activación mostrados anteriormente para la formación de los productos de adsorción disociativa, hacen poco probable su contribución ya que la mayor parte de los productos de adsorción molecular desaparecerían para formar los respectivos productos de adsorción disociativa.

### 3.3. $\text{Al}_3\text{O}_3^- + \text{NH}_3$

El espectro fotoelectrónico de  $\text{Al}_3\text{O}_3^- + \text{NH}_3$  de nueva cuenta presenta la misma forma que el espectro fotoelectrónico obtenido para  $\text{Al}_3\text{O}_3^-$  y  $\text{H}_2\text{O}$  [Ref. 3, ver Fig. 1.2]. Para el análisis de reactividad consideramos la presencia de los dos isómeros del  $\text{Al}_3\text{O}_3^-$  en el experimento.

Como ya establecimos, el lugar más propicio en donde el isómero libro del  $\text{Al}_3\text{O}_3^-$  podría sufrir un ataque nucleofílico es en el Al central. Después de optimizar varias estructuras, partiendo de distintas interacciones entre el  $\text{Al}_3\text{O}_3^-$  libro y amoníaco, el producto de adsorción más estable se muestra en la Fig. 3.7.a.

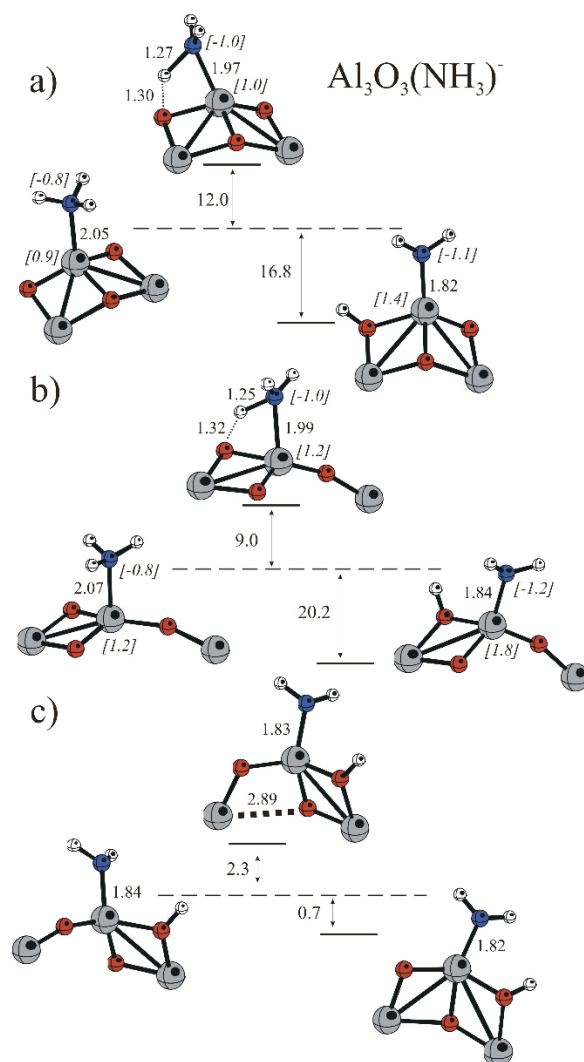


Figura 3.7: Estructuras optimizadas B3LYP/6-311+G(2d,p) de  $\text{Al}_3\text{O}_3\text{NH}_3^-$ : a) complejo libro- $\text{NH}_3$ , producto de adsorción disociativa y el estado de transición entre ellos, b) complejo papalote- $\text{NH}_3$ , producto de adsorción disociativa y el estado de transición entre ellos, c) productos de adsorción disociativa del libro y el papalote, y el estado de transición entre ellos. Las energías relativas están en kcal/mol y las cargas atómicas de Mulliken se presentan en corchetes. Distancias de enlace en Å

La energía de formación de este producto es de  $-15.7$  kcal/mol (no se muestra en la figura). Las interacciones que se probaron incluyen ataques nucleofílicos sobre todos los aluminios e interacciones electrostáticas tipo puente de hidrógeno sobre todos los oxígenos. En la Figura 3.7.a se observa que la barrera energética para la reacción de transferencia de protón es mucho más grande (tiene un valor de  $12$  kcal/mol) que en el caso de  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{CH}_3\text{OH}$  ( $<1.4$  kcal/mol). Esta diferencia se podría atribuir a la menor acidez de los protones del amoníaco. Cabe mencionar que esta barrera no es despreciable, ya que es un valor cercano a la energía de formación del complejo de adsorción inicial, por lo que la síntesis de los productos de adsorción disociativa podría controlarse modificando las condiciones experimentales, por ejemplo la temperatura. El producto de adsorción disociativa correspondiente es sólo  $16.8$  kcal/mol más estable que el producto de adsorción inicial.

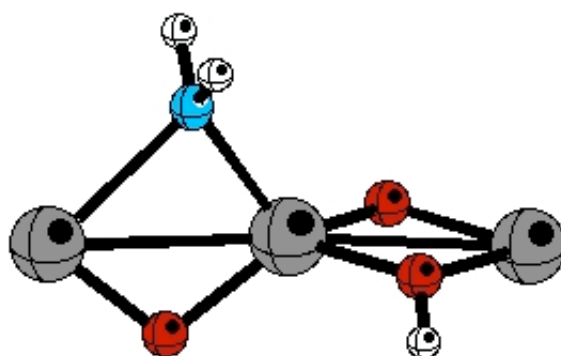
El producto de adsorción más estable para el  $\text{Al}_3\text{O}_3^-$  papalote y el  $\text{NH}_3$  se muestra en la Figura 3.7.b. La energía de formación de este producto es de  $-12.1$  kcal/mol. Al igual que en el caso del  $\text{Al}_3\text{O}_3^-$  libro y  $\text{NH}_3$ , la barrera energética para la reacción de transferencia de protón es mucho más grande (tiene un valor de  $9$  kcal/mol) que en el caso de  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{CH}_3\text{OH}$  ( $<1.4$  kcal/mol). El producto de adsorción disociativa correspondiente es  $20.2$  kcal/mol más estable que el complejo de adsorción inicial.

La Figura 3.7.c muestra la energía relativa entre los productos de adsorción disociativa y la barrera de isomerización entre ellos. Los valores indican que estos isómeros prácticamente son isoenergéticos y que se esperaría su interconversión. Como en el caso de  $\text{Al}_3\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})^-$ , se puede proponer un tercer isómero que podría contribuir al espectro fotoelectrónico de  $\text{Al}_3\text{O}_3\text{NH}_3^-$  (Ver Figura 3.8). Este isómero es tan sólo  $1.7$  kcal/mol menos estable que el  $\text{Al}_3\text{O}_3\text{NH}_3^-$  libro, por lo que energéticamente se esperaría su contribución al espectro fotoelectrónico.

### 3.3.1. Cálculos P3: $\text{Al}_3\text{O}_3^- + \text{NH}_3$

En la Tabla 3.3 se muestran los valores de los VEDEs obtenidos en la aproximación P3 y la base  $6\text{-}311\text{+G}(2df,p)$  para las especies que podrían contribuir al espectro fotoelectrónico de  $\text{Al}_3\text{O}_3^-$  con  $\text{NH}_3$ . También se incluye las descripciones de los orbitales de Dyson y la información experimental existente. Las Figuras de los orbitales de Dyson para los productos de adsorción disociativa de  $\text{Al}_3\text{O}_3\text{NH}_3^-$  se muestran en el Apéndice C, figuras C.9 a C.11.



Figura 3.8: Isómero anillo doble de  $\text{Al}_3\text{O}_3(\text{CH}_3\text{OH})^-$ .Tabla 3.3:  $\text{Al}_3\text{O}_3\text{NH}_3^-$ : Energías verticales(eV) de desprendimiento electrónico(VEDEs).

Anión	Orbital de Dyson	KT	P3	Exp. <sup>12</sup>
$\text{Al}_3\text{O}_3\text{NH}_3^-$ libro	Al $\sigma^*$	2.73	<b>2.60</b>	2.75
adsorción disociativa	Al $\sigma$	3.83	3.71	
$\text{Al}_3\text{O}_3\text{NH}_3^-$ papalote	Al $\sigma^*$	2.40	2.26	
adsorción molecular	Al $\sigma$	2.95	2.82	
$\text{Al}_3\text{O}_3\text{NH}_3^-$ papalote	Al ápice	2.93	<b>2.84</b>	2.75
adsorción disociativa	Al cola	5.16	5.16	
	$\text{NH}_2$ $\pi$	6.35	5.30	
$\text{Al}_3\text{O}_3\text{NH}_3^-$ papalote	Al ápice	1.67	1.54	
adsorción molecular	O $\sigma^*$	6.57	5.04	
	O $\pi^*$	6.41	5.08	
	Al cola	5.56	5.57	
$\text{Al}_3\text{O}_3\text{NH}_3^-$ anillo doble	Al $\sigma^*$	3.24	<b>3.12</b>	
adsorción disociativa	Al $\sigma$	3.57	<b>3.50</b>	

$\text{Al}_3\text{O}_3\text{NH}_3^-$  37 orbitales ocupados

Como se puede observar en la Tabla 3.3, el VEDE experimental queda entre los VEDEs más pequeños correspondientes a los productos de adsorción disociativa libro y papalote de  $\text{Al}_3\text{O}_3\text{NH}_3^-$ . De nuevo se presenta el caso en que los isómeros libro, papalote y anillo doble de  $\text{Al}_3\text{O}_3\text{NH}_3^-$  presentan VEDEs en la región entre 2.35 y 3.49 eV en donde el espectro fotoelectrónico experimental de  $\text{Al}_3\text{O}_3\text{NH}_3^-$  presenta una señal continua. De acuerdo a

esto y a las energías relativas entre los isómeros de adsorción disociativa del  $\text{Al}_3\text{O}_3\text{NH}_3^-$ , podemos establecer que los tres isómeros podrían estar contribuyendo en el espectro fotoelectrónico de  $\text{Al}_3\text{O}_3^- + \text{NH}_3$ .

En esta ocasión, los productos de adsorción molecular no pueden ser descartados, ya que las energías de transferencia de protón son mucho más grandes que en los casos de metanol y agua, lo cual podría causar una mayor relación entre la concentración de los productos de adsorción molecular de  $\text{Al}_3\text{O}_3\text{NH}_3^-$  y la concentración de los productos de adsorción disociativa de  $\text{Al}_3\text{O}_3\text{NH}_3^-$ , por lo que se podría presentar la contribución de los productos de adsorción molecular al espectro. Analizando los VEDES del isómero papalote de adsorción molecular de  $\text{Al}_3\text{O}_3\text{NH}_3^-$ , podemos ver que presenta un VEDE en 1.54 eV en la aproximación P3. En el espectro experimental no reportan una señal en esa energía, por lo que podemos descartar que esté presente en el experimento. Recordemos que el isómero papalote de adsorción molecular de  $\text{Al}_3\text{O}_3\text{NH}_3^-$  era el que presentaba la energía de activación más pequeña para producir los productos de adsorción disociativa. Esto podría explicar que no se encuentre una señal en el experimento que corresponda al  $\text{Al}_3\text{O}_3\text{NH}_3^-$  papalote molecular. El isómero libro de adsorción molecular de  $\text{Al}_3\text{O}_3\text{NH}_3^-$  presenta un VEDE en 2.26 eV. No podemos descartar este isómero ya que de acuerdo con la incertidumbre asociada a la aproximación P3, que es aproximadamente de 0.2 eV, este valor se encontraría dentro de la región entre 2.35 y 3.49 eV en donde el espectro fotoelectrónico experimental<sup>12</sup> de  $\text{Al}_3\text{O}_3\text{NH}_3^-$  presenta una señal continua.

### 3.4. Conclusiones

De acuerdo a la información presentada en este capítulo podemos establecer lo siguiente:

- La barrera de isomerización entre los isómeros libro y papalote del  $\text{Al}_3\text{O}_3^-$  es pequeña (4.7 kcal/mol). Esto concuerda con la interconversión libro-papalote observada experimentalmente.
- La reactividad de los dos isómeros de  $\text{Al}_3\text{O}_3^-$  (libro y papalote) es similar frente a cada nucleófilo.
- La barrera de isomerización entre los isómeros libro y papalote del cúmulo de  $\text{Al}_3\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})^-$ , es menor que la barrera de isomerización entre los isómeros libro y papalote del  $\text{Al}_3\text{O}_3^-$ .
- Las reacciones de los cúmulos de  $\text{Al}_3\text{O}_3^-$  con agua y metanol son muy parecidas, lo que nos lleva a la conclusión de que la influencia del grupo

químico unido al OH, en estos casos, es muy pequeña.

- En los casos de las reacciones con  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{CH}_3\text{OH}$ , se puede establecer que al menos tres productos de adsorción disociativa pueden estar contribuyendo al espectro fotoelectrónico de acuerdo a parámetros energéticos. Las barreras energéticas para la formación de estos productos a partir de los complejos de adsorción molecular son pequeñas.
- En el caso de la reacción con amoníaco también se puede establecer que al menos tres productos de adsorción disociativa pueden estar contribuyendo al espectro fotoelectrónico de acuerdo a parámetros energéticos, pero en este caso las barreras energéticas para la formación de estos productos son aproximadamente 10 kcal/mol mayores que en el caso de los nucleófilos con oxígeno, lo cual podría ocasionar que en el espectro se presenten contribuciones del isómero libre de adsorción molecular de  $\text{Al}_3\text{O}_3\text{NH}_3^-$ .

## CAPÍTULO 4

---

### $\text{Al}_3\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})^-$ hidruros

---

Durante el transcurso de nuestro trabajo, Das y Raghavachari<sup>36</sup> sugirieron la necesidad de una reinterpretación de la asignación del espectro fotoelectrónico de  $\text{Al}_3\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})^-$  basados en que encontraron cúmulos de  $\text{Al}_3\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})^-$  mucho más estables que los productos de adsorción disociativa (Figura. 3.3). Estos nuevos cúmulos contenían al parecer enlaces hidruro (Al-H). Debido a esto realizamos una búsqueda más extensa, en esta ocasión considerando los cúmulos con uno o dos enlaces Al-H. A continuación presentaremos las estructuras encontradas en este estudio, los valores de los VE-DEs calculados para las mismas y por último discutiremos la relevancia de la participación de los hidruros en el espectro fotoelectrónico de  $\text{Al}_3\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})^-$  a partir de  $\text{Al}_3\text{O}_3^-$  y  $\text{H}_2\text{O}$ .

### 4.1. Estructuras

En la Figura 4.1 se muestran las energías relativas para los isómeros de  $\text{Al}_3\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})^-$ , incluyendo aquellos que presentan enlaces Al-H y los productos de adsorción disociativa (Figura 3.3) de la reacción entre  $\text{Al}_3\text{O}_3^-$  y una molécula de agua.

Primero se llevó acabo la optimización a nivel B3LYP/6-311+G(2*d*,*p*). Posteriormente, al contener estos cúmulos enlaces distintos a los que contenían las moléculas con las cuales se había validado el uso de esta aproxi-

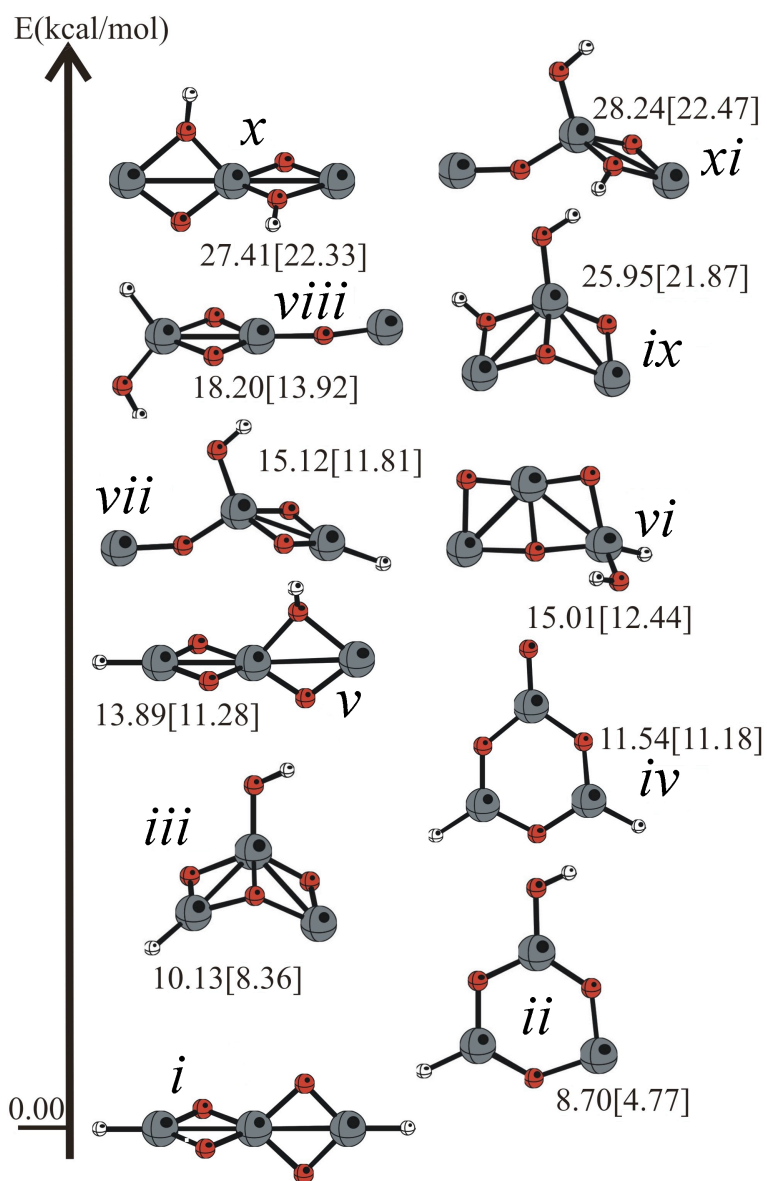


Figura 4.1: Energías relativas MP2/6-311+G(2d,p) y B3LYP/6-311+G(2d,p) para los cúmulos de  $\text{Al}_3\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})^-$ . Los valores B3LYP están entre corchetes

mación,<sup>14-21</sup> se realizó una reoptimización a nivel MP2/6-311+G(2d,p) para corroborar los resultados. Las diferencias de energías y las estructuras a ni-

vel B3LYP/6-311+G(2*d*,*p*) concuerdan aceptablemente con las diferencias de energías y las estructuras obtenidas a nivel MP2/6-311+G(2*d*,*p*). Básicamente se mantiene el mismo orden de estabilidad y la mayor diferencia en las distancias de enlace entre ambos métodos es 0.015 Å. En todos los casos, los isómeros que contienen ligantes hidruro son más estables que los que contienen solamente enlaces OH. El isómero más estable (*i*) es un dihidruro con simetría  $C_{2v}$ . Esta estructura tiene el mismo esqueleto(Al-O) que el tercer isómero más estable de  $\text{Al}_3\text{O}_4^-$ .<sup>22</sup> El segundo isómero más estable(*ii*) es una estructura plana con simetría  $C_s$ . Los isómeros *iii* y *vi* se asemejan a la estructura de libro del  $\text{Al}_3\text{O}_3^-$ , mientras que las estructuras *vii* y *viii* están relacionadas con la estructura del papalote. Las estructuras *ix*, *x* y *xi* son las mismas que se reportan en la Figura 3.3. Las distancias de enlace Al-H a nivel B3LYP se encuentran entre 1.58-1.61 Å. La distancia de enlace Al-H para  $\text{AlH}_3$  en la misma aproximación es 1.58 Å.

## 4.2. Energías verticales de desprendimiento electrónico y orbitales de Dyson

En las Tablas 4.1 y 4.2 se presentan las energías verticales de desprendimiento electrónico calculadas en la aproximación de propagador del electrón P3 para todas las estructuras. También se muestra la descripción de los orbitales de Dyson. Las Figuras de los orbitales de Dyson para estos isómeros de  $\text{Al}_3\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})^-$  se muestran en el Apéndice C, figuras C.12 a C.22.

Las geometrías utilizadas para estos cálculos son las optimizadas a nivel MP2/6-311+G(2*d*,*p*). Los valores de fuerzas de polo se encuentran entre 0.88 y la unidad por lo que esta aproximación suele ser válida. Los efectos de correlación y los efectos de relajación orbital se cancelan aproximadamente en algunos casos, pero en otros la diferencia entre los valores obtenidos mediante P3 y los obtenidos mediante el teorema de Koopmans excede 1 eV. El orden de los estados finales que predice P3 difiere a los resultados de Koopmans para las estructuras *iv* y *viii*. Excepto para los isómeros *i*, *iv* y *viii*, todos los primeros VEDEs corresponden a orbitales de Dyson que consisten principalmente en funciones 3s de Al, en los aluminios dicoordinados de las estructuras *ii*, *iii*, *v*,*vi* y *ix-xi* o en el Al monocoordinado para la estructura *vii*. Para los aniones que contienen dos ligantes hidruro (*i* y *iv*), no existen electrones de valencia localizados principalmente en los átomos de Al, por lo que los orbitales de Dyson se distribuyen principalmente sobre

Tabla 4.1: Energías Verticales de desprendimiento electrónico(eV) calculadas con el teorema de Koopmans(KT) y la aproximación P3 con el conjunto base 6-311+G(2df,p).

Isómero	Orbital de Dyson	KT	P3
<i>i</i>	O $\pi$	6.90	5.75
	O $\sigma$	7.38	6.03
	O $\sigma$	7.38	6.03
	O $\pi$	7.43	6.28
<i>ii</i>	d-Al $\sigma$	1.92	1.82
	O anillo $\sigma$	8.09	6.61
	O anillo $\pi$	8.23	6.90
<i>iii</i>	d-Al $\sigma$	2.80	2.71
	O $\pi$	7.66	6.34
	O $\sigma$	7.94	6.45
<i>iv</i>	O p    anillo	4.82	4.13
	O p $\pi$	4.69	4.15
	O p enlace	6.28	5.54
<i>v</i>	d-Al $\sigma$	3.16	3.09
	O anillo $\pi$	7.48	6.26
	O anillo $\sigma$	7.83	6.47
	O p	7.89	6.60

<sup>a</sup>d-Al=aluminio dicoordinado

Exp<sup>3</sup>  $\text{Al}_3\text{O}_3^- + \text{H}_2\text{O}$ : 2.7-2.8, 3.8-4.0 eV.

los centros O y H. En la ausencia de ligantes hidruros (estructuras *ix*, *x* y *xi*), cada anión presenta dos VEDEs que corresponden a orbitales de Dyson concentrados en los Al de baja coordinación. Los casos restantes tienen un ligante hidruro y exhiben un orbital de Dyson que esta localizado en el Al menos coordinado; sólo para el isómero *viii* este orbital no corresponde al VEDE más pequeño. Las correcciones P3 a los resultados de Koopmans son relativamente pequeñas cuando los orbitales de Dyson se localizan sobre los aluminios.

Tabla 4.2: Energías Verticales de desprendimiento electrónico(eV) calculadas con el teorema de Koopmans(KT) y la aproximación P3 con el conjunto base 6-311+G(2df,p). Continuación Tabla 4.1.

Isómero	Orbital de Dyson	KT	P3
<i>vi</i>	d-Al $\sigma$	3.33	3.28
	H $\sigma$	7.63	6.82
<i>vii</i>	Al $\sigma$ cola	4.80	4.83
	O anillo $\pi$	6.92	5.74
	O anillo $\sigma$	7.21	5.85
<i>viii</i>	O anillo $\pi$ , H	8.01	6.80
	O anillo $\pi$	6.89	5.70
	O anillo $\sigma$	7.13	5.75
	H $\sigma$	6.54	5.80
	Al $\sigma$ cola	6.02	6.07
<i>ix</i>	O anillo $\pi$	8.02	6.67
	Al $\sigma^*$	2.83	<b>2.71</b>
	Al $\sigma$	3.91	<b>3.80</b>
<i>x</i>	Al $\sigma^*$	3.42	<b>3.33</b>
	Al $\sigma$	3.64	<b>3.60</b>
<i>xi</i>	Al ápice	3.05	<b>2.97</b>
	Al cola	5.18	5.20
	O $\pi$	7.54	6.21
	O $\sigma$	8.19	6.65

<sup>a</sup>d-Al=aluminio dicoordinado

Exp<sup>3</sup>  $\text{Al}_3\text{O}_3^- + \text{H}_2\text{O}$ : 2.7-2.8, 3.8-4.0 eV.

### 4.3. Participación de los hidruros en el espectro fotoelectrónico

Los resultados de la Figura 4.1 muestran que los hidruros de  $\text{Al}_3\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})^-$  son más estables termodinámicamente que los productos de adsorción disociativa entre una molécula de agua y  $\text{Al}_3\text{O}_3^-$ . Si uno considera que los productos de adsorción disociativa (*ix-xi*) están favorecidos cinéticamente, se puede proponer que el isómero *i* se origina a partir de los isómeros *v* y *x*, a través de la migración de H. De la misma forma se puede considerar que el isómero *ii* proviene de la estructura *ix* en un proceso que involucraría la



transferencia de un hidrógeno del grupo hidroxilo lateral a un Al lateral y la formación del anillo de seis miembros. El tercer isómero más estable (*iii*) conserva la misma estructura del isómero *ix*, excepto por la migración del hidrógeno desde el O hacia el Al. La formación de los isómeros *iv* y *vi* a partir de estructuras que no contienen ligantes hidruros involucraría procesos mucho más complicados. La Tabla 4.3 presenta las barreras energéticas entre pares de isómeros de  $\text{Al}_3\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})^-$  que describen los procesos antes mencionados. El último valor de la tabla corresponde al proceso de isomerización entre las estructuras *iii* y *ii*. Como se puede observar en la Tabla 4.3, las barreras energéticas para la transferencia de hidrógeno son muy grandes, lo que implica que es muy poco probable que los hidruros de  $\text{Al}_3\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})^-$  se formen a través de estas rutas de reacción.

Tabla 4.3: Barreras energéticas a nivel B3LYP/6-311+G(2d,p) para los procesos de transferencia de hidrógeno y la isomerización entre las estructuras *ii* y *iii*. Valores en kcal/mol. La barreras calculadas con B3LYP son usualmente más pequeñas en comparación a las obtenidas con otros métodos donde hay un mejor tratamiento de la correlación electrónica.

Reactivo	Producto	Barrera de Energía
<i>v</i>	<i>i</i>	51.37
<i>x</i>	<i>v</i>	52.25
<i>ix</i>	<i>ii</i>	54.81
<i>ix</i>	<i>iii</i>	52.01
<i>xi</i>	<i>vii</i>	51.57
<i>iii</i>	<i>ii</i>	2.17

Una ruta alternativa para la formación de los hidruros que debemos analizar es la adición oxidativa del agua sobre los cúmulos de  $\text{Al}_3\text{O}_3^-$ , produciendo especies que contengan un grupo hidroxilo y un ligante hidruro. Los isómeros *vi* y *viii* se pueden considerar productos de este tipo de reacción, en donde una molécula de agua se aproxima a un Al con un par de electrones de valencia. Las rutas de reacción de este tipo son poco probables debido a la fuerte repulsión entre los pares de electrones libres del oxígeno y el par de electrones de valencia muy localizado en los aluminios no centrales de los cúmulos de  $\text{Al}_3\text{O}_3^-$ . El ataque del O del agua al Al central (positivo)

produciendo la formación de los productos de adsorción disociativa es más favorable electrostáticamente.

Los VEDEs de la Tabla 4.1 también proveen evidencia de la identidad de las especies que contribuyen al espectro fotoelectrónico de  $\text{Al}_3\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})^-$  a partir de  $\text{Al}_3\text{O}_3^-$  y  $\text{H}_2\text{O}$ . El segundo isómero más estable (*ii*) tiene un VEDE de 1.82 eV. Experimentalmente no se observa ninguna señal por debajo de 2.5 eV, por lo que podemos concluir que el isómero *ii* no contribuye al espectro. El cúmulo *iii* presenta un VEDE de 2.71 eV que se puede relacionar con la señal en 2.7-2.8 eV, pero este isómero también debe ser descartado debido a la pequeña barrera de isomerización entre él y el cúmulo *ii* previamente descartado.

En la Figura 4.2 se presentan los orbitales de Dyson para los isómeros *ii* y *iii*.

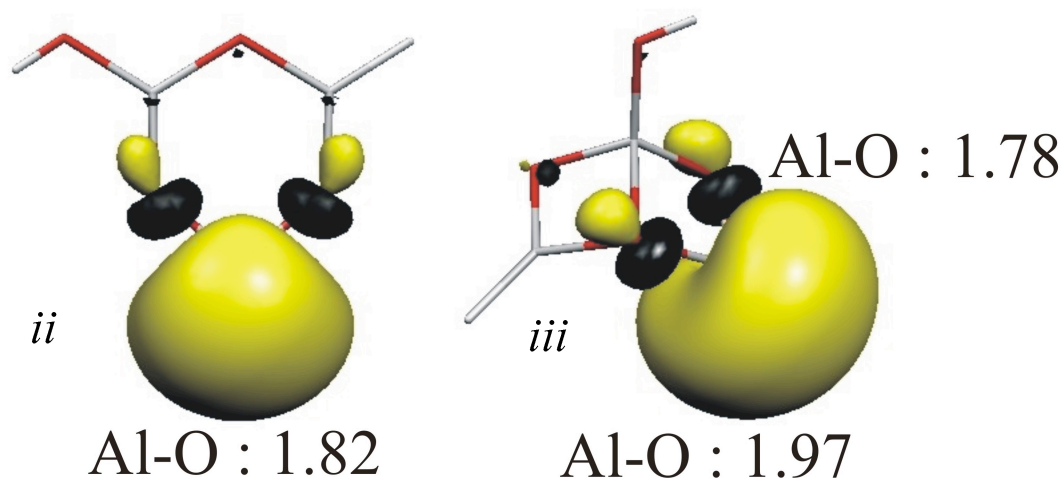


Figura 4.2: Orbitales de Dyson para el primer VEDE de los cúmulos *ii* y *iii*. Las distancias de enlace están en Å

Como se puede ver en la figura, estos orbitales presentan una contribución principal de funciones 3s de los aluminios dicoordinados. La diferencia de 0.9 eV en el primer VEDE entre los cúmulos *ii* y *iii* se debe al traslape entre los orbitales 2p de los oxígenos y el orbital 3s del Al (Ver Figura 4.2). Como se puede observar en la figura, estas interacciones son de antienlace lo que produce una desestabilización del orbital. En el caso del isómero *ii*, este

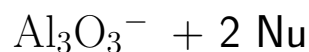
presenta dos interacciones de este tipo a una distancia relativamente corta (1.82 Å) lo que produce un mayor desestabilización del orbital en comparación del isómero *iii*, ya que el último tiene una a 1.78 Å pero la otra está a 1.97 Å.

Los isómeros (*iv-vii*) tienen primeros VEDEs que podrían estar contenidos en los distintos picos del espectro fotoelectrónico. Los resultados de los VEDEs por sí solos no nos permiten establecer si estos isómeros son relevantes o no en el espectro, ya que estos cúmulos se pudieron haber formado por alguna otra ruta que no consideramos. Las estructuras *i* y *viii* tienen primeros VEDEs que exceden la energía de los fotones usados en el experimento, por lo que estos isómeros podrían estar presentes pero no ser detectados. Lo que sí podemos establecer es que los isómeros *i* y *viii* no pueden ser los responsables de las señales observadas en el espectro.

## 4.4. Conclusiones

Como conclusión podemos establecer que debido a las pequeñas barreras asociadas a la formación de los productos de adsorción disociativa y a las grandes barreras energéticas asociadas a la migración de un H para la formación de los enlaces Al-H, los isómeros hidruros de  $\text{Al}_3\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})^-$  no contribuyen al espectro fotoelectrónico de  $\text{Al}_3\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})^-$  a partir de  $\text{Al}_3\text{O}_3^-$  y  $\text{H}_2\text{O}$ . Los cálculos presentados sugieren que las especies hidruro no se forman en este experimento. Métodos alternativos de síntesis, posiblemente partiendo de precursores que contengan enlaces Al-H podrían producir los isómeros más estables de la Figura 4.1.

## CAPÍTULO 5



En este capítulo consideraremos la adición de dos nucleófilos (Nu= H<sub>2</sub>O, CH<sub>3</sub>OH o NH<sub>3</sub>) sobre Al<sub>3</sub>O<sub>3</sub><sup>-</sup>. Los resultados<sup>37</sup> se publicaron en *J. Chem. Phys.* **126**, 024309 (2007). Recordemos que la motivación de este estudio es encontrar una explicación al parecido entre el espectro fotoelectrónico del Al<sub>3</sub>O<sub>3</sub><sup>-</sup> y el del Al<sub>3</sub>O<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub><sup>-</sup>. Ambos presentan dos señales bien diferenciadas, mientras que el espectro fotoelectrónico de Al<sub>3</sub>O<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sup>-</sup> presenta una sólo señal ancha (Ver Figura 1.2). Estas diferencias deben estar asociadas a cambios estructurales o electrónicos, como se verá más adelante en este capítulo.

### 5.1. Al<sub>3</sub>O<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sup>-</sup> + H<sub>2</sub>O

La Figura 5.1 muestra las estructuras más estables para los cúmulos con fórmula mínima Al<sub>3</sub>O<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub><sup>-</sup>.

El isómero más estable (A) presenta simetría C<sub>2</sub> con dos enlaces Al-H y dos grupos hidroxilo. El segundo isómero más estable (B) es 23.25 kcal/mol menos estable que el isómero A. Esta estructura presenta sólo un enlace Al-H. Durante la realización de este trabajo demostramos [Ref. 38, ver Capítulo IV] que las estructuras que contienen enlaces Al-H (A y B) no contribuyen al espectro fotoelectrónico de Al<sub>3</sub>O<sub>3</sub><sup>-</sup> más agua, debido a las altas barreras de energía de activación que involucran la ruptura del enlace O-H y la formación

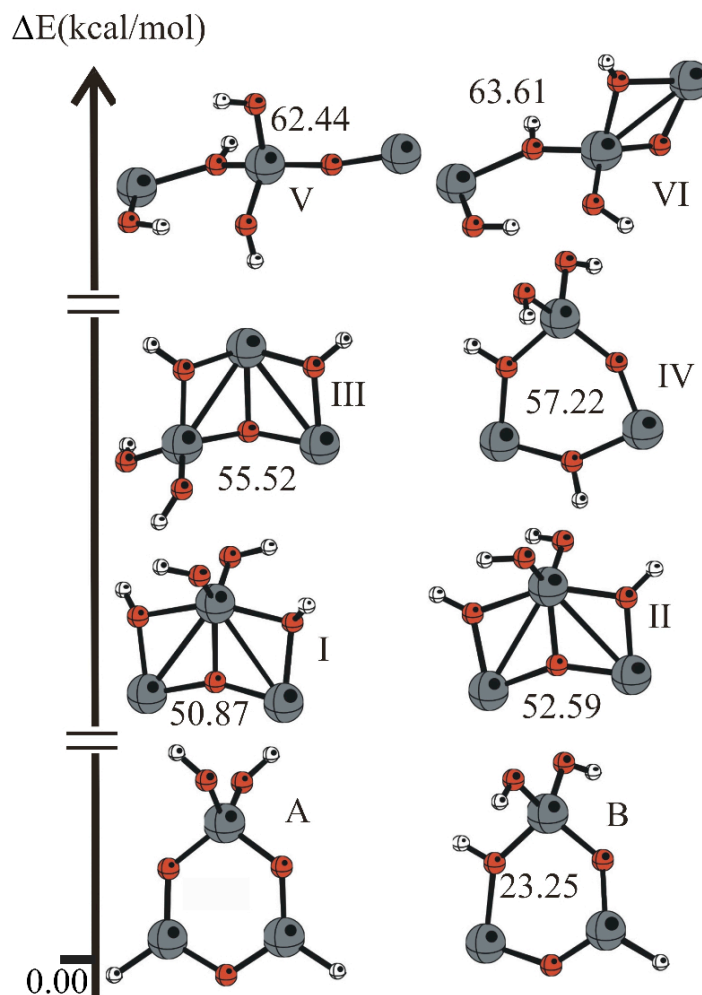
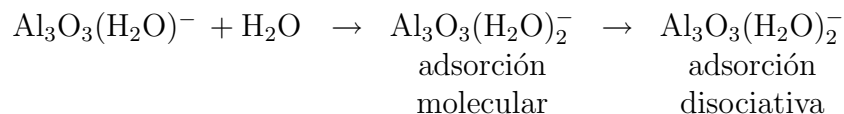


Figura 5.1: Energías relativas B3LYP/6-311+G(2d,p) para los cúmulos de  $\text{Al}_3\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})_2^-$ .

del enlace Al-H, así que sólo centraremos nuestra atención en los productos de adsorción molecular y de adsorción disociativa (estructuras de la I a la VI de la Figura 5.1) entre  $\text{Al}_3\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})^-$  y  $\text{H}_2\text{O}$ , considerando que el  $\text{Al}_3\text{O}_3^-$  reacciona con una molécula de agua y después con la otra. Los resultados del espectro de masas<sup>3</sup> soportan esta aproximación ya que al ir aumentando la presión parcial de  $\text{H}_2\text{O}$  se observa que la señal correspondiente a la especie

$\text{Al}_3\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})^-$  va disminuyendo mientras que la señal de  $\text{Al}_3\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})_2^-$  va aumentando. Los tres isómeros de  $\text{Al}_3\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})^-$  que podrían reaccionar con una segunda molécula de agua se reportaron en la Figura 3.3. El esquema de reacción que consideraremos en nuestro análisis se muestra a continuación,



es decir, consideraremos como primer producto de la reacción entre agua y  $\text{Al}_3\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})^-$  a los productos de adsorción molecular, que posteriormente generarán los productos de adsorción disociativa.

La Figura 5.2 presenta los posibles productos de adsorción molecular para el isómero  $\text{Al}_3\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})^-$  libro. Las energías relativas se calcularon con respecto al límite de disociación de  $\text{Al}_3\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})^-$  libro +  $\text{H}_2\text{O}$ , por lo que los valores de energías reportados en la Figura 5.2 corresponden a las energías de formación de los cúmulos a partir de  $\text{Al}_3\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})^-$  libro y  $\text{H}_2\text{O}$ .

Para estudiar la interacción entre  $\text{Al}_3\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})^-$  libro y  $\text{H}_2\text{O}$ , usamos dos tipos distintos de estructuras iniciales para la optimización: estructuras unidas por puentes de hidrógeno y estructuras con una interacción electrostática entre el par de electrones solitario del oxígeno de la molécula de agua y los átomos de Al en los cúmulos. El producto de adsorción molecular más estable (se reporta en la Figura 5.2 y en la Figura 5.3) presenta un puente de hidrógeno (1.72 Å) entre una molécula de agua y un oxígeno lateral del  $\text{Al}_3\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})^-$  libro, aunque probablemente de acuerdo a la magnitud de esta interacción se podría considerar que ésta es principalmente electrostática. Esta interacción es termodinámica y estéricamente más favorable que las demás. La barrera de activación para formar el producto de adsorción disociativa más estable (Estructura I Figura 5.1) es de 8.65 kcal/mol, como se puede ver en la Figura 5.3. Este proceso de disociación (Figura 5.3) puede ocurrir debido a que la energía de formación del producto de adsorción molecular es igual a -12.49 kcal/mol. Esta energía puede estar disponible si no es liberada mediante colisiones bajo las condiciones experimentales<sup>3</sup> en las que se obtienen estos compuestos.

Los otros productos de adsorción disociativa de la Figura 5.1 que podrían provenir de la reacción entre el  $\text{Al}_3\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})^-$  libro y  $\text{H}_2\text{O}$  son las estructuras

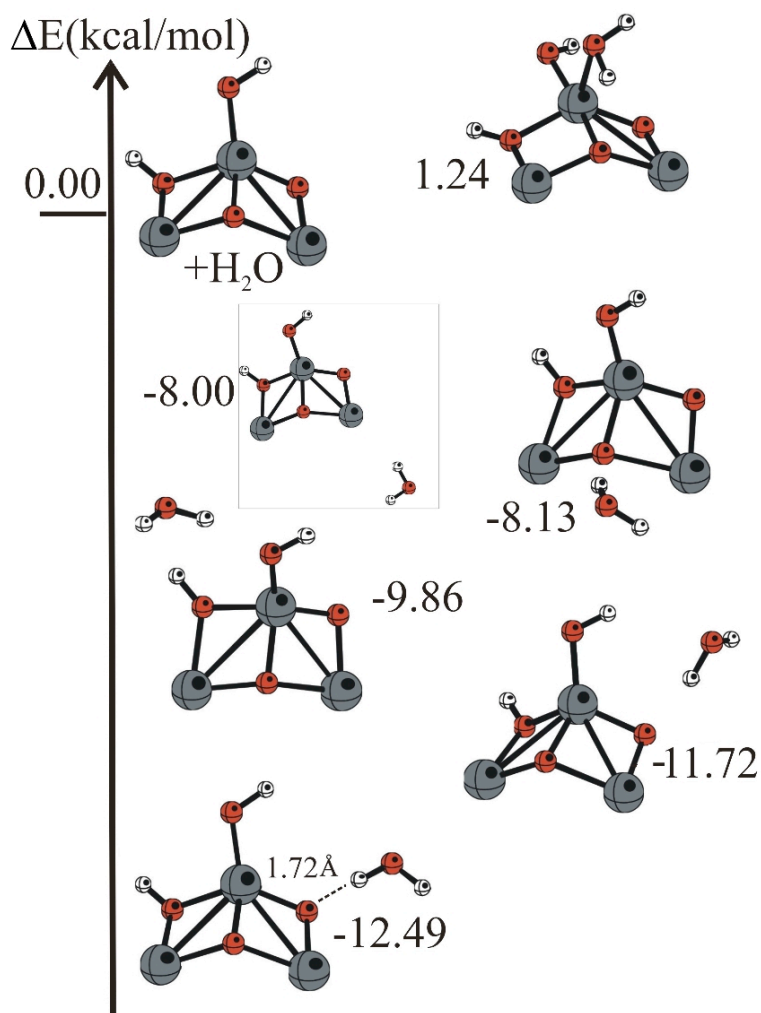


Figura 5.2: Productos de adsorción molecular para el isómero  $\text{Al}_3\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})^-$  libre y agua.

II, III y IV. La estructura II es solamente un isómero rotacional del isómero I. La ruta de reacción para formar la estructura III a partir del  $\text{Al}_3\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})^-$  libre involucraría al menos una interacción con el par electrónico localizado en un Al lateral. Este tipo de interacción es repulsiva, por lo que este producto difícilmente se formaría. La estructura IV podría provenir de la disociación de una molécula de agua y la interacción con el Al central, transfiriendo un protón al O central en lugar de al O lateral. La aproximación inicial para

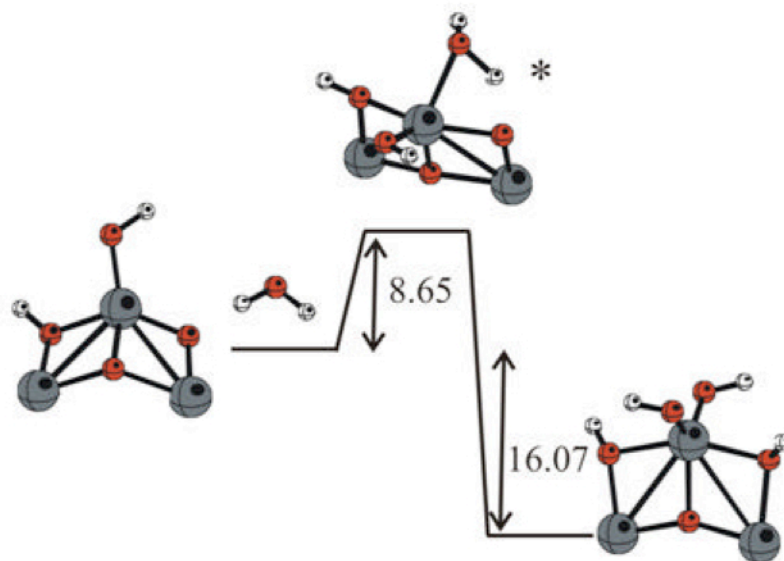


Figura 5.3: Barrera de energía (kcal/mol) a nivel B3LYP/6-311+G(2d,p) para la formación del isómero  $\text{Al}_3\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})_2^-$  I a partir de  $\text{Al}_3\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})^-$  y  $\text{H}_2\text{O}$ .

esta reacción es menos favorable que la aproximación inicial de la reacción mostrada en la Figura 5.3, principalmente por efectos estéricos.

Para los isómeros  $\text{Al}_3\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})^-$  papalote y anillo doble, los productos de adsorción molecular más estables con una molécula de agua son estructuras unidas por puentes de hidrógeno, como se observan en la Figura 5.4. Las energías de formación a partir de los isómeros  $\text{Al}_3\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})^-$  papalote y anillo doble +  $\text{H}_2\text{O}$ , son -12.33 y -11.27 kcal/mol para las estructuras C y D, respectivamente. La optimización partiendo del isómero  $\text{Al}_3\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})^-$  papalote interactuando con una molécula de agua a través del O de la cola conduce a la estructura de anillo doble D. Estos isómeros podrían producir los isómeros V y VI de la Figura 5.1, involucrando la ruptura tanto de un enlace O-H como la del anillo. Esperamos que las barreras de energía para estas reacciones sean más grandes que la calculada para el isómero  $\text{Al}_3\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})^-$  libro debido al rompimiento del anillo. Ya que no conocemos la magnitud de estas barreras, no podemos establecer si la formación de los isómeros V y VI puede ocurrir, así que tendremos que explorar la posible contribución de los productos de adsorción de los isómeros  $\text{Al}_3\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})^-$  papalote y anillo doble al espectro



fotoelectrónico de  $\text{Al}_3\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})_2^-$ . La Tabla 5.1 contiene las energías totales de formación para los productos más probables de adsorción disociativa de la reacción entre  $\text{H}_2\text{O}$  y los isómeros  $\text{Al}_3\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})^-$  libro, papalote y anillo doble, respectivamente (estructuras I, V y VI de la Figura 5.1).

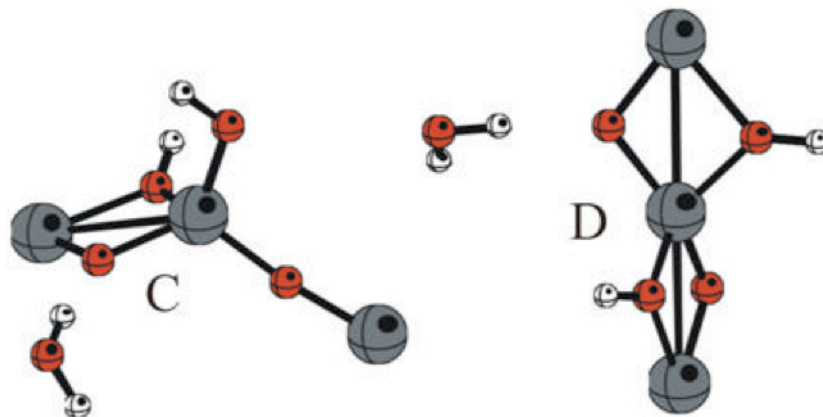


Figura 5.4: Productos de adsorción molecular más estables para los isómeros  $\text{Al}_3\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})^-$  papalote y anillo doble. B3LYP/6-311+G(2d,p).

Tabla 5.1: Energías de Formación(kcal/mol) a nivel B3LYP/6-311+G(2d,p) para los productos de adsorción disociativa de  $\text{Al}_3\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})_2^-$ .

$\text{Al}_3\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}_3\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})_2^-$ adsorción disociativa		
Reactivos	Producto	Energías de Formación (kcal/mol)
$\text{Al}_3\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})^-$ libro + $\text{H}_2\text{O}$	I	-28.55
$\text{Al}_3\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})^-$ papalote + $\text{H}_2\text{O}$	V	-17.59
$\text{Al}_3\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})^-$ anillo doble + $\text{H}_2\text{O}$	VI	-16.28

La Tabla 5.1 muestra que la reacción energéticamente más favorable es la formación del isómero I a partir del  $\text{Al}_3\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})^-$  libro. Estas diferencias en las energías de formación se deben a la estabilidad de los productos finales (Ver Figura 5.1). Para analizar las posibles señales en el espectro fotoelectrónico se tomarán en cuenta las estructuras nombradas A (la estructura

termdinamicamente más estable), I, III, IV, V y VI de la Figura 5.1, ya que la estructura II es sólo un isómero rotacional de la estructura I. También consideraremos los productos de adsorción molecular (C y D) mostrados en la Figura 5.4, ya que pensamos que estos productos pueden estar presentes, porque la disociación de la segunda molécula de agua involucra la ruptura adicional de un enlace Al-O, con lo cual se espera que la barrera de activación sea alta. Por esta razón consideramos que podría no haber reacciones subsecuentes después de la adsorción molecular de la segunda molécula de agua. El producto de adsorción molecular que involucra al libro (Figura 5.3) no se considera porque la barrera de activación (8.65 kcal/mol) que lo lleva al producto disociado es factible de ser librada. La Tabla 5.2 reporta los VEDEs para todos los cúmulos que debemos considerar de acuerdo a la discusión anterior. También se muestran los valores experimentales.<sup>3</sup> Las Figuras de los orbitales de Dyson para los isómeros de la Tabla 5.2 se muestran en el Apéndice C, figuras C.23 a C.30.

Estos resultados muestran que la estructura más estable de la Figura 5.1 (estructura A) no puede ser la responsable de las señales que se observan en el espectro fotoelectrónico, ya que los VEDEs calculados para este isómero son de mayor energía y además se encuentran fuera del rango de detección experimental. Los VEDEs de la estructura I concuerdan bien con el experimento. Los dos VEDEs más pequeños corresponden a orbitales de Dyson que consisten principalmente en funciones 3s de los aluminios laterales, con fase opuesta y con la misma fase. La estructura III puede descartarse ya que el espectro experimental no muestra ninguna señal por debajo de 2.5 eV. El espectro fotoelectrónico no proporciona suficiente información para confirmar o descartar la presencia de los otros isómeros. Con la información anterior podemos establecer que el principal responsable de las señales observadas en el espectro fotoelectrónico de  $\text{Al}_3\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})_2^-$  es la estructura I. De acuerdo a la discusión anterior, no podemos descartar la presencia de los isómeros IV, V, VI, C y D pero si están presentes deberán estar en menor proporción con respecto al isómero I, debido a su estabilidad relativa. Estos isómeros, con excepción del isómero IV, son menos estables que el isómero I por más de 10 kcal/mol. La similitud entre los espectros fotoelectrónicos de  $\text{Al}_3\text{O}_3^-$  y  $\text{Al}_3\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})_2^-$  se puede atribuir a la equivalencia de los átomos de Al laterales en los isómeros más estables, pero principalmente se debe a la presencia de una contribución mayoritaria de un sólo isómero en esta región del espec-

Tabla 5.2: Energías Verticales de desprendimiento electrónico(eV) calculadas con el teorema de Koopmans y la aproximación P3 con el conjunto base 6-311+G(2df,p) para las estructuras relevantes en la interpretación del espectro de  $\text{Al}_3\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})_2^-$ . Valores Experimentales:<sup>3</sup> 3.3 (X), 3.8 (A). Ver Figura 1.2.

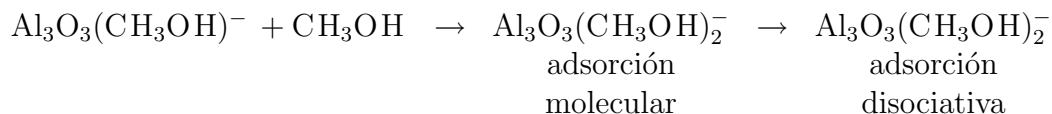
Isómero	KT	P3	Isómero	KT	P3
A	7.60	6.21	C	3.35	<b>3.28</b>
	7.84	6.52		5.37	5.41
	7.91	6.59		8.18	6.71
	8.20	6.88		8.79	7.24
I	3.33	<b>3.22</b>	D	3.67	<b>3.59</b>
	3.71	<b>3.60</b>		3.90	<b>3.85</b>
	8.41	6.90		8.44	7.07
	9.04	7.56		8.92	7.46
III	2.49	2.33			
	3.76	3.63			
	9.07	7.54			
	9.33	7.80			
IV	3.14	3.02			
	4.27	4.17			
	8.32	6.87			
	8.68	7.11			
V	3.13	<b>3.07</b>			
	5.55	5.58			
	8.63	7.13			
	8.90	7.37			
VI	3.42	<b>3.36</b>			
	3.89	<b>3.83</b>			
	8.61	7.25			
	8.79	7.31			

$\text{Al}_3\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})_2^-$  42 orbitales ocupados

tro en ambos casos. Este no es el caso para el espectro de  $\text{Al}_3\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})^-$  en donde al menos tres isómeros pueden estar contribuyendo a esta región del espectro causando el ensanchamiento de la señal debido a la superposición de cada contribución.

## 5.2. $\text{Al}_3\text{O}_3(\text{CH}_3\text{OH})^- + \text{CH}_3\text{OH}$

El espectro fotoelectrónico de  $\text{Al}_3\text{O}_3(\text{CH}_3\text{OH})_2^-$  es muy similar al espectro de  $\text{Al}_3\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})_2^-$ . De nuevo consideraremos el siguiente esquema de reacción,



En el estudio de la primera adición de agua y metanol sobre  $\text{Al}_3\text{O}_3^-$  encontramos que los cúmulos de  $\text{Al}_3\text{O}_3^-$  tienen una reactividad similar frente a estos nucleófilos. Basados en este hecho proponemos que la estructura de adsorción molecular inicial será el isómero E (-13.03 kcal/mol, Figura 5.5), para su posterior disociación resultando el isómero F (Fig. 5.5) el cuál puede ser el principal responsable de las señales observadas en el espectro fotoelectrónico de  $\text{Al}_3\text{O}_3(\text{CH}_3\text{OH})_2^-$ . Este isómero mantiene la misma estructura de libro de los isómeros  $\text{Al}_3\text{O}_3^-$  y del isómero I de  $\text{Al}_3\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})_2^-$  (Ver Figura 5.1).

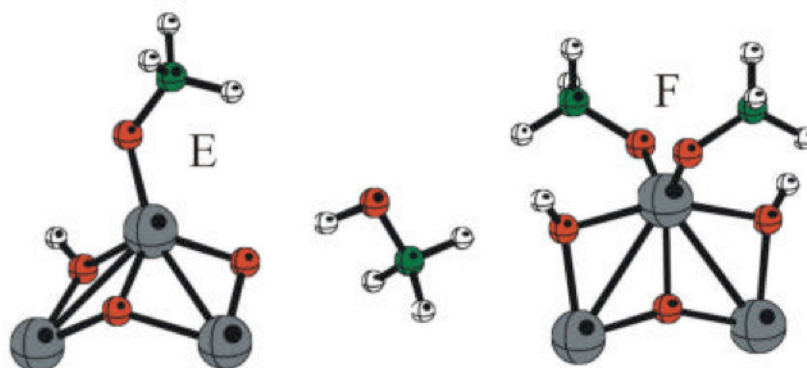


Figura 5.5: Productos de adsorción molecular (E) y adsorción disociativa (F) para la reacción de  $\text{Al}_3\text{O}_3(\text{CH}_3\text{OH})^-$  libro y  $\text{CH}_3\text{OH}$ . B3LYP/6-311+G(2d,p).

La estructura F tiene una energía de formación de -28.50 kcal/mol, como se puede ver en la Tabla 5.3, similar a la energía del isómero I de  $\text{Al}_3\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})_2^-$ . En este caso la comparación es válida ya que ambas especies sufren la ruptura y formación de enlaces similares.

Tabla 5.3: Energías de Formación(kcal/mol) a nivel B3LYP/6-311+G(2d,p) para los productos de adsorción disociativa de  $\text{Al}_3\text{O}_3(\text{CH}_3\text{OH})_2^-$ .

$\text{Al}_3\text{O}_3(\text{CH}_3\text{OH})^- + \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{Al}_3\text{O}_3(\text{CH}_3\text{OH})_2^-$ adsorción disociativa			
Reactivos		Producto	Energías de Formación (kcal/mol)
$\text{Al}_3\text{O}_3(\text{CH}_3\text{OH})^-$	libro + $\text{CH}_3\text{OH}$	F	-28.50
$\text{Al}_3\text{O}_3(\text{CH}_3\text{OH})^-$	papalote + $\text{CH}_3\text{OH}$	G	-16.78
$\text{Al}_3\text{O}_3(\text{CH}_3\text{OH})^-$	anillo doble + $\text{CH}_3\text{OH}$	H	-15.49

También examinamos los isómeros de adsorción disociativa del papalote (G) y el anillo doble (H) del  $\text{Al}_3\text{O}_3(\text{CH}_3\text{OH})_2^-$  (Las energías relativas entre los isómeros F, G y H se muestran en la Figura 5.6). Las energías de adsorción molecular iniciales mediante un puente de H son -13.15 y -12.02 kcal/mol respectivamente. Las energías de formación totales se encuentran en la Tabla 5.3. La similitud entre estos resultados y los obtenidos en el caso del agua nos lleva a la conclusión de que el isómero libro (F) es el principal responsable de las señales observadas en el espectro fotoelectrónico de  $\text{Al}_3\text{O}_3(\text{CH}_3\text{OH})_2^-$ . Los VEDEs calculados para las estructuras F, G y H se presentan en la Tabla 5.4. Las Figuras de los orbitales de Dyson para los isómeros de la Tabla 5.4 se muestran en el Apéndice C, figuras C.31 a C.33.

La separación de energía\* entre los dos VEDEs más pequeños del isómero F concuerda bien con el espectro reportado por Akin *et al.*<sup>3</sup> Esta información corrobora que el principal responsable de las señales observadas en el espectro fotoelectrónico de  $\text{Al}_3\text{O}_3(\text{CH}_3\text{OH})_2^-$  es la estructura F. De acuerdo a la discusión anterior, no podemos descartar la presencia de los isómeros G, y H, pero si están presentes deberán estar en menor proporción con respecto al isómero F, debido a su estabilidad relativa. Estos isómeros son menos estables que el isómero F por más de 10 kcal/mol. Es decir, se vuelve a presentar el mismo caso que con  $\text{Al}_3\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})_2^-$ , en donde existe una contribución mayoritaria de sólo un isómero en la región observada del espectro.

\*En este caso hacemos la comparación con la separación de energía entre los VEDEs, ya que la escala de energía en la figura del espectro reportado<sup>3</sup> para el  $\text{Al}_3\text{O}_3(\text{CH}_3\text{OH})_2^-$  presenta discrepancias con la discusión hecha en el artículo sobre el mismo.

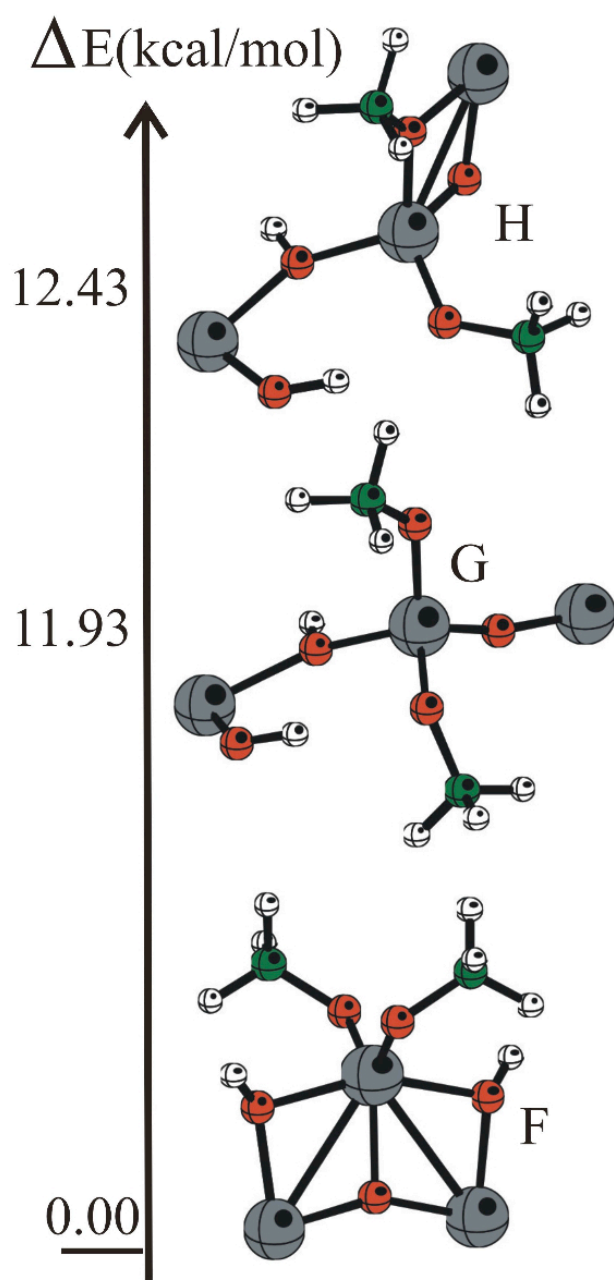


Figura 5.6: Estructuras y energías relativas B3LYP/6-311+G(2d,p) del libro(F), papalote(G) y anillo doble(H) de  $\text{Al}_3\text{O}_3(\text{CH}_3\text{OH})_2^-$

Tabla 5.4: Energías Verticales de desprendimiento electrónico (eV) calculadas con el teorema de Koopmans y la aproximación P3 con el conjunto base 6-311+G\*\*, para los productos de adsorción disociativa del  $\text{Al}_3\text{O}_3(\text{CH}_3\text{OH})_2^-$ .

Isómero	KT	P3
F	3.38	<b>3.15</b>
	3.76	<b>3.54</b>
	7.51	5.83
	7.88	6.25
G	3.19	3.02
	5.61	5.54
	7.83	6.16
	8.19	6.52
H	3.49	3.32
	3.92	3.74
	8.47	6.81
	8.67	7.00

$\text{Al}_3\text{O}_3(\text{CH}_3\text{OH})_2^-$  50 orbitales ocupados

### 5.3. $\text{Al}_3\text{O}_3\text{NH}_3^- + \text{NH}_3$

En la reacción entre  $\text{Al}_3\text{O}_3^-$  y  $\text{NH}_3$ , el espectro de masas correspondiente no muestra la presencia de  $\text{Al}_3\text{O}_3(\text{NH}_3)_2^-$ . Para estudiar la segunda adición de una molécula de amoníaco al  $\text{Al}_3\text{O}_3^-$  debemos considerar de nuevo la presencia de los isómeros  $\text{Al}_3\text{O}_3\text{NH}_3^-$  libro, papalote y anillo doble. La primera aproximación de una molécula  $\text{NH}_3$  a estas estructuras con sus respectivas energías de formación se muestran en la Figura 5.7. Estas energías de formación son menos exotérmicas (aproximadamente la mitad) que las de agua y metanol. La Figura 5.8 presenta la energía de reacción y la barrera de energía para producir el producto de adsorción disociativa a partir de la estructura  $\text{Al}_3\text{O}_3\text{NH}_3^-$  libro. Como se puede ver en la Figura 5.8 la barrera es más grande que la estabilización ganada por la disociación y más grande que la energía de formación del producto de adsorción molecular inicial (que recordemos es igual a -6.06 kcal/mol). Esto sugiere que la adsorción disociativa de la segunda molécula de amoníaco no es factible. Esto concuerda con la ausencia en el espectro de masas de la señal de  $\text{Al}_3\text{O}_3(\text{NH}_3)_2^-$ . Para los isómeros papalote y anillo doble esperamos un comportamiento similar.

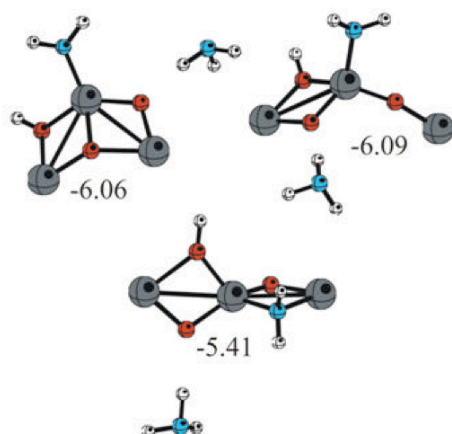


Figura 5.7: Primera aproximación de una molécula de  $\text{NH}_3$  a los cúmulos de  $\text{Al}_3\text{O}_3\text{NH}_3^-$  libro, papalote y anillo doble. Las energías de formación (B3LYP/6-311+G(2*d*,*p*)) están en kcal/mol.

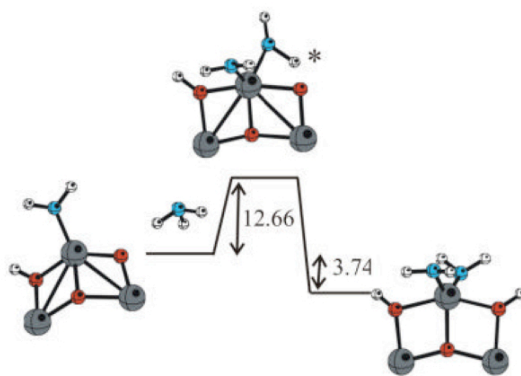


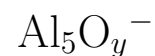
Figura 5.8: Barrera de activación (kcal/mol) para la formación del isómero de adsorción disociativa para  $\text{Al}_3\text{O}_3(\text{NH}_3)_2^-$ . B3LYP/6-311+G(2*d*,*p*).



## 5.4. Conclusiones

La similitud entre los espectros fotoelectrónicos de  $\text{Al}_3\text{O}_3^-$ ,  $\text{Al}_3\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})_2^-$  y  $\text{Al}_3\text{O}_3(\text{CH}_3\text{OH})_2^-$  se puede atribuir principalmente a la presencia de una contribución mayoritaria de un solo isómero en esta región del espectro en todos los casos, y a la equivalencia de los átomos de Al laterales en los isómeros más estables, que conduce a la existencia de los dos orbitales de Dyson de mayor energía. Los orbitales consisten principalmente en orbitales atómicos 3s de los aluminios laterales, con fase opuesta y con la misma fase. Los productos de adsorción disociativa de  $\text{Al}_3\text{O}_3(\text{NH}_3)_2^-$  no son tan estables como los respectivos productos con agua y metanol, y las barreras de energía correspondientes a la disociación son mayores. Esto explica la ausencia de este producto en el espectro de  $\text{Al}_3\text{O}_3^-$  con amoníaco.<sup>12</sup>

## CAPÍTULO 6



En este capítulo presentaremos las estructuras más estables de los cúmulos de  $\text{Al}_5\text{O}_y^-$  ( $y=3,4,5$ ), trataremos de proponer una asignación a los espectros fotoelectrónicos experimentales obtenidos por Meloni *et al.*<sup>4</sup>

### 6.1. $\text{Al}_5\text{O}_3^-$

En la Figura 6.1 se muestran los isómeros más estables para el cúmulo  $\text{Al}_5\text{O}_3^-$ . Como se puede observar en la figura, el isómero más estable se asemeja al  $\text{Al}_3\text{O}_3^-$  libre. El isómero  $\alpha$  presenta simetría  $C_s$  mientras que el isómero  $\beta$  simetría  $C_{2v}$ .

En la Tabla 6.1 se muestran los valores de los VEDEs calculados en las aproximaciones  $\text{P3/6-311+G}(2df,p)$  y  $\text{OVGF/6-311+G}(2df,p)$ . También se muestran los valores experimentales disponibles. Las figuras de los orbitales de Dyson para los isómeros  $\alpha$  y  $\beta$  se muestran en el Apéndice C, Figuras C.34 y C.35.

De acuerdo con los resultados de la Tabla 6.1 se puede observar que los VEDEs calculados para el isómero  $\alpha$  concuerdan bien con el experimento. Las tres señales observadas en el espectro se pueden relacionar con VEDEs provenientes de este isómero. La aproximación  $\text{OVGF/6-311+G}(2df,p)$  en este caso parece ser la mejor. Para el caso del isómero  $\beta$ , los VEDEs calculados se alejan más de los valores experimentales. Estos valores no presentan una

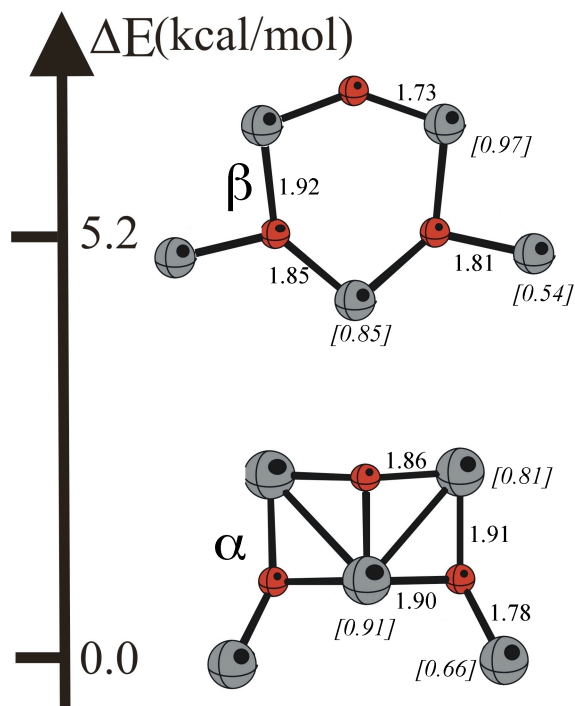


Figura 6.1: Estructuras optimizadas B3LYP/6-311+G(2d,p) de  $\text{Al}_5\text{O}_3^-$ . Las energías relativas están en kcal/mol. Distancias de enlace en Å. Las cargas NBO se presentan en corchetes.

Tabla 6.1:  $\text{Al}_5\text{O}_3^-$  : Energías verticales(eV) de desprendimiento electrónico(VEDEs). Ver Figura 1.3.

Anión	KT	P3	OVSF	Exp. <sup>4</sup>
$\alpha$	2.63	2.41	<b>2.57</b>	2.56(A)
	3.55	3.33	<b>3.62</b>	3.39(B)
	4.14	3.89	<b>4.18</b>	4.31(C)
$\beta$	3.06	2.84	3.09	
	3.36	3.09	3.34	
	3.80	3.58	3.85	

$\text{Al}_5\text{O}_3^-$  45 orbitales ocupados

evidencia definitiva que nos permita confirmar o no la contribución de esta especie al espectro fotoelectrónico, ya que los valores se encuentran dentro del intervalo en donde el espectro presenta una señal continua. Tampoco es posible descartar su contribución al espectro por factores energéticos, ya que sólo está a 5.2 kcal/mol del isómero  $\alpha$ .

En resumen podemos concluir que el principal responsable de las señales observadas en el espectro fotoelectrónico de  $\text{Al}_5\text{O}_3^-$  es el isómero  $\alpha$ . Las tres señales observadas pueden ser asignadas a este. La participación del isómero  $\beta$  no puede descartarse con la información presentada.

## 6.2. $\text{Al}_5\text{O}_4^-$

En la Figura 6.2 se muestran los isómeros más estables para el cúmulo  $\text{Al}_5\text{O}_4^-$ .

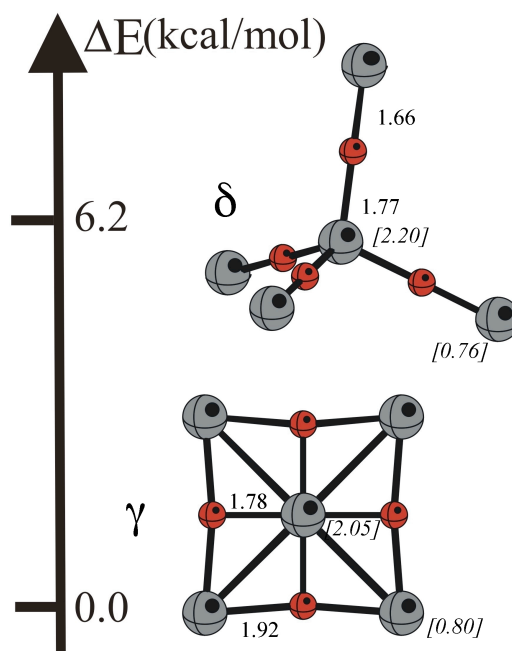


Figura 6.2: Estructuras optimizadas B3LYP/6-311+G(2d,p) de  $\text{Al}_5\text{O}_4^-$ . Las energías relativas están en kcal/mol. Distancias de enlace en Å. Las cargas NBO se presentan en corchetes.

El isómero más estable  $\gamma$  tiende a ser plano y presenta una simetría  $D_{2d}$ . El isómero  $\delta$  posee simetría  $T_d$ . En la Tabla 6.2 se muestran los valores de los VEDEs calculados en las aproximaciones P3/6-311+G(2df,p) y OVGF/6-311+G(2df,p). También se muestran los valores experimentales disponibles. Las figuras de los orbitales de Dyson para los isómeros  $\gamma$  y  $\delta$  se muestran en el Apéndice C, Figuras C.36 y C.37.

Tabla 6.2:  $\text{Al}_5\text{O}_4^-$ : Energías verticales(eV) de desprendimiento electrónico(VEDEs).Ver Figura 1.3.

Anión	KT	P3	OVGF	Exp. Meloni <sup>4</sup>	Exp. Das <sup>5</sup>
$\gamma$	3.91	<b>3.76</b>	4.00	3.83(A)	3.72
	4.09	<b>3.91</b>	4.14	3.99(B)	3.94
	4.95	4.83	5.08		4.30
$\delta$	4.99	4.97	5.25		
	5.20	5.21	5.49		

$\text{Al}_5\text{O}_4^-$  49 orbitales ocupados

Como se puede observar en los resultados de la Tabla 6.2, los VEDEs calculados para el isómero  $\gamma$  concuerdan bien con el experimento. Las dos señales observadas en el espectro de Meloni *et al.*<sup>4</sup> se pueden relacionar con los dos VEDEs más pequeños provenientes de este isómero. En el caso del espectro de Das *et al.*,<sup>5</sup> los dos VEDEs más pequeños para el isómero  $\gamma$  concuerdan bien con el experimento, pero la señal observada en 4.3 eV no puede ser asignada. La aproximación P3/6-311+G(2df,p) en este caso parece ser la mejor. Para el caso del isómero  $\delta$  los VEDEs calculados descartan su contribución a las señales observadas en el espectro, aunque no se puede asegurar que no esté presente en el experimento ya que los VEDEs calculados para este sistema se encuentran por encima del rango de detección(4.66 eV) en ambos experimentos. Pudiera ser que este isómero estuviera presente pero no fuera detectado bajo esas condiciones experimentales.

En conclusión, el principal responsable de las señales observadas en el espectro fotoelectrónico de  $\text{Al}_5\text{O}_4^-$  es el isómero  $\gamma$ . Las dos señales observadas por Meloni *et al.*<sup>4</sup> y las señales más pequeñas reportadas por Das *et al.*<sup>5</sup> pueden ser asignadas a este isómero. El isómero  $\delta$  no contribuye a esta región del espectro, y aún queda una señal del espectro de Das *et al.*<sup>5</sup> que no puede ser asignada.

### 6.3. $\text{Al}_5\text{O}_5^-$

En la Figura 6.3 se muestran los isómeros más estables para el cúmulo  $\text{Al}_5\text{O}_5^-$ . El isómero más estable  $\epsilon$  tiene simetría  $C_{2v}$ . El isómero  $\zeta$  posee simetría  $C_s$ , el isómero  $\eta$   $C_{2v}$  y el isómero  $\theta$  simetría  $C_s$ . Los tres isómeros

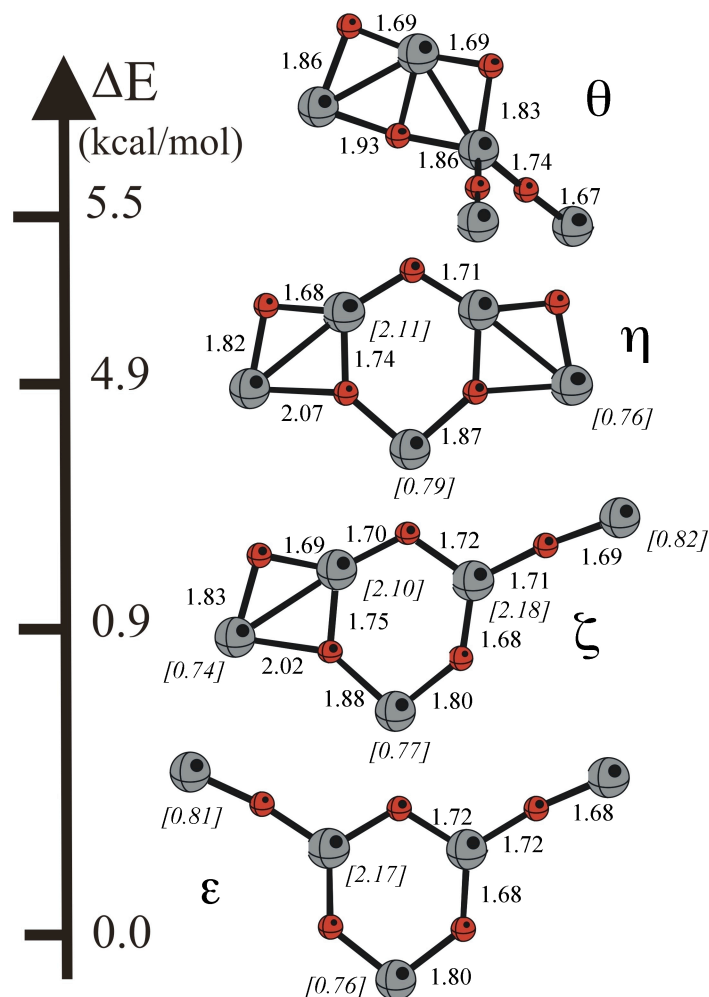


Figura 6.3: Estructuras optimizadas B3LYP/6-311+G(2d,p) de  $\text{Al}_5\text{O}_5^-$ . Las energías relativas están en kcal/mol. Distancias de enlace en Å. Las cargas NBO se presentan en corchetes.

más estables presentan una relación estructural muy evidente entre ellos (ver

Figura 6.4). Se puede pasar del isómero  $\epsilon$  al isómero  $\zeta$  cerrando uno de los “brazos” Al-O-Al, y del isómero  $\zeta$  al  $\eta$  cerrando el último “brazo” abierto como se muestra en la Figura 6.4. La barrera de activación para pasar del isómero  $\zeta$  a  $\epsilon$  es de 2.4 kcal/mol, y para pasar del isómero  $\eta$  al  $\zeta$  es de 1 kcal/mol.

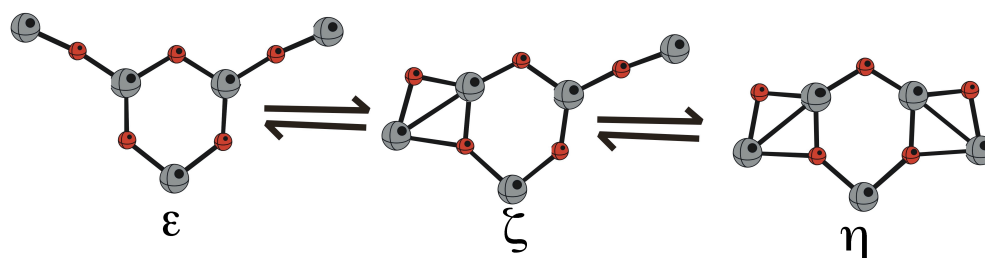


Figura 6.4: Relación estructural entre los tres isómeros más estables de  $\text{Al}_5\text{O}_5^-$ .

En la Tabla 6.3 se muestran los valores de los VEDEs calculados en las aproximaciones  $\text{P3/6-311+G}(2df,p)$  y  $\text{OVGF/6-311+G}(2df,p)$ . También se muestran los valores experimentales disponibles. Las Figuras de los orbitales de Dyson para los isómeros  $\epsilon$ ,  $\zeta$ ,  $\eta$  y  $\theta$  se muestran en el Apéndice C, figuras C.38 a C.41.

De acuerdo a los resultados de la Tabla 6.3 se puede observar que para el isómero  $\epsilon$  los cálculos sólo arrojan un VEDE dentro del rango de detección del experimento. El VEDE calculado mediante la aproximación OVGF es el más cercano al valor experimental de 2.22 eV. Para el isómero  $\zeta$  también los valores de los VEDEs calculados mediante la aproximación OVGF concuerdan bien con los valores experimentales de 2.91 y 3.74 eV. El tercer VEDE de este isómero queda fuera del rango de detección experimental. En el caso del isómero  $\eta$ , los tres VEDEs calculados entran en el rango de detección del experimento. El VEDE más pequeño podría estar contribuyendo al espectro, los siguientes dos valores podrían estar contribuyendo a la señal experimental observada en 4.26 eV. La contribución al espectro del isómero  $\theta$  no se puede descartar, ya que presenta un VEDE dentro de la zona de las señales observadas.

En resumen, para poder explicar las cuatro señales observadas en el espectro fotoelectrónico de  $\text{Al}_5\text{O}_5^-$  es necesario considerar a los tres isómeros

Tabla 6.3:  $\text{Al}_5\text{O}_5^-$ : Energías verticales(eV) de desprendimiento electrónico(VEDEs). Ver Figura 1.3.

Anión	KT	P3	OVSF	Exp. <sup>4</sup>
$\epsilon$	1.91	1.78	<b>2.13</b>	2.22(A)
	6.08	6.11	6.32	
	6.10	6.14	6.35	
$\zeta$	2.71	2.56	<b>2.86</b>	2.91(B)
	3.64	3.52	<b>3.79</b>	3.74(C)
	6.43	6.49	6.70	
$\eta$	3.35	3.18	3.44	
	4.06	3.93	<b>4.18</b>	4.26(D)
	4.34	4.22	<b>4.48</b>	4.26(D)
$\theta$	3.42	3.34	3.63	
	5.47	5.47	5.71	
	5.57	5.59	5.83	

$\text{Al}_5\text{O}_5^-$  53 orbitales ocupados

más estables de  $\text{Al}_5\text{O}_5^-$  ( $\epsilon, \zeta, \eta$ ). La relación estructural entre estos isómeros, la energías relativas calculadas y las barreras para la interconversión entre ellos nos lleva a proponer que estos tres isómeros son los responsables de la señales del espectro fotoelectrónico de  $\text{Al}_5\text{O}_5^-$ , haciendo la isomerización de estos cúmulos un sistema interesante para estudiar. La contribución del isómero  $\theta$  no puede ser descartada con los datos obtenidos de este estudio.

## 6.4. Conclusiones

- Las señales de los espectros fotoelectrónicos de  $\text{Al}_5\text{O}_3^-$  y  $\text{Al}_5\text{O}_4^-$  se pueden explicar con los VEDEs asociados a los isómeros más estables en cada caso (isómeros  $\alpha$  y  $\gamma$ ).
- En el caso del espectro fotoelectrónico de  $\text{Al}_5\text{O}_5^-$ , es necesario considerar a los tres isómeros más estables para explicar las señales observadas experimentalmente. Se propone la interconversión entre estos tres isómeros en las condiciones experimentales.<sup>4</sup>



# APÉNDICE A

---

## Teoría de Funcionales de la Densidad

---

### A.1. Fundamentos

De acuerdo al primer postulado de la mecánica cuántica, a un tiempo fijo  $t_0$ , el estado del sistema se define especificando un ket  $|\psi(t_0)\rangle$  que pertenece al espacio de estado  $\epsilon$ .<sup>39</sup> La proyección de este ket, en el espacio de momentos o en espacio de coordenadas, es lo que conocemos como la función de onda del sistema. Sabemos que esta función de onda contiene toda la información del sistema.<sup>40</sup> La Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT, por sus siglas en inglés) es una teoría que nos permite reemplazar la función de onda N-electrónica  $\psi(x_1, x_2, x_3 \dots x_N)$  y la ecuación de Schrödinger asociada, por la densidad electrónica  $\rho(r)$  y su esquema de cálculo asociado.

Existen dos teoremas que sientan las bases para la formulación de esta teoría. Estos teoremas fueron formulados por Hohenberg y Kohn<sup>41</sup> en 1964.

#### A.1.1. Primer Teorema de Hohenberg-Kohn

En este primer teorema Hohenberg-Kohn validan el uso de la densidad electrónica como una variable fundamental. El teorema dice: “ El potencial externo  $v(r)$  está determinado, salvo en una constante aditiva trivial, por la densidad electrónica”. De este teorema se puede deducir que como la

densidad electrónica determina el potencial y el número de electrones, también determina la función de onda del estado basal y por lo tanto todas las propiedades del sistema. Este potencial no está limitado sólo a potenciales coulómicos.

$$\rho_0 \Rightarrow N, V_{ext} \Rightarrow \hat{H} \Rightarrow \Psi_0 \Rightarrow E_0$$

La demostración de este teorema es muy sencilla y sólo emplea el principio de mínima energía para el estado basal. Consideremos la densidad electrónica  $\rho(r)$  para el estado basal no degenerado de un sistema de  $N$ -electrones. Esta determina  $N$  y  $v(r)$  y todas las demás propiedades. Si existen dos potenciales externos  $v$  y  $v'$  que difieren por más de una constante, cada uno dando la misma  $\rho$  para el estado basal, tendremos dos hamiltonianos  $\hat{H}$  y  $\hat{H}'$  para los cuales la densidad electrónica del estado basal es la misma a pesar de que las funciones de onda normalizadas  $\Psi$  y  $\Psi'$  serán diferentes. Tomando  $\Psi'$  como una función de prueba para el hamiltoniano  $\hat{H}$ , tendremos:

$$\begin{aligned} E_0 < \langle \Psi' | \hat{H} | \Psi' \rangle &= \langle \Psi' | \hat{H}' | \Psi' \rangle + \langle \Psi' | \hat{H} - \hat{H}' | \Psi' \rangle \\ &= E'_0 + \int \rho(r) [v(r) - v'(r)] dr \end{aligned} \quad (\text{A.1})$$

donde  $E_0$  y  $E'_0$  son las energías del estado basal de  $\hat{H}$  y  $\hat{H}'$ , respectivamente. De igual forma, tomando  $\Psi$  como una función de prueba para el hamiltoniano  $\hat{H}'$  tenemos:

$$\begin{aligned} E'_0 < \langle \Psi | \hat{H}' | \Psi \rangle &= \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{H}' - \hat{H} | \Psi \rangle \\ &= E_0 - \int \rho(r) [v(r) - v'(r)] dr \end{aligned} \quad (\text{A.2})$$

Sumando A.1 y A.2 tenemos que  $E_0 + E'_0 < E_0 + E'_0$ . Por reducción al absurdo podemos afirmar que no puede haber dos distintos  $v(r)$  que den la misma  $\rho$  para su estado basal. Así que  $\rho$  determina  $N$  y  $v(r)$ , y por lo tanto todas las propiedades del estado base (por ejemplo, la energía cinética  $T[\rho]$ , la energía potencial  $V[\rho]$  y la energía total  $E[\rho]$ ).

La energía total del sistema se puede escribir como

$$\begin{aligned} E[\rho] &= T[\rho] + V_{ne}[\rho] + V_{ee}[\rho] \\ &= \int \rho(r)v(r) dr + F_{HK}[\rho] \end{aligned} \quad (\text{A.3})$$

donde el funcional de Hohenberg y Kohn  $F_{HK}$  es

$$F_{HK}[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (\text{A.4})$$

y el funcional  $V_{ee}[\rho]$  contiene el potencial electrostático  $J[\rho]$  entre los electrones y los términos no clásicos que contribuyen a la energía

$$V_{ee}[\rho] = J[\rho] + \text{términos no clásicos} \quad (\text{A.5})$$

### A.1.2. Segundo Teorema de Hohenberg-Kohn

Este segundo teorema nos da un principio variacional para la energía. Para una densidad de prueba  $\tilde{\rho}(r)$  tal que  $\tilde{\rho}(r) \geq 0$  y  $\int \tilde{\rho}(r) dr = N$

$$E_0 \leq E_v[\tilde{\rho}] \quad (\text{A.6})$$

donde  $E_v$  es el funcional de la energía A.3.

Para probar este teorema se toma en cuenta que el primer teorema de Hohenberg-Kohn asegura que  $\tilde{\rho}(r)$  determina su propio  $\tilde{v}$ , su hamiltoniano  $\hat{H}$  y su función de onda  $\tilde{\Psi}$ , que puede ser tomada como una función de prueba para un problema de interés con un potencial  $v(r)$ . Por lo tanto,

$$\langle \tilde{\Psi} | \hat{H} | \tilde{\Psi} \rangle = \int \tilde{\rho}(r)v(r) dr + F_{HK}[\tilde{\rho}] = E_v[\tilde{\rho}] \geq E_v[\rho] \quad (\text{A.7})$$

Asumiendo que  $E_v[\rho]$  es diferenciable, el principio variacional A.6 requiere que la densidad del estado base satisfaga el principio estacionario:

$$\delta \left\{ E_v[\rho] - \mu \left[ \int \rho(r) - N \right] \right\} = 0 \quad (\text{A.8})$$

que nos lleva a la ecuación de Euler-Lagrange

$$\mu = \frac{\delta E_v[\rho]}{\delta \rho(r)} = v(r) + \frac{\delta F_{HK}[\rho]}{\delta \rho(r)} \quad (\text{A.9})$$

donde  $\mu$  es el multiplicador de Lagrange asociado a la restricción de que la densidad electrónica integre al número total de electrones. El significado físico de este multiplicador de Lagrange es una medida de la tendencia al escape de una nube electrónica y se conoce como el potencial químico.

## A.2. Esquema de Kohn y Sham

Como podemos ver en A.3 el funcional  $F_{HK}[\rho]$  se define independientemente del potencial externo, lo que significa que  $F_{HK}[\rho]$  es un funcional universal de la densidad electrónica. El problema es que este funcional no se conoce exactamente por lo que no podemos tener una ecuación exacta para la densidad electrónica del estado basal.

Para resolver este problema, Kohn y Sham<sup>42</sup> en 1965 propusieron una forma para aproximar el funcional de la energía cinética  $T[\rho]$

$$T_s[\rho] = \sum_i^N \langle \psi_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \psi_i \rangle \quad (\text{A.10})$$

y tratar la corrección residual por separado. Esta energía cinética corresponde a la energía cinética de un sistema de partículas no interactuantes con densidad  $\rho(r)$ . La densidad por lo tanto se escribiría como

$$\rho(r) = \sum_i^N \sum_s |\psi_i(r, s)|^2 \quad (\text{A.11})$$

Con esta aproximación tenemos

$$F[\rho] = T_s[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (\text{A.12})$$

$$E_{xc}[\rho] \equiv -T_s[\rho] + T[\rho] + V_{ee}[\rho] - J[\rho] \quad (\text{A.13})$$

el término  $E_{xc}$  (definido por A.12) es el de intercambio y correlación, y contiene la corrección de la energía cinética debido a la aproximación hecha y la contribución no clásica a la energía.

Con esta definición la ecuación de Euler se convierte en

$$\mu = \frac{\delta E_v[\rho]}{\delta \rho(r)} = v_{eff}(r) + \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho(r)} \quad (\text{A.14})$$

donde el potencial efectivo de Kohn-Sham(KS) se define mediante

$$\begin{aligned} v_{eff}(r) &= v(r) + \frac{\delta J[\rho]}{\delta \rho(r)} + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r)} \\ &= v(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r - r'|} dr' + v_{xc}(r) \end{aligned} \quad (\text{A.15})$$

con el potencial de intercambio y correlacion

$$v_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r)} \quad (\text{A.16})$$

La ecuación A.14 con la restricción A.13 es precisamente la ecuación que se obtiene<sup>43</sup> de la teoría de funcionales de la densidad convencional cuando se la aplica a un sistema de electrones no interactuantes moviéndose en un potencial externo  $v_s(r) = v_{eff}(r)$ . Así, para un potencial  $v_{eff}(r)$  dado, la  $\rho(r)$  que satisface A.14 se obtiene simplemente resolviendo las  $N$  ecuaciones monoeléctricas

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{eff}(r)\right]\psi_i = \epsilon_i\psi_i \quad (\text{A.17})$$

y haciendo

$$\rho(r) = \sum_i^N \sum_s |\psi_i(r, s)|^2 \quad (\text{A.18})$$

Estas ecuaciones se deben resolver autoconsistentemente. Se empieza con una densidad de prueba  $\rho(r)$ , se construye  $v_{eff}(r)$  a partir de A.15, después se encuentra una nueva  $\rho(r)$  a partir de A.17 y A.18. La energía total se puede calcular directamente de A.3 con A.12 ó indirectamente de A.19.

$$E = \sum_i^N \epsilon_i - \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' + E_{xc}[\rho] - \int v_{xc}(r)\rho(r) dr \quad (\text{A.19})$$

donde

$$\begin{aligned} \sum_i^N \epsilon_i &= \sum_i^N \langle \psi_i | -\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{eff} | \psi_i \rangle \\ &= T_s[\rho] + \int v_{eff}(r)\rho(r) dr \end{aligned} \quad (\text{A.20})$$

Las ecuaciones A.15 a A.18 son conocidas como las ecuaciones de Kohn y Sham.

### A.3. Aproximaciones del funcional $E_{xc}$

Para que el esquema de Kohn-Sham mencionado en la sección anterior pueda ser de utilidad necesitamos tener una buena aproximación del funcional  $E_{xc}$ . En esta sección se tratarán algunas de esas aproximaciones.

### A.3.1. Aproximación de la Densidad Local(LDA)

Esta aproximación es la más simple. Consiste en ocupar el modelo de un gas uniforme de electrones para aproximar el funcional de  $E_{xc}$ , ya que es un sistema para el cual se conocen los funcionales de la energía de correlación e intercambio [Ref. 44, pàg 72]. La aproximación de la densidad local(LDA) para la energía de intercambio y correlación es

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \epsilon_{xc}(\rho) dr \quad (\text{A.21})$$

donde  $\epsilon_{xc}(\rho)$  indica la energía de intercambio y correlación por partícula de un gas uniforme de electrones con densidad  $\rho$ . La función de  $\epsilon_{xc}(\rho)$  se puede dividir en las contribuciones de intercambio y correlación

$$\epsilon_{xc}(\rho) = \epsilon_x(\rho) + \epsilon_c(\rho) \quad (\text{A.22})$$

La energía de intercambio se conoce y es

$$\epsilon_x(\rho) = -\frac{3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \rho(r)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{A.23})$$

Introduciendo A.23 en A.21, se obtiene el funcional de intercambio de Slater(S). Para  $\epsilon_c$  no se conoce una forma explicita. Algunos autores han propuesto algunas formas analíticas basadas en esquemas de interpolación sobre los resultados obtenidos por Ceperly y Alder.<sup>45</sup> La representación más usada de  $\epsilon_c$  es la desarrollada por Vosko, Wilk y Nusair<sup>46</sup> en 1980. La combinación de la expresión de intercambio de Slater con la expresión de correlación de Vosko, Wilk y Nusair se conoce como SVWN.

Si extendemos la aproximación LDA, al caso no restringido, obtenemos lo que se conoce como la aproximación de la densidad de spin local(LSDA). Formalmente solo difiere de la LDA en que la ecuación A.21 se escribe como

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int \rho(r) \epsilon_{xc}(\rho_\alpha, \rho_\beta) dr \quad (\text{A.24})$$

Esta aproximación funciona bien para obtener parámetros estructurales(distancias de enlace, ángulos de enlace, frecuencias vibracionales) pero no puede usarse como una herramienta termoquímica, ya que produce grandes diferencias en las energías de enlace tendiendo a sobreestimarlas.

### A.3.2. Aproximación mediante Gradientes Generalizados(GGA)

El siguiente nivel de aproximación para el funcional  $E_{xc}$  se refiere al conjunto de funcionales que se conocen como aproximación mediante Gradientes Generalizados(GGA):

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int f(\rho(r), |\nabla\rho(r)|) dr \quad (\text{A.25})$$

donde  $f(\rho, |\nabla\rho|)$  es una función adecuada de sus dos variables. El funcional ya no solamente depende de la densidad sino también de su gradiente. Estas aproximaciones hicieron posible utilizar esta teoría como una herramienta termoquímica<sup>47</sup> al mejorar la exactitud de las energías calculadas.

### A.3.3. Funcionales Híbridos

En 1993 Becke<sup>14</sup> propuso una nueva aproximación al funcional  $E_{xc}$ , introduciendo la energía de intercambio exacta  $E_x^{HF}$ , obteniendo

$$E_{xc} = (1 - a_0)E_x^{\text{LSDA}} + a_0E_x^{\text{HF}} + a_x\Delta E_x^{\text{B88}} + E_c^{\text{LSDA}} + a_c\Delta E_c^{\text{PW91}} \quad (\text{A.26})$$

donde  $a_0, a_x$  y  $a_c$  son coeficientes semiempíricos que se determinaron a través de un ajuste a datos experimentales,  $\Delta E_x^{\text{B88}}$  es la corrección por gradiente de Becke al funcional de intercambio<sup>48</sup> y  $\Delta E_c^{\text{PW91}}$  es la corrección por gradiente de Perdew-Wang al funcional de correlación. Los valores para los coeficientes propuestos por Becke son  $a_0=0.2$ ,  $a_x=0.72$  y  $a_c=0.81$ . Los resultados de esta aproximación dieron como resultado una desviación de 2.4 kcal/mol en las energías de atomización del conjunto de moléculas utilizadas en la parametrización.

En 1994, Stephens<sup>17</sup> siguiendo la idea de Becke, propuso un nuevo funcional(B3LYP) que utilizaba los mismos parámetros semiempíricos que el funcional de Becke, pero usando el funcional de correlación de LYP<sup>15</sup>

$$E_{xc}^{\text{B3LYP}} = (1 - a_0)E_x^{\text{LSDA}} + a_0E_x^{\text{HF}} + a_x\Delta E_x^{\text{B88}} + a_cE_c^{\text{LYP}} + (1 - a_c)E_c^{\text{VWN}} \quad (\text{A.27})$$

Este funcional se ha convertido en uno de los funcionales más usados. Para un panorama general del tipo de problemas en donde se ha empleado consultar Koch *et al.* [Ref. 44, Parte B].

Una de las ventajas de la teoría de funcionales de la densidad, sobre otras teorías de estructura electrónica, es que permite la introducción de conceptos químicos familiares como la electronegatividad,<sup>49</sup> la dureza<sup>50</sup> y los índices de reactividad.<sup>47,51,52</sup>

Este capítulo no pretende hacer una presentación exhaustiva y completa de la Teoría de funcionales de la densidad. Sólo se presentan los aspectos más importantes necesarios para establecer el marco teórico en el cual se desarrolló el trabajo.



## APÉNDICE B

---

### Teoría del propagador del electrón

---

La teoría del propagador del electrón provee un marco de trabajo para la inclusión sistemática de la correlación electrónica en una descripción de un sólo electrón de la estructura molecular electrónica.<sup>53</sup> Esta descripción ofrece algunas ventajas conceptuales\* que facilitan la interpretación de la estructura molecular y los espectros conservando la capacidad de realizar predicciones adecuadas. Los métodos ocupados(OVGF y P3) son aproximaciones de dicho formalismo, que nos permiten calcular energías de ionización y afinidades electrónicas. A continuación se presenta los fundamentos de esta teoría.

#### B.1. Funciones de Green

La evolución temporal en física está determinada por el Hamiltoniano del sistema en estudio. En la mecánica cuántica el estado de una partícula con números cuánticos  $\alpha$  al tiempo  $t_0$  se puede escribir como  $|\alpha, t_0\rangle$ . A un tiempo  $t$  posterior a  $t_0$ , uno obtiene el estado  $|\alpha, t_0; t\rangle$ , que ha evolucionado a partir del estado inicial, de acuerdo con

$$|\alpha, t_0; t\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar}H(t-t_0)}|\alpha, t_0\rangle \quad (\text{B.1})$$

---

\*Por ejemplo, las energías de ionización y las afinidades electrónicas que incluyen correlación corresponden a las energías orbitales. Los orbitales de Dyson son generalizaciones de los orbitales moleculares canónicos

para un hamiltoniano que no depende del tiempo.

La función de onda de la partícula al tiempo  $t$  se puede escribir en función de B.1 de la siguiente manera:

$$\begin{aligned}\psi(\mathbf{r}, t) &= \langle \mathbf{r} | \alpha, t_0; t \rangle = \langle \mathbf{r} | e^{-\frac{i}{\hbar} H(t-t_0)} | \alpha, t_0 \rangle \\ &= \int d\mathbf{r}' \langle \mathbf{r} | e^{-\frac{i}{\hbar} H(t-t_0)} | \mathbf{r}' \rangle \langle \mathbf{r}' | \alpha, t_0 \rangle \\ &= i\hbar \int d\mathbf{r}' G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t - t_0) \psi(\mathbf{r}', t_0)\end{aligned}\quad (\text{B.2})$$

donde  $G$  se conoce como el propagador o función de Green.

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t - t_0) = -\frac{i}{\hbar} \langle \mathbf{r} | e^{-\frac{i}{\hbar} H(t-t_0)} | \mathbf{r}' \rangle \quad (\text{B.3})$$

La ecuación B.2 nos muestra que la función de onda en  $\mathbf{r}$  y  $t$  esta determinada por la función de onda al tiempo de origen  $t_0$ , recibiendo contribuciones de todos los  $\mathbf{r}'$  que son ponderados por la amplitud  $G$ . Se debe recalcar que el conocimiento de la función de onda inicial y del propagador  $G$  nos permite construir la función de onda a cualquier tiempo  $t > t_0$ . De ahí que  $G$  se conozca con el nombre de propagador.

## B.2. El propagador del Electrón

El propagador de una sólo partícula en un sistema de muchas partículas se define como

$$G(\alpha, \beta; t - t') = -\frac{i}{\hbar} \langle \Psi_0^N | \mathcal{T}[a_{\alpha H}(t) a_{\beta H}^\dagger(t')] | \Psi_0^N \rangle \quad (\text{B.4})$$

El estado  $|\Psi_0^N\rangle$  es el estado basal normalizado de Heisenberg para un sistema de  $N$  partículas y  $E_0^N$  el eigenvalor correspondiente

$$\hat{H} |\Psi_0^N\rangle = E_0^N |\Psi_0^N\rangle \quad (\text{B.5})$$

Los operadores de adición y remoción de partículas en la definición del propagador de una sólo partícula, en el esquema de Heisenberg son

$$a_{\alpha H}(t) = e^{\frac{i}{\hbar} \hat{H} t} a_{\alpha} e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H} t} \quad (\text{B.6})$$

$$a_{\alpha H}^\dagger(t) = e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}t} a_\alpha^\dagger e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t} \quad (\text{B.7})$$

respectivamente.

La operación de ordenamiento de tiempo  $\mathcal{T}$ , que aparece en la ecuación B.4, se define de tal forma para incluya un cambio de signo cuando dos operadores de fermiones se intercambien y se puede escribir, usando funciones escalón  $\theta(t - t')$ , como

$$\mathcal{T}[a_{\alpha H}(t)a_{\beta H}^\dagger(t')] = \theta(t - t')a_{\alpha H}(t)a_{\beta H}^\dagger(t') - \theta(t' - t)a_{\beta H}^\dagger(t')a_{\alpha H}(t) \quad (\text{B.8})$$

Introduciendo la ecuaciones B.8, B.7 y B.6 en la ecuación B.4 tenemos

$$\begin{aligned} G(\alpha, \beta; t - t') &= -\frac{i}{\hbar} \left\{ \theta(t - t') e^{\frac{i}{\hbar}E_0^N(t-t')} \langle \Psi_0^N | a_\alpha e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}(t-t')} a_\beta^\dagger | \Psi_0^N \rangle \right. \\ &\quad \left. - \theta(t' - t) e^{\frac{i}{\hbar}E_0^N(t'-t)} \langle \Psi_0^N | a_\beta^\dagger e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}(t'-t)} a_\alpha | \Psi_0^N \rangle \right\} \\ &= \frac{i}{\hbar} \left\{ \theta(t - t') \sum_m e^{\frac{i}{\hbar}(E_0^N - E_m^{N+1})(t-t')} \langle \Psi_0^N | a_\alpha | \Psi_m^{N+1} \rangle \langle \Psi_m^{N+1} | a_\beta^\dagger | \Psi_0^N \rangle \right. \\ &\quad \left. - \theta(t' - t) \sum_n e^{\frac{i}{\hbar}(E_0^N - E_n^{N-1})(t'-t)} \langle \Psi_0^N | a_\beta^\dagger | \Psi_n^{N-1} \rangle \langle \Psi_n^{N-1} | a_\alpha | \Psi_0^N \rangle \right\} \end{aligned} \quad (\text{B.9})$$

Para la obtención del último término en B.9 se utilizaron las siguientes expresiones:

$$\sum_m |\Psi_m^{N+1}\rangle \langle \Psi_m^{N+1}| = 1 \quad (\text{B.10})$$

$$\sum_n |\Psi_n^{N-1}\rangle \langle \Psi_n^{N-1}| = 1 \quad (\text{B.11})$$

$$\hat{H}|\Psi_m^{N+1}\rangle = E_m^{N+1}|\Psi_m^{N+1}\rangle \quad (\text{B.12})$$

$$\hat{H}|\Psi_n^{N-1}\rangle = E_n^{N-1}|\Psi_n^{N-1}\rangle \quad (\text{B.13})$$

En la práctica es más conveniente usar la transformada de Fourier del propagador de una sola partícula,

$$G(\alpha, \beta; E) = \int_{-\infty}^{\infty} d(t - t') e^{\frac{i}{\hbar}E(t-t')} G(\alpha, \beta; t - t') \quad (\text{B.14})$$

para lo cual es recomendable usar la representación integral de la función escalón:

$$\theta(t - t_0) = \lim_{\eta \rightarrow 0} - \int \frac{dE'}{2\pi i} \frac{e^{-iE'(t-t_0)/\hbar}}{E' + i\eta} \quad (\text{B.15})$$

El resultado de la transformada de Fourier del último término de la ecuación B.9 es

$$\begin{aligned} G(\alpha, \beta; E) = & \sum_m \frac{\langle \Psi_0^N | a_\alpha | \Psi_m^{N+1} \rangle \langle \Psi_m^{N+1} | a_\beta^\dagger | \Psi_0^N \rangle}{E - (E_m^{N+1} - E_0^N) + i\eta} \\ & + \sum_n \frac{\langle \Psi_0^N | a_\beta^\dagger | \Psi_n^{N-1} \rangle \langle \Psi_n^{N-1} | a_\alpha | \Psi_0^N \rangle}{E - (E_0^N - E_n^{N-1}) - i\eta} \end{aligned} \quad (\text{B.16})$$

a la expresión anterior se le conoce como la representación de Lehmann.

### B.3. Residuos y Polos del Propagador del Electrón

El significado físico del propagador del electrón descansa principalmente en sus polos (energías en donde ocurren las singularidades) y sus residuos (coeficientes de los terminos responsables de las singularidades).<sup>29</sup> En su forma espectral (ó forma de Lehmann), el elemento  $r, s$  de la matriz del propagador del electrón es

$$\begin{aligned} G_{rs}(E) \equiv \langle \langle a_r^\dagger; a_s \rangle \rangle = & \lim_{\eta \rightarrow 0} \left\{ \sum_n \frac{\langle N | a_r^\dagger | N-1, n \rangle \langle N-1, n | a_s | N \rangle}{E + E_n(N-1) - E_0(N) - i\eta} \right. \\ & \left. + \sum_m \frac{\langle N | a_s | N+1, m \rangle \langle N+1, m | a_r^\dagger | N \rangle}{E - E_m(N+1) + E_0(N) + i\eta} \right\} \end{aligned} \quad (\text{B.17})$$

El límite con respecto a  $\eta$  se toma debido a las técnicas de integración requeridas en la transformada de Fourier de la representación dependiente del tiempo. Los índices  $r$  y  $s$  se refieren a los spin-orbitales ortonormales,  $\phi_r(x)$  y  $\phi_s(x)$  respectivamente, donde  $x$  es una coordenada spin-espacial. Los elementos de matriz correspondiente a los operadores de campo,  $a_r^\dagger$  y  $a_s$ , dependen del estado de referencia  $N$ -electrónico,  $|N\rangle$ , y los estados finales con  $N \pm 1$  electrones, etiquetados con los índices  $m$  y  $n$ . La matriz del propagador

depende de la energía; los polos ocurren cuando  $E$  es igual a una energía de ionización,  $E_0(N) - E_n(N - 1)$ , o una afinidad electrónica,  $E_m(N + 1) - E_0(N)$ . Los orbitales de Dyson (DOs) para las energías de ionización se definen mediante

$$\phi_n^{Dyson, EI}(x_1) = \int \Psi_N(x_1, x_2, x_3, \dots, x_N) \Psi_{N-1, n}^*(x_2, x_3, x_4, \dots, x_N) dx_2 dx_3 dx_4 \cdots dx_N \quad (\text{B.18})$$

y están relacionados con los residuos del propagador (conocidos también como amplitudes de Feynman-Dyson: FDs) mediante

$$\phi_n^{Dyson, EI}(x) = \sum_r \phi_r(x) \langle N - 1, n | a_r | N \rangle \quad (\text{B.19})$$

Para las afinidades electrónicas, las relaciones equivalentes son

$$\phi_n^{Dyson, AE}(x_1) = \int \Psi_N^*(x_2, x_3, x_4, \dots, x_{N+1}) \Psi_{N+1, n}(x_1, x_2, x_3, \dots, x_{N+1}) dx_2 dx_3 dx_4 \cdots dx_{N+1} \quad (\text{B.20})$$

y

$$\phi_n^{Dyson, AE}(x) = \sum_r \phi_r(x) \langle N + 1, n | a_r^\dagger | N \rangle \quad (\text{B.21})$$

Para el estado final,  $n$ , la fuerza de polo,  $P_n$  se define como

$$P_n = \int |\phi_n^{Dyson}(x)|^2 dx \quad (\text{B.22})$$

por lo que los orbitales de Dyson normalizados son

$$\psi_n^{Dyson}(x) = P_n^{-\frac{1}{2}} \phi_n^{Dyson}(x) \quad (\text{B.23})$$

Los orbitales canónicos moleculares son un caso especial de los DOs, donde  $\Psi_N$  es una función de onda de Hartree-Fock y los estados finales se aproximan mediante una función de onda monodeterminantal congelada asumida en el

teorema de Koopmans. En el caso anterior, los polos son iguales a las energías orbitales canónicas.

Es posible usar funciones de onda de interacción de configuraciones completa o limitada para construir los polos y los residuos del propagador del electrón. Sin embargo, en la práctica, la generación de esta información intermedia se evita con el fin de tener una evaluación directa de las energías electrónicas de enlace y los DOs.

## B.4. Teoría de Superoperadores

Para la presentación de esta formulación seguiremos a Ortiz.<sup>29,53</sup>

Introduciendo los superoperadores y la métrica correspondiente podemos expresar el propagador del electrón (B.17) de una manera más concisa. Los superoperadores actúan sobre operadores de campo,  $X$ .

El superoperador de identidad,  $\hat{I}$  se define como

$$\hat{I}X \equiv X \quad (\text{B.24})$$

y el súper Hamiltoniano mediante

$$\hat{H}X \equiv [X, H]_- \quad (\text{B.25})$$

La métrica de la teoría de superoperadores usualmente se define como

$$(\mu|\nu) = \langle N | [\mu^\dagger, \nu]_+ | N \rangle \quad (\text{B.26})$$

Se puede observar que esta métrica depende del estado de referencia  $|N\rangle$ .

Con estas definiciones podemos escribir

$$G_{rs}(E) \equiv \langle \langle a_r^\dagger; a_s \rangle \rangle = (a_r | (E\hat{I} - \hat{H})^{-1} a_s) \quad (\text{B.27})$$

donde  $(E\hat{I} - \hat{H})^{-1}$  se conoce como la resolvente del superoperador.

La notación matricial de la ecuación B.27 es

$$\mathbf{G}(E) = (\mathbf{a} | (E\hat{I} - \hat{H})^{-1} \mathbf{a}) \quad (\text{B.28})$$

Una manera de evitar trabajar con el operador inverso  $(E\hat{I} - \hat{H})^{-1}$  es aproximar la resolvente del superoperador utilizando la técnica de proyección interna,<sup>54</sup> obteniendo

$$\mathbf{G}(E) = (\mathbf{a} | \mathbf{u})(\mathbf{u} | (E\hat{I} - \hat{H})^{-1} \mathbf{u} | \mathbf{a}) \quad (\text{B.29})$$

donde  $\mathbf{u}$  es el vector de todos los productos de los operadores de campo X.

Si realizamos una partición de  $\mathbf{u}$  en un espacio primario  $\mathbf{a}$  y un espacio secundario ortogonal  $\mathbf{f}$  tal que

$$\begin{aligned} (\mathbf{a}|\mathbf{a}) &= \mathbf{1}, \\ (\mathbf{f}|\mathbf{f}) &= \mathbf{1}, \\ (\mathbf{a}|\mathbf{f}) &= \mathbf{0}, \\ (\mathbf{f}|\mathbf{a}) &= \mathbf{0}, \end{aligned} \tag{B.30}$$

la matriz del propagador después de la partición es

$$\mathbf{G}(E) = \begin{bmatrix} (\mathbf{a}|\mathbf{a}) & (\mathbf{a}|\mathbf{f}) \\ (\mathbf{f}|\mathbf{a}) & (\mathbf{f}|\mathbf{f}) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} (\mathbf{a}|(E\hat{I} - \hat{H})\mathbf{a}) & (\mathbf{a}|(E\hat{I} - \hat{H})\mathbf{f}) \\ (\mathbf{f}|(E\hat{I} - \hat{H})\mathbf{a}) & (\mathbf{f}|(E\hat{I} - \hat{H})\mathbf{f}) \end{bmatrix}^{-1} \begin{bmatrix} (\mathbf{a}|\mathbf{a}) \\ (\mathbf{f}|\mathbf{a}) \end{bmatrix} \tag{B.31}$$

que se reduce a

$$\mathbf{G}(E) = \begin{bmatrix} \mathbf{1} & \mathbf{0} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E\mathbf{1} - (\mathbf{a}|\hat{H}\mathbf{a}) & -(\mathbf{a}|\hat{H}\mathbf{f}) \\ -(\mathbf{f}|\hat{H}\mathbf{a}) & E\mathbf{1} - (\mathbf{f}|\hat{H}\mathbf{f}) \end{bmatrix}^{-1} \begin{bmatrix} \mathbf{1} \\ \mathbf{0} \end{bmatrix} \tag{B.32}$$

Los polos del propagador ocurren en los valores de E iguales a los eigenvalores,  $\omega$ , de la matriz del superoperador Hamiltoniano

$$\omega_n \begin{bmatrix} \mathbf{U}_{\mathbf{a},n} \\ \mathbf{U}_{\mathbf{f},n} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} (\mathbf{a}|\hat{H}\mathbf{a}) & (\mathbf{a}|\hat{H}\mathbf{f}) \\ (\mathbf{f}|\hat{H}\mathbf{a}) & (\mathbf{f}|\hat{H}\mathbf{f}) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{U}_{\mathbf{a},n} \\ \mathbf{U}_{\mathbf{f},n} \end{bmatrix} \tag{B.33}$$

o

$$\mathbf{U}\omega = \hat{\mathbf{H}}\mathbf{U} \tag{B.34}$$

En la nueva base de operadores,

$$\mathbf{G}(E) = \begin{bmatrix} \mathbf{1} & \mathbf{0} \end{bmatrix} [\mathbf{U}(E\mathbf{1} - \omega)^{-1}\mathbf{U}^\dagger] \begin{bmatrix} \mathbf{1} \\ \mathbf{0} \end{bmatrix} \tag{B.35}$$

El orbital de Dyson correspondiente al polo,  $\omega_n$ , es

$$\phi_n^{Dyson} = \sum_r \phi_r U_{r,n}^* \tag{B.36}$$

y la fuerza de polo

$$P_n = \sum_r |U_{r,n}|^2 \tag{B.37}$$

## B.5. Aproximaciones

La ecuación de partida<sup>55</sup> para las diversas aproximaciones empleadas en la teoría del propagador del electrón es la ecuación B.32, definiendo el estado de referencia, la métrica y el conjunto de operadores de  $\mathbf{u}$ . De ahí se puede obtener la ecuación de Dyson

$$\mathbf{G}^{-1}(E) = E\mathbf{1} - (\mathbf{a}|\hat{H}\mathbf{a}) - (\mathbf{a}|\hat{H}\mathbf{f}) [E\mathbf{1} - (\mathbf{f}|\hat{H}\mathbf{f})]^{-1} (\mathbf{f}|\hat{H}\mathbf{a}) \quad (\text{B.38})$$

que se puede escribir como

$$\mathbf{G}^{-1}(E) = \mathbf{G}_0^{-1}(E) - \mathbf{\Sigma}(E) \quad (\text{B.39})$$

donde  $\mathbf{G}_0^{-1}(E)$  es la matriz inversa de orden zero del propagador y  $\mathbf{\Sigma}(E)$  se conoce como la matriz de autoenergía (self-energy) y contiene las correcciones de la matriz inversa de orden zero.

La solución de la ecuación de Dyson en la aproximación de quasipartícula es especialmente fácil, ya que todas las matrices se escogen diagonales en la base canónica. La interpretación de esta aproximación se puede establecer como: Los electrones asignados a los orbitales moleculares canónicos (orbitales de Hartree-Fock) están sujetos a un potencial correlacionado y que depende de la energía, representado por los elementos diagonales de la matriz de autoenergía.<sup>31</sup> Esta aproximación también provoca que los orbitales de Dyson sean iguales a los orbitales canónicos, ya que esta aproximación no permite el mezclado de orbitales. Los polos se obtienen haciendo que

$$\mathbf{G}_{pp}^{-1}(E) = 0 \quad (\text{B.40})$$

para un índice  $p$  dado. Los ceros de los elementos diagonales de la ecuación de Dyson se pueden encontrar resolviendo

$$E = \epsilon_p + \Sigma_{pp}(E) \quad (\text{B.41})$$

donde  $\epsilon_p$  corresponde a una energía orbital de Hartree-Fock.

Las aproximaciones OVG<sup>F</sup><sup>56</sup> y P3<sup>31</sup> empleadas en este trabajo son aproximaciones diagonales. Los elementos de la matriz de autoenergía para la aproximación P3 son



$$\begin{aligned} \Sigma(E)_{pq} = & \frac{1}{2} \sum_{iab} \frac{\langle pi||ab\rangle\langle ab||qi\rangle}{E + \epsilon_i - \epsilon_a - \epsilon_b} \\ & + \frac{1}{2} \sum_{aij} \frac{\langle pa||ij\rangle W_{qaij}}{E + \epsilon_a - \epsilon_i - \epsilon_j} + \frac{1}{2} \sum_{aij} \frac{U_{paij}(E)\langle ij||qa\rangle}{E + \epsilon_a - \epsilon_i - \epsilon_j} \end{aligned} \quad (\text{B.42})$$

donde i,j,k son índices ocupados, a,b,c son índices virtuales y p,q son índices generales, y

$$W_{qaij} = \langle qa||ij\rangle + \frac{1}{2} \sum_{bc} \frac{\langle qa||bc\rangle\langle bc||ij\rangle}{\epsilon_i + \epsilon_j - \epsilon_b - \epsilon_c} + (1 - P_{ij}) \sum_{bk} \frac{\langle qk||bi\rangle\langle ba||jk\rangle}{\epsilon_j + \epsilon_k - \epsilon_a - \epsilon_b} \quad (\text{B.43})$$

y

$$U_{paij}(E) = -\frac{1}{2} \sum_{kl} \frac{\langle pa||kl\rangle\langle kl||ij\rangle}{E + \epsilon_a - \epsilon_k - \epsilon_l} - (1 - P_{ij}) \sum_{bk} \frac{\langle pb||jk\rangle\langle ak||bi\rangle}{E + \epsilon_b - \epsilon_j - \epsilon_k} \quad (\text{B.44})$$

Las expresiones para la matriz de autoenergía en la aproximación OVGf se pueden encontrar en von Niessen *et al.*<sup>56</sup>

La aproximación P3 es más eficiente computacionalmente<sup>31</sup> que la aproximación OVGf. Estudios comparativos<sup>31,57,58</sup> entre ambos métodos sugieren que los valores de las energías de ionización calculados con la aproximación P3, generalmente están más cercanos a los valores experimentales determinados.

# APÉNDICE C

---

## Orbitales de Dyson

---

En este apéndice se presentan los orbitales de Dyson de los isómeros relevantes en la discusión de este trabajo. Los Orbitales fueron generados con Molden.<sup>34</sup>

### Índice de Orbitales de Dyson

C.1. Isómero libro de $\text{Al}_3\text{O}_3^-$ . . . . .	77
C.2. Isómero papalote de $\text{Al}_3\text{O}_3^-$ . . . . .	78
C.3. Isómero libro de $\text{Al}_3\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})^-$ . . . . .	79
C.4. Isómero papalote de $\text{Al}_3\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})^-$ . . . . .	80
C.5. Isómero anillo doble de $\text{Al}_3\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})^-$ . . . . .	81
C.6. Isómero libro de $\text{Al}_3\text{O}_3(\text{CH}_3\text{OH})^-$ . . . . .	82
C.7. Isómero papalote de $\text{Al}_3\text{O}_3(\text{CH}_3\text{OH})^-$ . . . . .	83
C.8. Isómero anillo doble de $\text{Al}_3\text{O}_3(\text{CH}_3\text{OH})^-$ . . . . .	84
C.9. Isómero libro de $\text{Al}_3\text{O}_3\text{NH}_3^-$ . . . . .	85
C.10. Isómero papalote de $\text{Al}_3\text{O}_3\text{NH}_3^-$ . . . . .	86
C.11. Isómero anillo doble de $\text{Al}_3\text{O}_3\text{NH}_3^-$ . . . . .	87
C.12. Isómero <i>i</i> de $\text{Al}_3\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})^-$ . . . . .	88
C.13. Isómero <i>ii</i> de $\text{Al}_3\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})^-$ . . . . .	89
C.14. Isómero <i>iii</i> de $\text{Al}_3\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})^-$ . . . . .	90
C.15. Isómero <i>iv</i> de $\text{Al}_3\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})^-$ . . . . .	91
C.16. Isómero <i>v</i> de $\text{Al}_3\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})^-$ . . . . .	92

C.17. Isómero <i>vi</i> de $\text{Al}_3\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})^-$ . . . . .	93
C.18. Isómero <i>vii</i> de $\text{Al}_3\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})^-$ . . . . .	94
C.19. Isómero <i>viii</i> de $\text{Al}_3\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})^-$ . . . . .	95
C.20. Isómero <i>ix</i> de $\text{Al}_3\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})^-$ . . . . .	96
C.21. Isómero <i>x</i> de $\text{Al}_3\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})^-$ . . . . .	97
C.22. Isómero <i>xi</i> de $\text{Al}_3\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})^-$ . . . . .	98
C.23. Isómero A de $\text{Al}_3\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})_2^-$ . . . . .	99
C.24. Isómero I de $\text{Al}_3\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})_2^-$ . . . . .	100
C.25. Isómero III de $\text{Al}_3\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})_2^-$ . . . . .	101
C.26. Isómero IV de $\text{Al}_3\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})_2^-$ . . . . .	102
C.27. Isómero V de $\text{Al}_3\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})_2^-$ . . . . .	103
C.28. Isómero VI de $\text{Al}_3\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})_2^-$ . . . . .	104
C.29. Isómero C de $\text{Al}_3\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})_2^-$ . . . . .	105
C.30. Isómero D de $\text{Al}_3\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})_2^-$ . . . . .	106
C.31. Isómero F de $\text{Al}_3\text{O}_3(\text{CH}_3\text{OH})_2^-$ . . . . .	107
C.32. Isómero G de $\text{Al}_3\text{O}_3(\text{CH}_3\text{OH})_2^-$ . . . . .	108
C.33. Isómero H de $\text{Al}_3\text{O}_3(\text{CH}_3\text{OH})_2^-$ . . . . .	109
C.34. Isómero $\alpha$ de $\text{Al}_5\text{O}_3^-$ . . . . .	110
C.35. Isómero $\beta$ de $\text{Al}_5\text{O}_3^-$ . . . . .	111
C.36. Isómero $\gamma$ de $\text{Al}_5\text{O}_4^-$ . . . . .	112
C.37. Isómero $\delta$ de $\text{Al}_5\text{O}_4^-$ . . . . .	113
C.38. Isómero $\epsilon$ de $\text{Al}_5\text{O}_5^-$ . . . . .	114
C.39. Isómero $\zeta$ de $\text{Al}_5\text{O}_5^-$ . . . . .	115
C.40. Isómero $\eta$ de $\text{Al}_5\text{O}_5^-$ . . . . .	116
C.41. Isómero $\theta$ de $\text{Al}_5\text{O}_5^-$ . . . . .	117

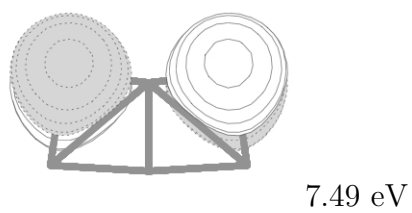
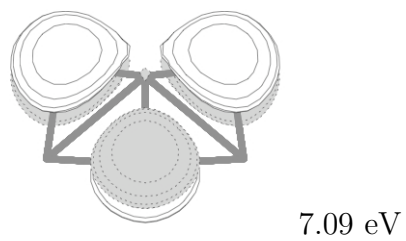
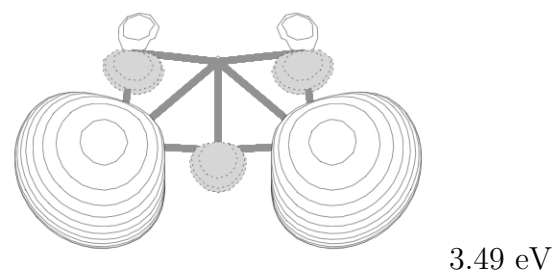
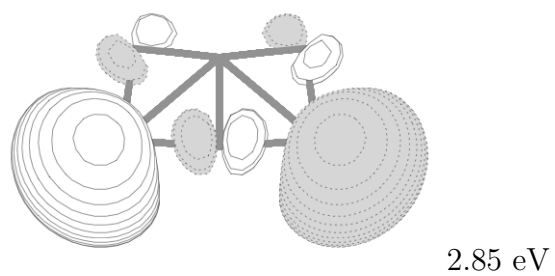


Figura C.1: Orbitales de Dyson para el isómero libro de  $\text{Al}_3\text{O}_3^-$ . También se muestran los VEDEs asociados en la aproximación  $\text{P3/6-311+G}(2df,p)$ .

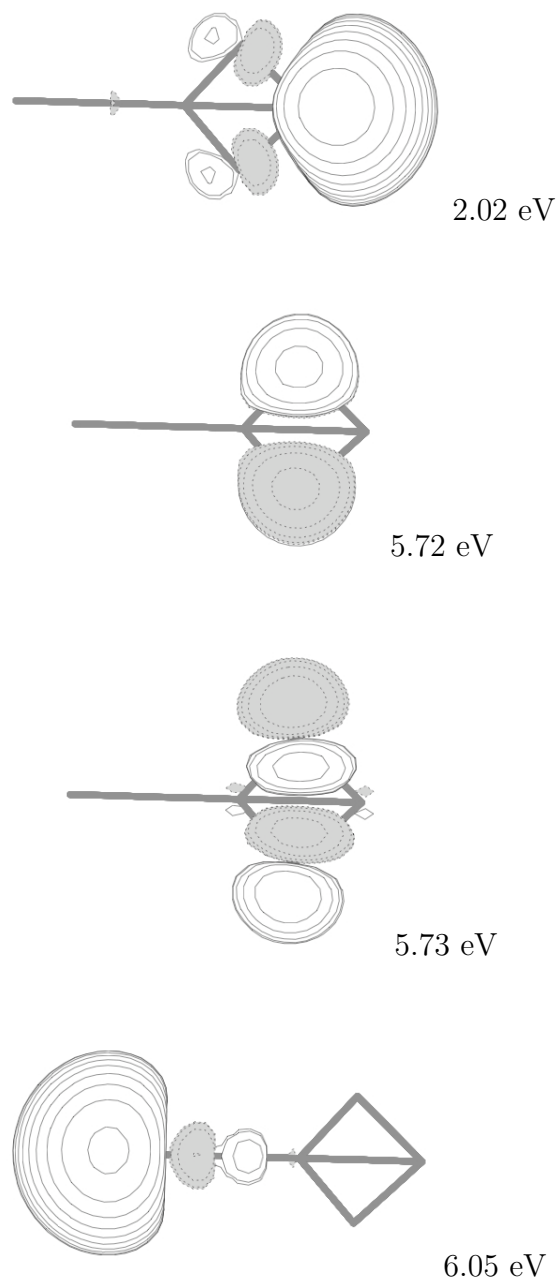


Figura C.2: Orbitales de Dyson para el isómero papalote de  $\text{Al}_3\text{O}_3^-$ . También se muestran los VEDEs asociados en la aproximación  $\text{P3/6-311+G}(2df,p)$ .

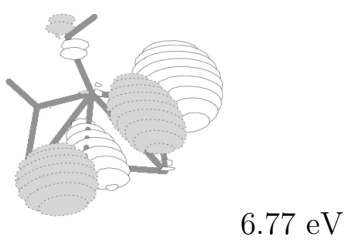
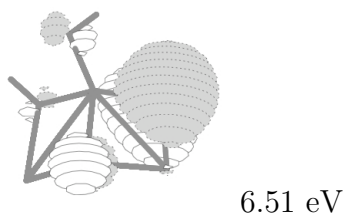
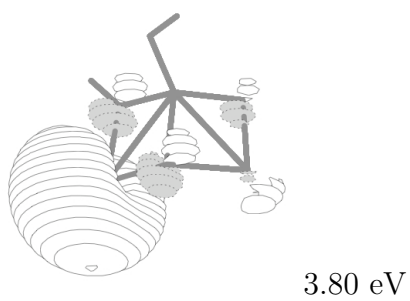
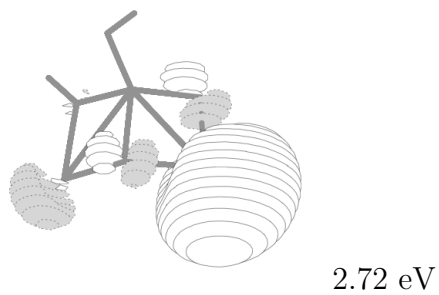


Figura C.3: Orbitales de Dyson para el isómero libro de  $\text{Al}_3\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})^-$ . También se muestran los VEDEs asociados en la aproximación P3/6-311+G(2df,p).

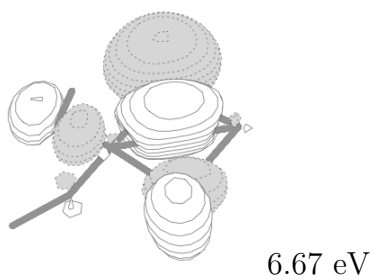
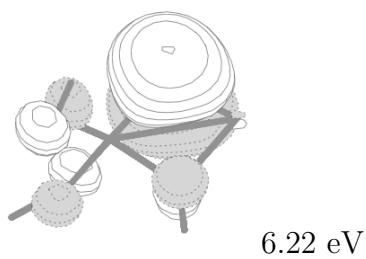
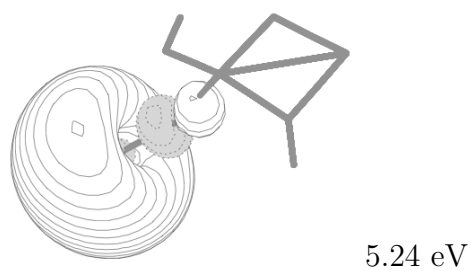
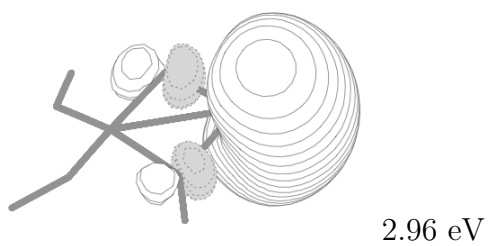


Figura C.4: Orbitales de Dyson para el isómero papalote de  $\text{Al}_3\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})^-$ . También se muestran los VEDEs asociados en la aproximación  $\text{P3/6-311+G}(2df,p)$ .

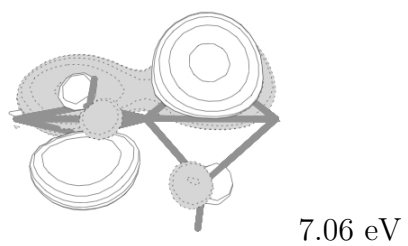
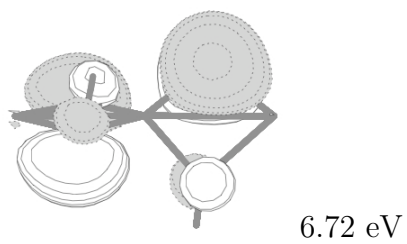
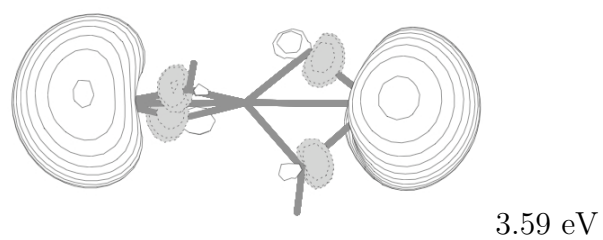
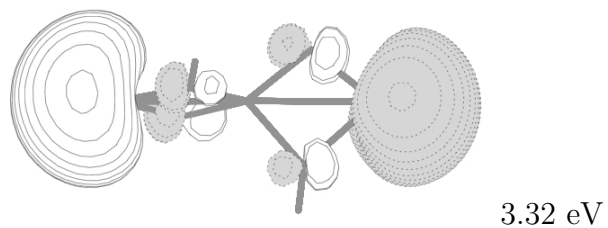


Figura C.5: Orbitales de Dyson para el isómero anillo doble de  $\text{Al}_3\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})^-$ . También se muestran los VEDEs asociados en la aproximación P3/6-311+G(2df,p).



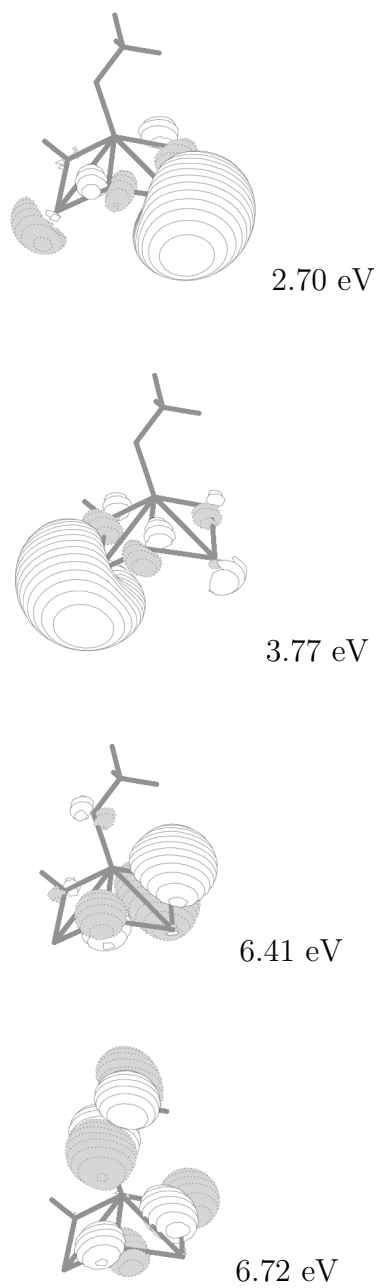


Figura C.6: Orbitales de Dyson para el isómero libro de  $\text{Al}_3\text{O}_3(\text{CH}_3\text{OH})^-$ . También se muestran los VEDEs asociados en la aproximación P3/6-311+G(2*d*,*p*).

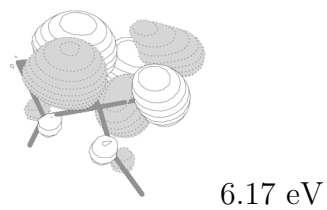
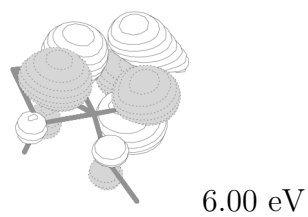
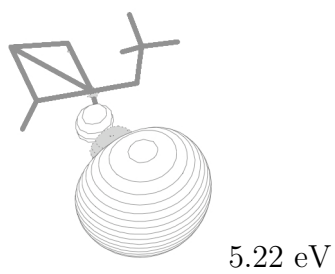
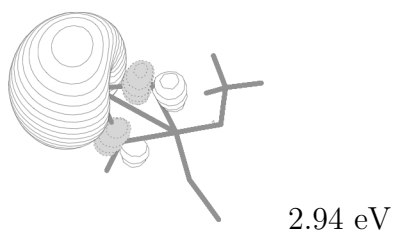


Figura C.7: Orbitales de Dyson para el isómero papalote de  $\text{Al}_3\text{O}_3(\text{CH}_3\text{OH})^-$ . También se muestran los VEDEs asociados en la aproximación P3/6-311+G(2d,p).

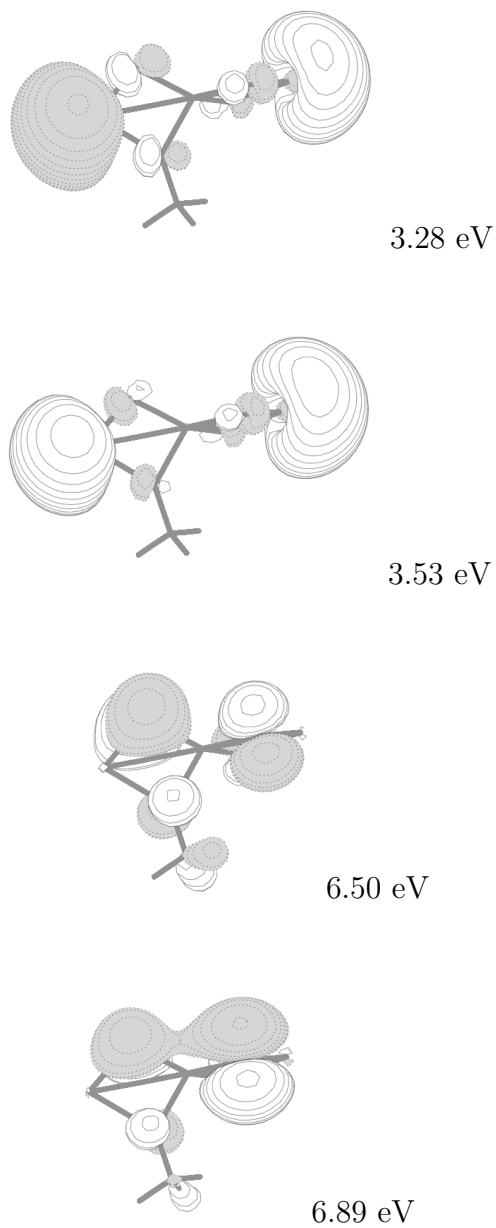


Figura C.8: Orbitales de Dyson para el isómero anillo doble de  $\text{Al}_3\text{O}_3(\text{CH}_3\text{OH})^-$ . También se muestran los VEDEs asociados en la aproximación  $\text{P3/6-311+G}(2d,p)$ .

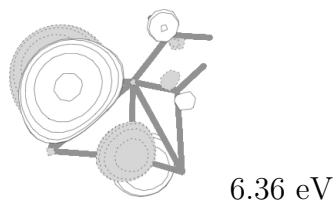
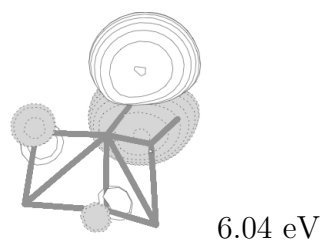
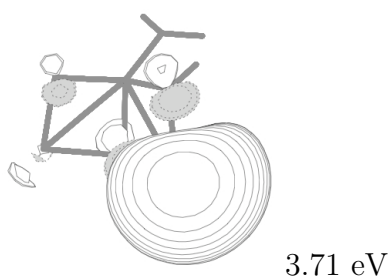
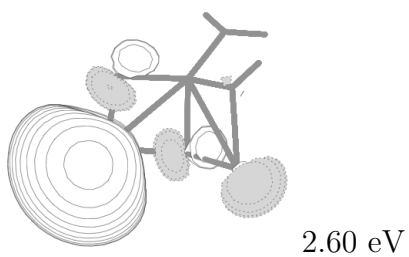


Figura C.9: Orbitales de Dyson para el isómero libro de  $\text{Al}_3\text{O}_3\text{NH}_3^-$ . También se muestran los VEDEs asociados en la aproximación  $\text{P3/6-311+G}(2df,p)$ .

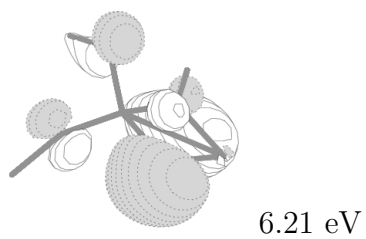
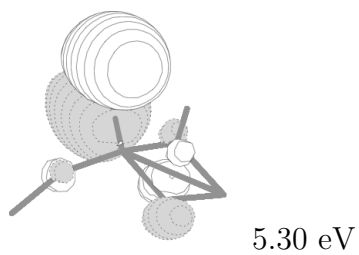
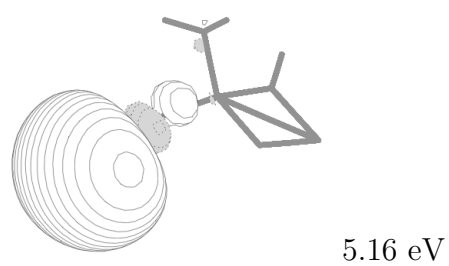
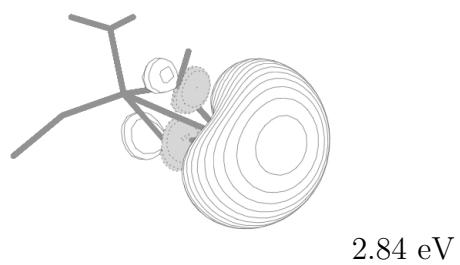


Figura C.10: Orbitales de Dyson para el isómero papalote de  $\text{Al}_3\text{O}_3\text{NH}_3^-$ . También se muestran los VEDEs asociados en la aproximación  $\text{P3/6-311+G}(2df,p)$ .

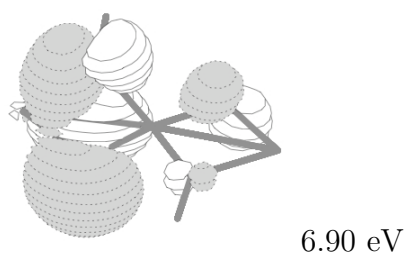
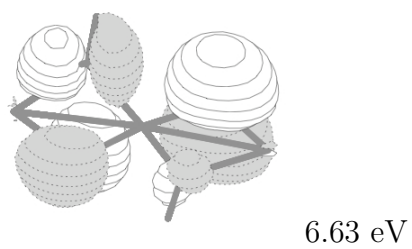
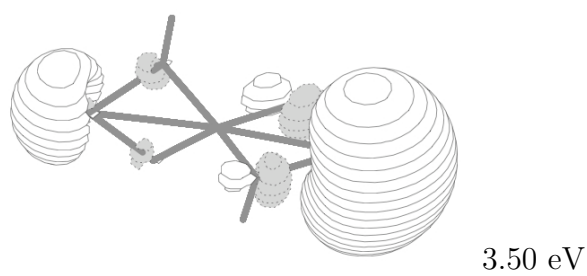
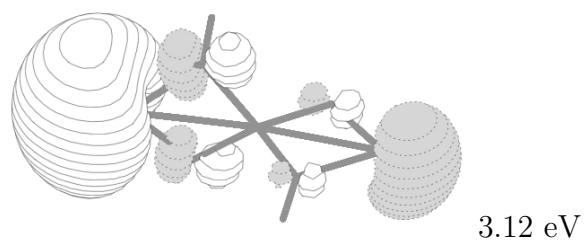


Figura C.11: Orbitales de Dyson para el isómero anillo doble de  $\text{Al}_3\text{O}_3\text{NH}_3^-$ . También se muestran los VEDEs asociados en la aproximación P3/6-311+G(2df,p).

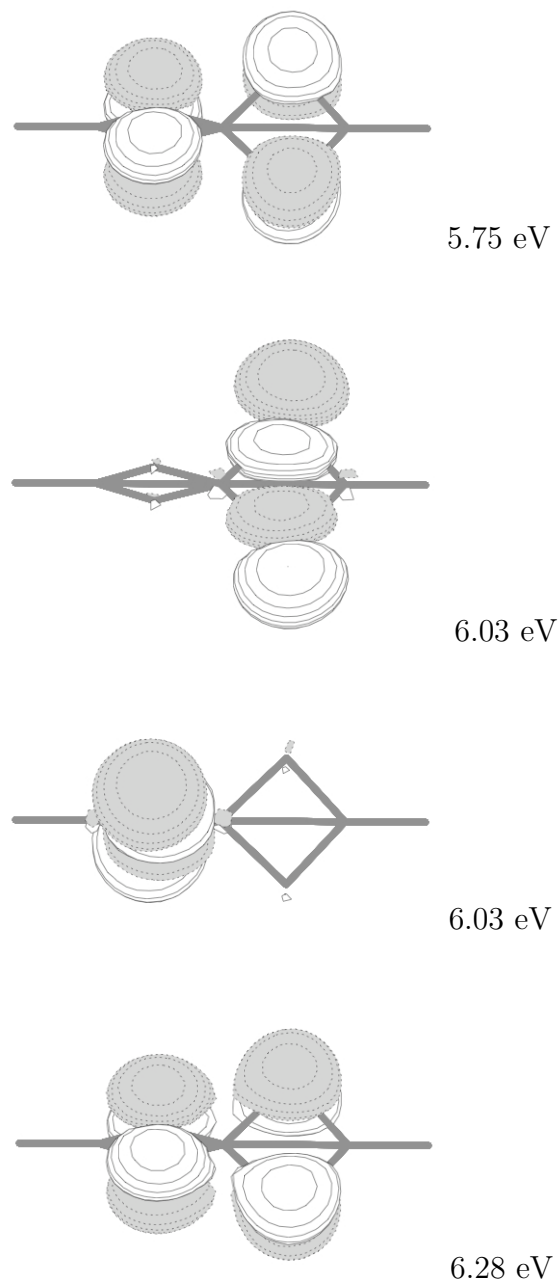


Figura C.12: Orbitales de Dyson para el isómero *i* de  $\text{Al}_3\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})^-$ . También se muestran los VEDEs asociados en la aproximación  $\text{P3/6-311+G}(2df,p)$ .

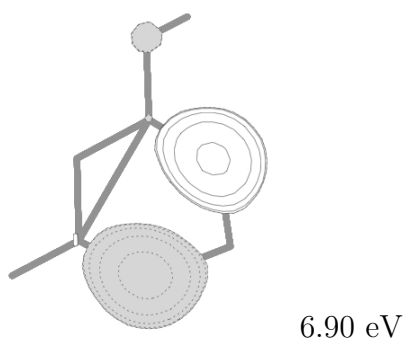
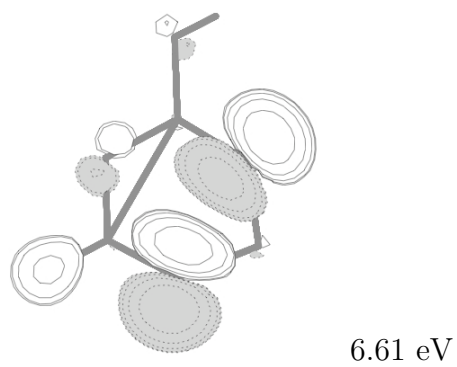
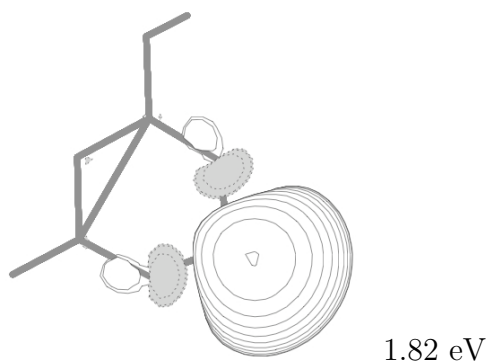


Figura C.13: Orbitales de Dyson para el isómero *ii* de  $\text{Al}_3\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})^-$ . También se muestran los VEDEs asociados en la aproximación  $\text{P3/6-311+G}(2df,p)$ .



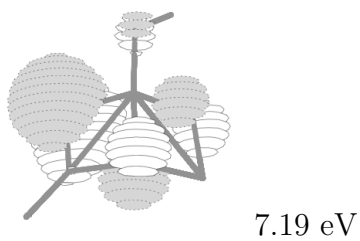
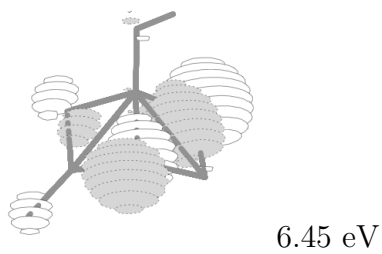
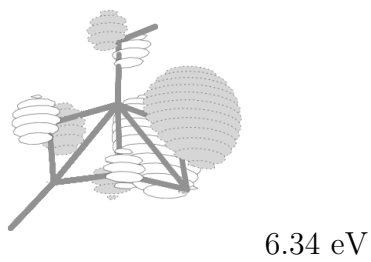
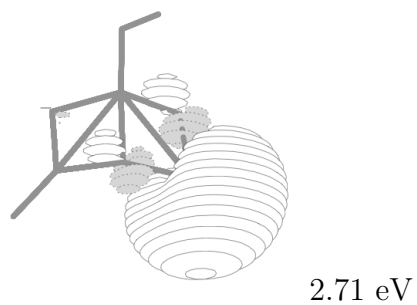


Figura C.14: Orbitales de Dyson para el isómero *iii* de  $\text{Al}_3\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})^-$ . También se muestran los VEDEs asociados en la aproximación  $\text{P3/6-311+G}(2df,p)$ .

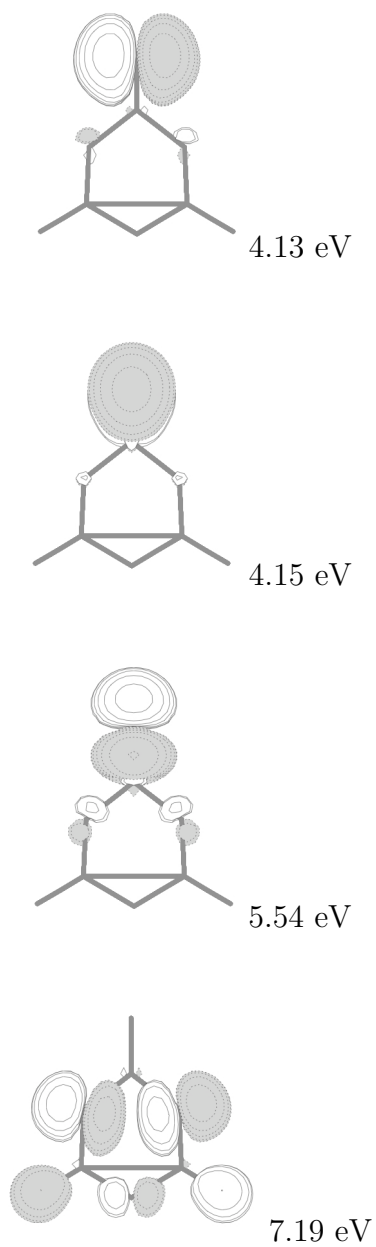


Figura C.15: Orbitales de Dyson para el isómero *iv* de  $\text{Al}_3\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})^-$ . También se muestran los VEDEs asociados en la aproximación  $\text{P3/6-311+G}(2df,p)$ .

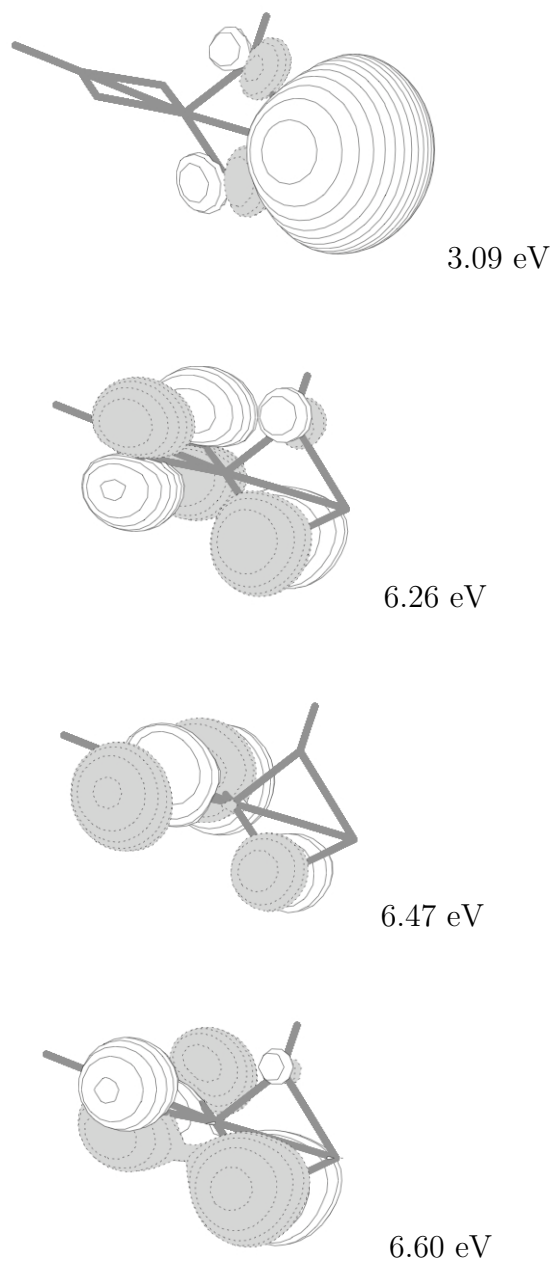


Figura C.16: Orbitales de Dyson para el isómero  $v$  de  $\text{Al}_3\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})^-$ . También se muestran los VEDEs asociados en la aproximación  $\text{P3/6-311+G}(2df,p)$ .

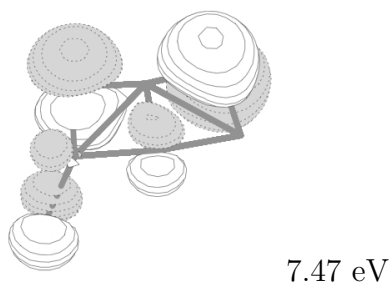
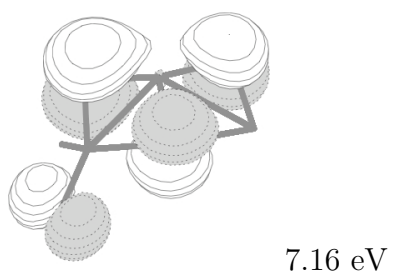
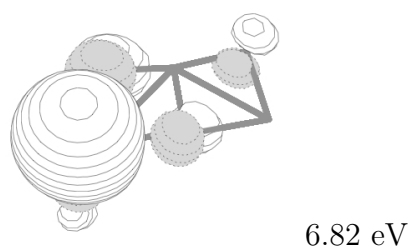
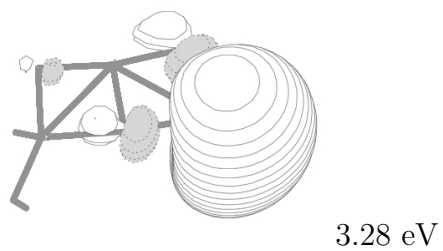


Figura C.17: Orbitales de Dyson para el isómero *vi* de  $\text{Al}_3\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})^-$ . También se muestran los VEDEs asociados en la aproximación P3/6-311+G(2df,p).

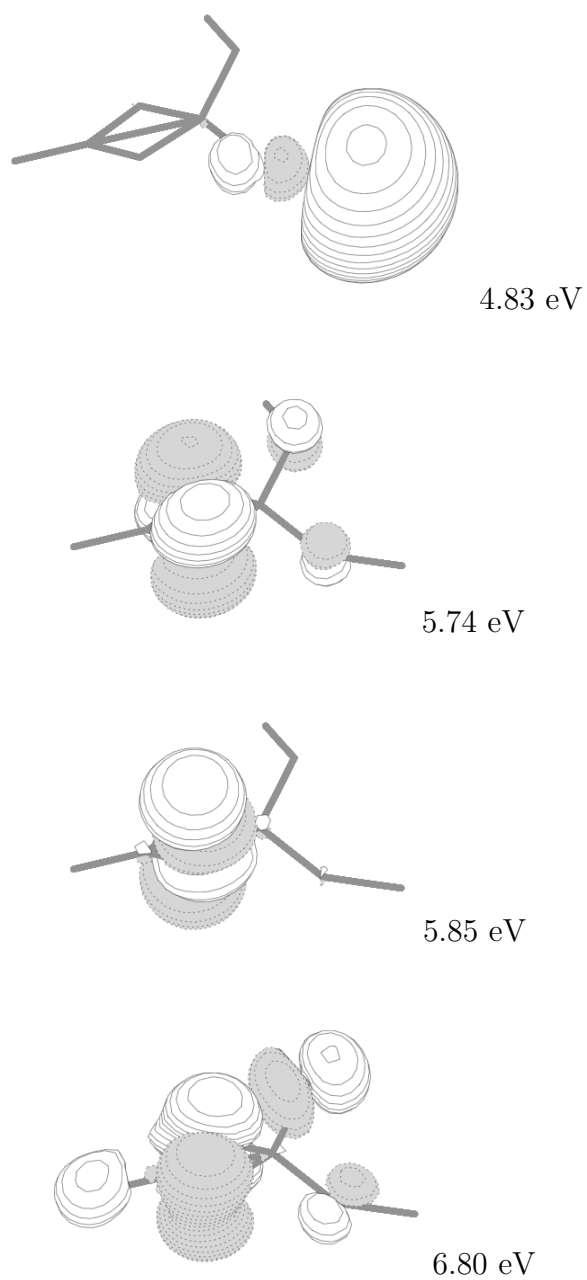


Figura C.18: Orbitales de Dyson para el isómero *vii* de  $\text{Al}_3\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})^-$ . También se muestran los VEDEs asociados en la aproximación  $\text{P3/6-311+G}(2df,p)$ .

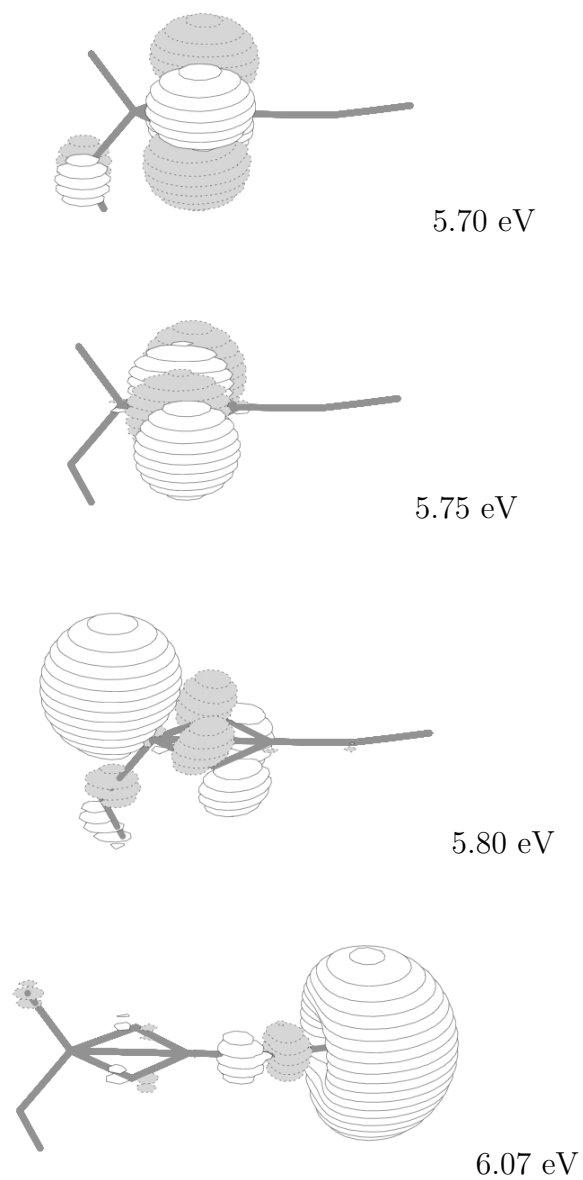


Figura C.19: Orbitales de Dyson para el isómero *viii* de  $\text{Al}_3\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})^-$ . También se muestran los VEDEs asociados en la aproximación P3/6-311+G(2*df*,*p*).

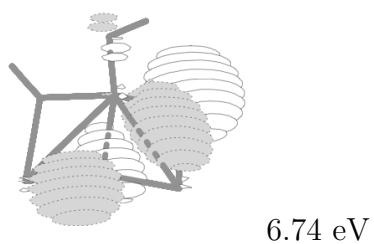
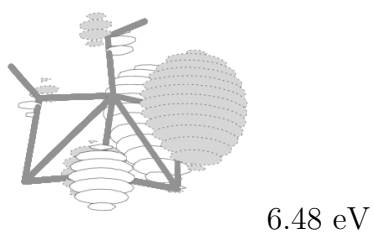
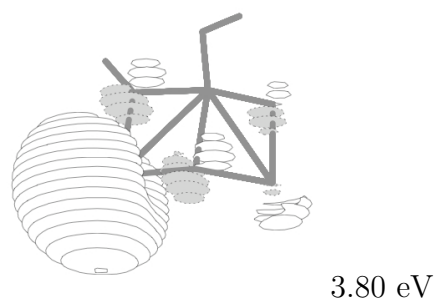
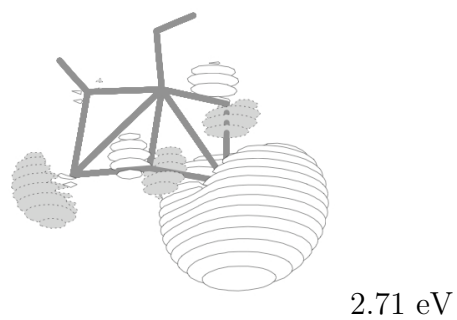


Figura C.20: Orbitales de Dyson para el isómero *ix* de  $\text{Al}_3\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})^-$ . También se muestran los VEDEs asociados en la aproximación  $\text{P3/6-311+G}(2df,p)$ .

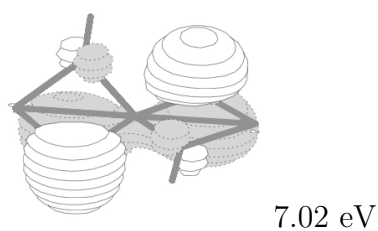
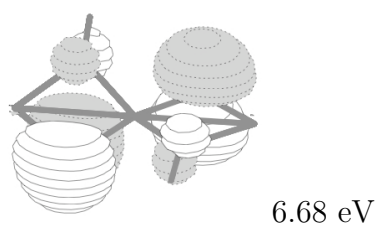
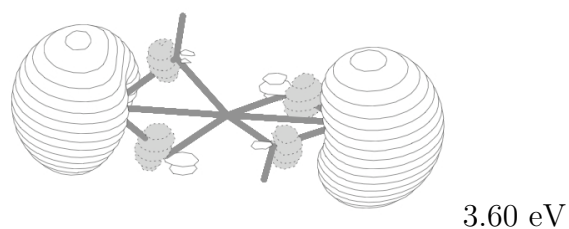
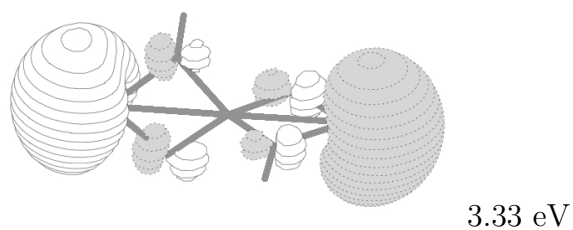


Figura C.21: Orbitales de Dyson para el isómero  $x$  de  $\text{Al}_3\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})^-$ . También se muestran los VEDEs asociados en la aproximación  $\text{P3/6-311+G}(2df,p)$ .



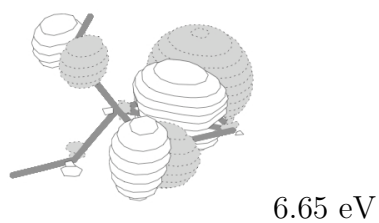
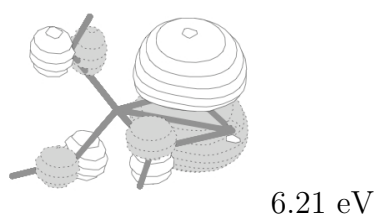
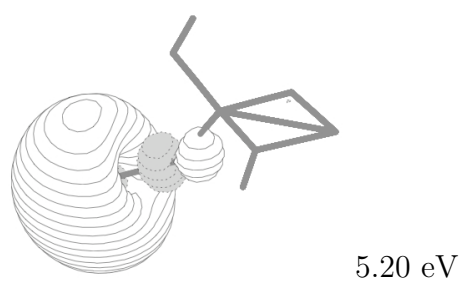
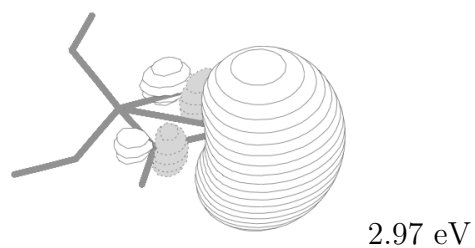


Figura C.22: Orbitales de Dyson para el isómero *xi* de  $\text{Al}_3\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})^-$ . También se muestran los VEDEs asociados en la aproximación P3/6-311+G(2*df*,*p*).

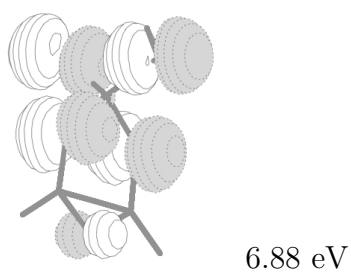
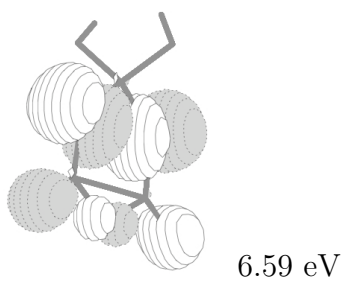
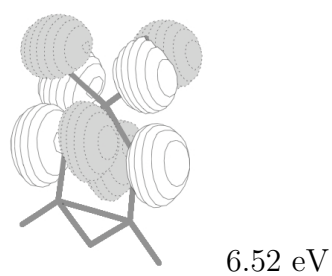
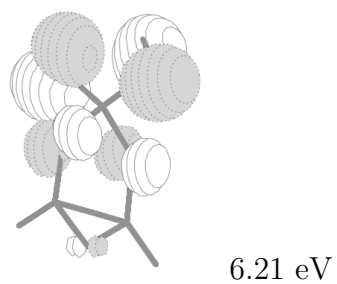


Figura C.23: Orbitales de Dyson para el isómero A de  $\text{Al}_3\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})_2^-$ . También se muestran los VEDEs asociados en la aproximación P3/6-311+G(2df,p).

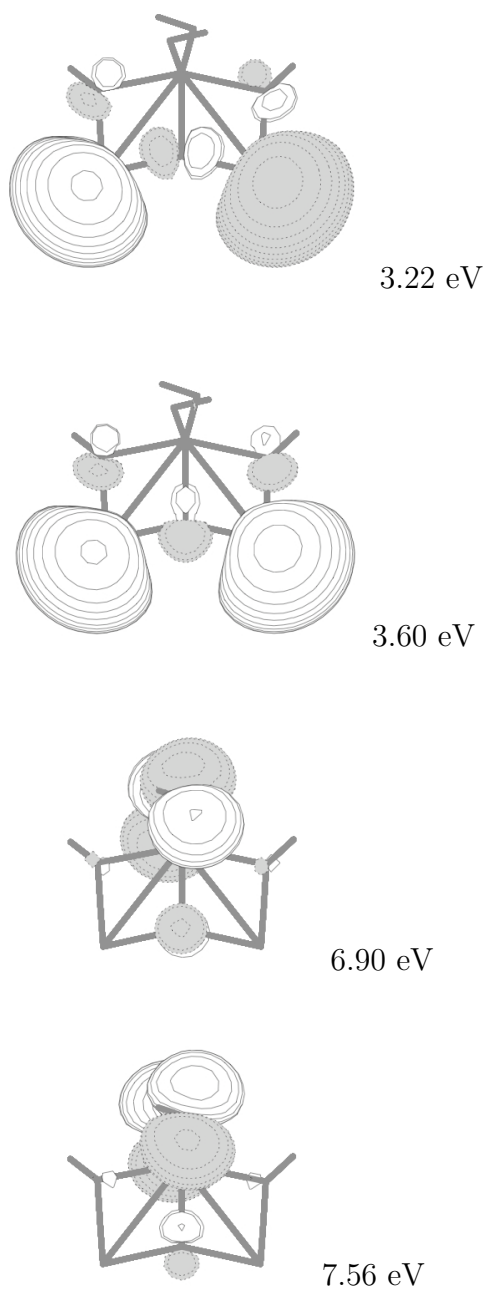


Figura C.24: Orbitales de Dyson para el isómero I de  $\text{Al}_3\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})_2^-$ . También se muestran los VEDEs asociados en la aproximación  $\text{P3/6-311+G}(2df,p)$ .

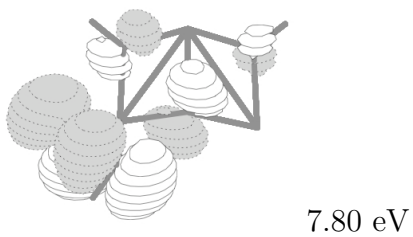
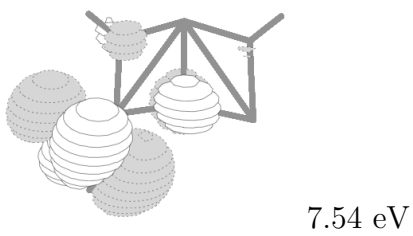
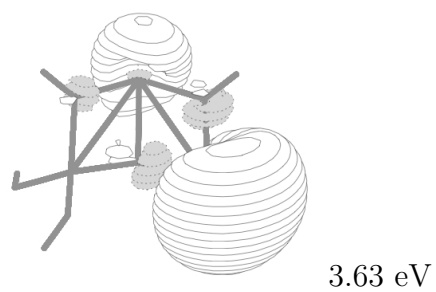
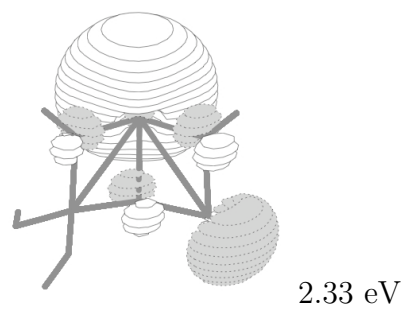


Figura C.25: Orbitales de Dyson para el isómero III de  $\text{Al}_3\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})_2^-$ . También se muestran los VEDEs asociados en la aproximación  $\text{P3}/6\text{-}311+\text{G}(2df,p)$ .

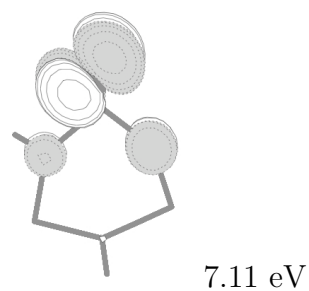
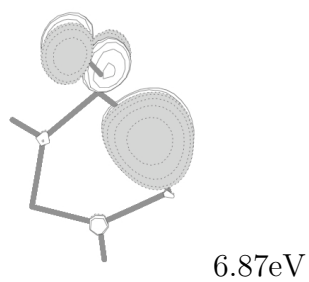
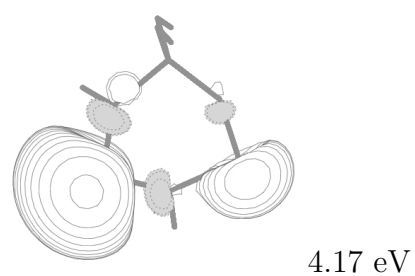
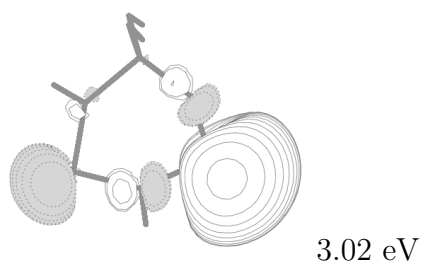


Figura C.26: Orbitales de Dyson para el isómero IV de  $\text{Al}_3\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})_2^-$ . También se muestran los VEDEs asociados en la aproximación P3/6-311+G(2df,p).

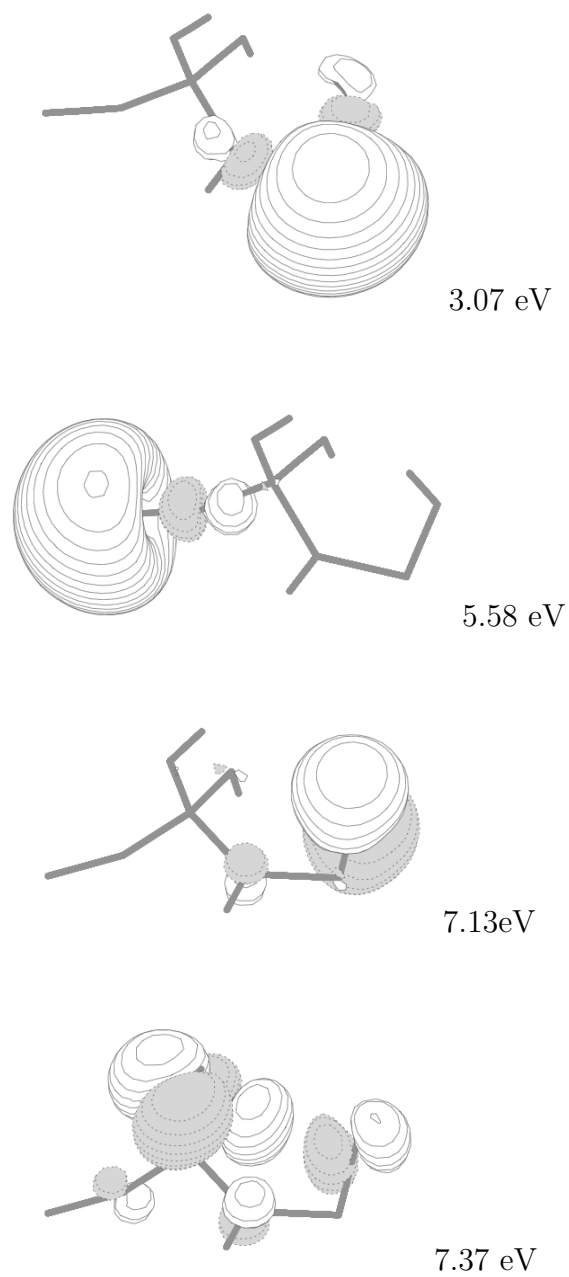


Figura C.27: Orbitales de Dyson para el isómero V de  $\text{Al}_3\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})_2^-$ . También se muestran los VEDEs asociados en la aproximación  $\text{P3/6-311+G}(2df,p)$ .

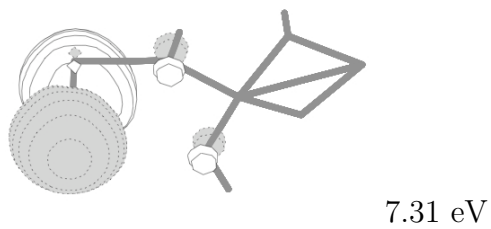
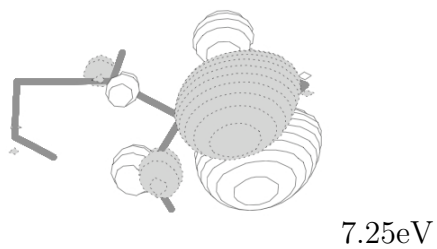
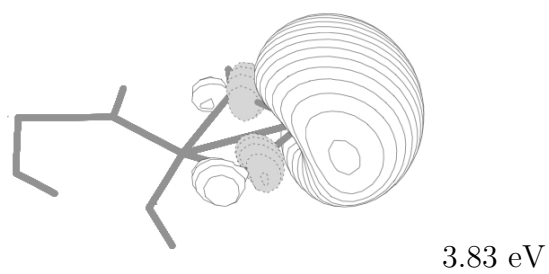
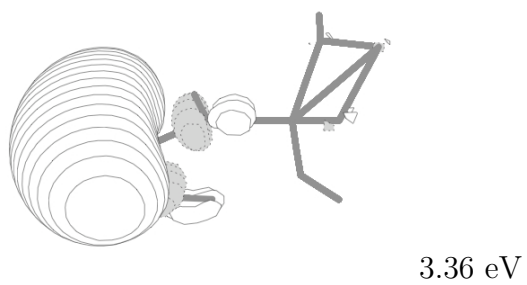


Figura C.28: Orbitales de Dyson para el isómero VI de  $\text{Al}_3\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})_2^-$ . También se muestran los VEDEs asociados en la aproximación P3/6-311+G(2df,p).

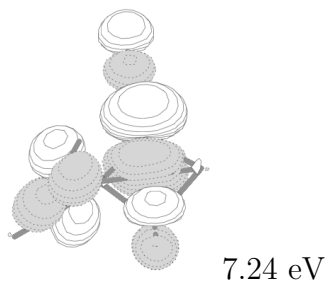
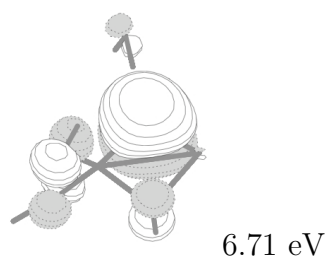
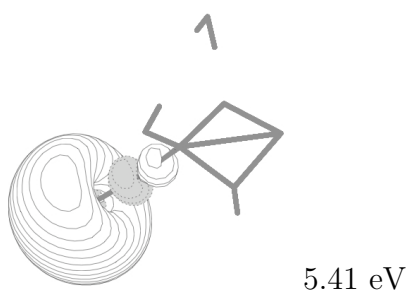
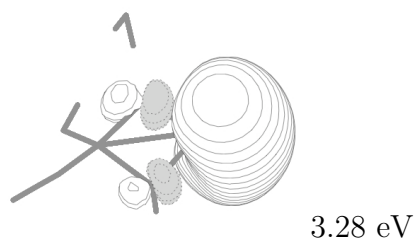


Figura C.29: Orbitales de Dyson para el isómero C de  $\text{Al}_3\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})_2^-$ . También se muestran los VEDEs asociados en la aproximación  $\text{P3/6-311+G}(2df,p)$ .



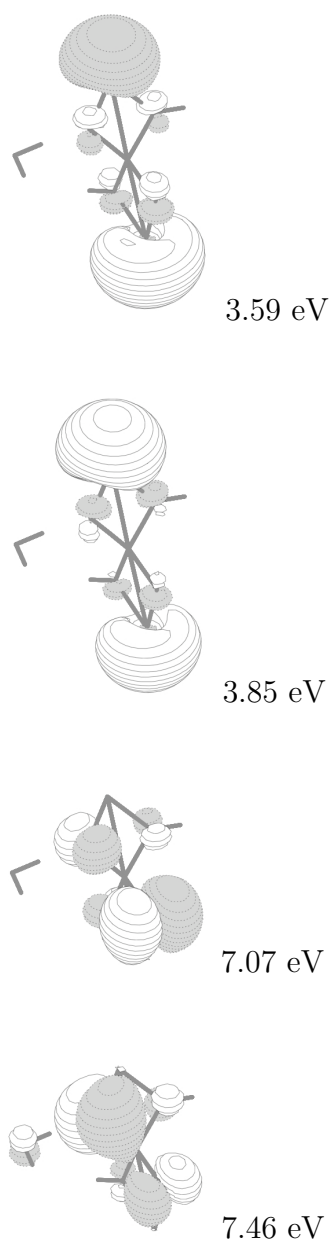


Figura C.30: Orbitales de Dyson para el isómero D de  $\text{Al}_3\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})_2^-$ . También se muestran los VEDEs asociados en la aproximación P3/6-311+G(2df,p).

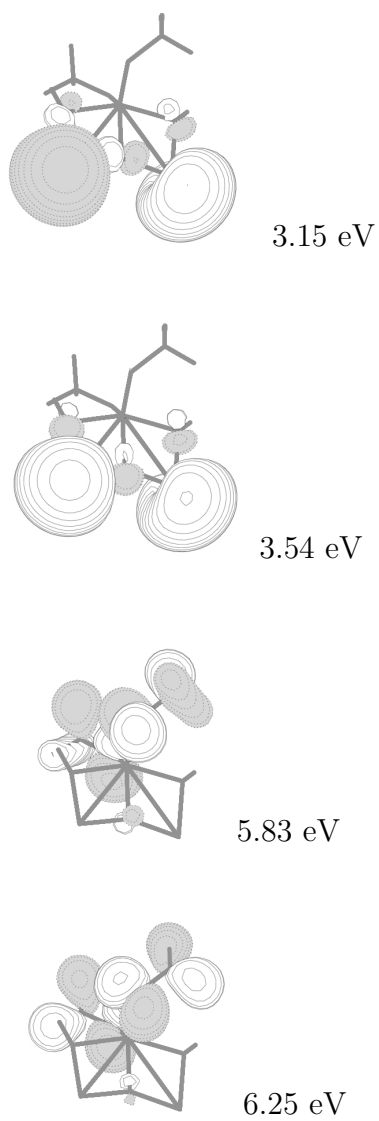


Figura C.31: Orbitales de Dyson para el isómero F de  $\text{Al}_3\text{O}_3(\text{CH}_3\text{OH})_2^-$ . También se muestran los VEDEs asociados en la aproximación P3/6-311+G\*\*.

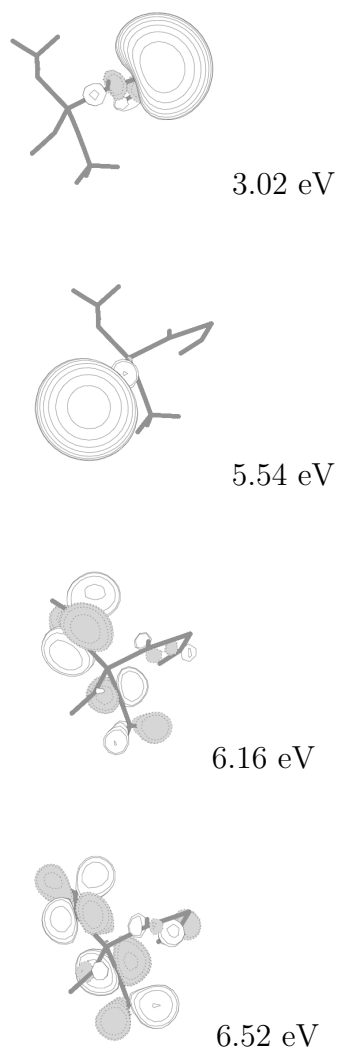


Figura C.32: Orbitales de Dyson para el isómero G de  $\text{Al}_3\text{O}_3(\text{CH}_3\text{OH})_2^-$ . También se muestran los VEDEs asociados en la aproximación P3/6-311+G\*\*.

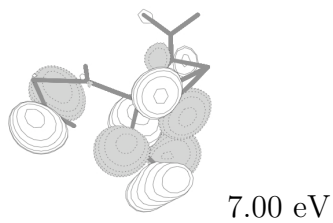
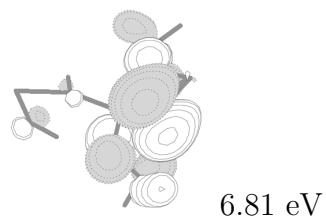
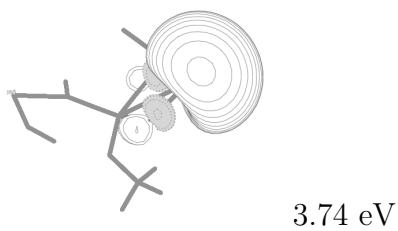
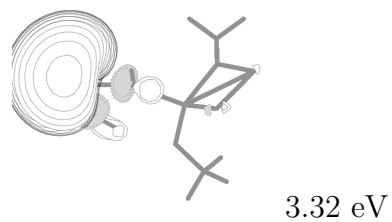
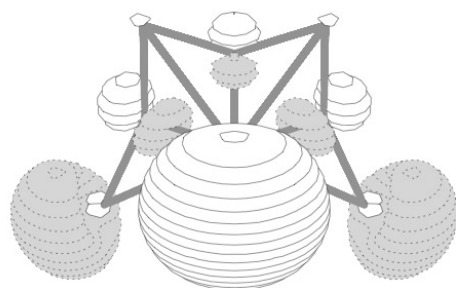
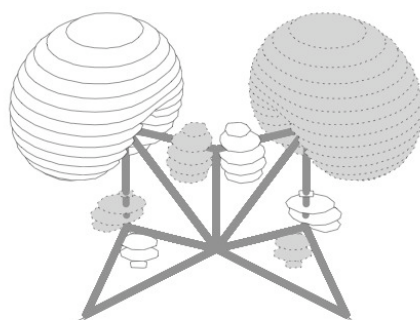


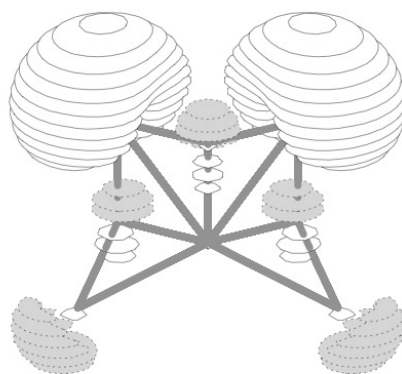
Figura C.33: Orbitales de Dyson para el isómero H de  $\text{Al}_3\text{O}_3(\text{CH}_3\text{OH})_2^-$ . También se muestran los VEDEs asociados en la aproximación P3/6-311+G\*\*.



2.57 eV

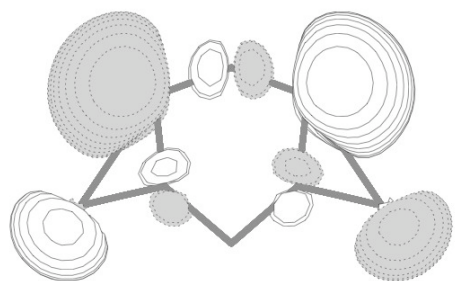


3.62 eV

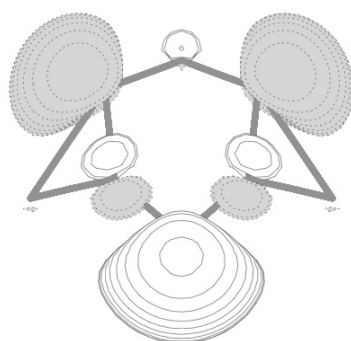


4.18 eV

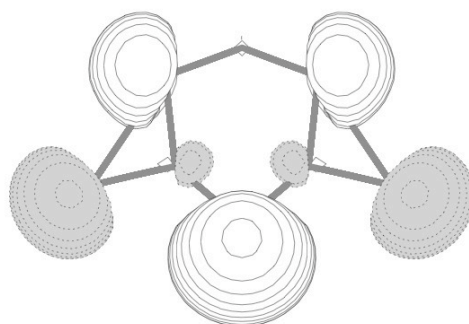
Figura C.34: Orbitales de Dyson para el isómero  $\alpha$  de  $\text{Al}_5\text{O}_3^-$ . También se muestran los VEDEs asociados en la aproximación  $\text{OVGF}/6\text{-}311+\text{G}(2df,p)$ .



3.09 eV



3.34 eV



3.85 eV

Figura C.35: Orbitales de Dyson para el isómero  $\beta$  de  $\text{Al}_5\text{O}_3^-$ . También se muestran los VEDEs asociados en la aproximación  $\text{OVGF}/6\text{-}311+\text{G}(2df,p)$ .

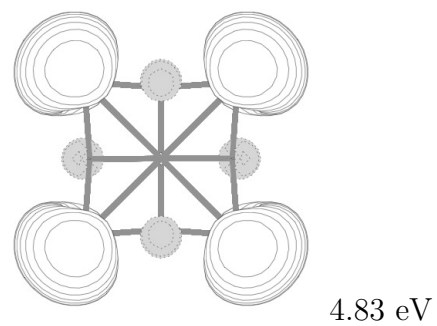
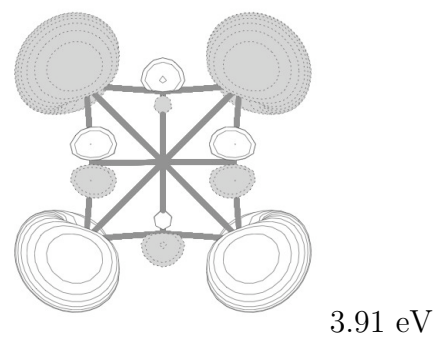
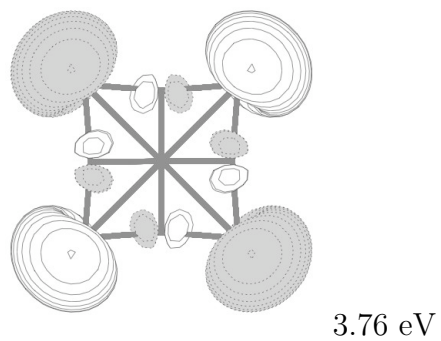


Figura C.36: Orbitales de Dyson para el isómero  $\gamma$  de  $\text{Al}_5\text{O}_4^-$ . También se muestran los VEDEs asociados en la aproximación  $\text{P3/6-311+G}(2df,p)$ .

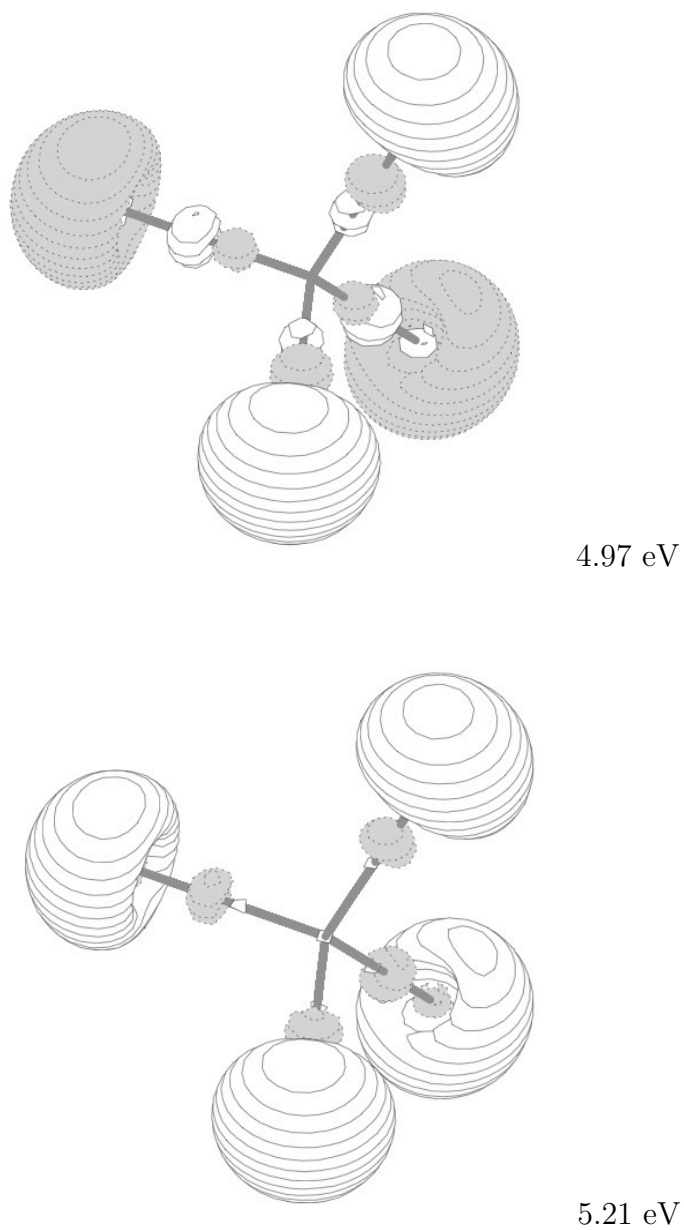


Figura C.37: Orbitales de Dyson para el isómero  $\delta$  de  $\text{Al}_5\text{O}_4^-$ . También se muestran los VEDEs asociados en la aproximación  $\text{P3/6-311+G}(2df,p)$ .



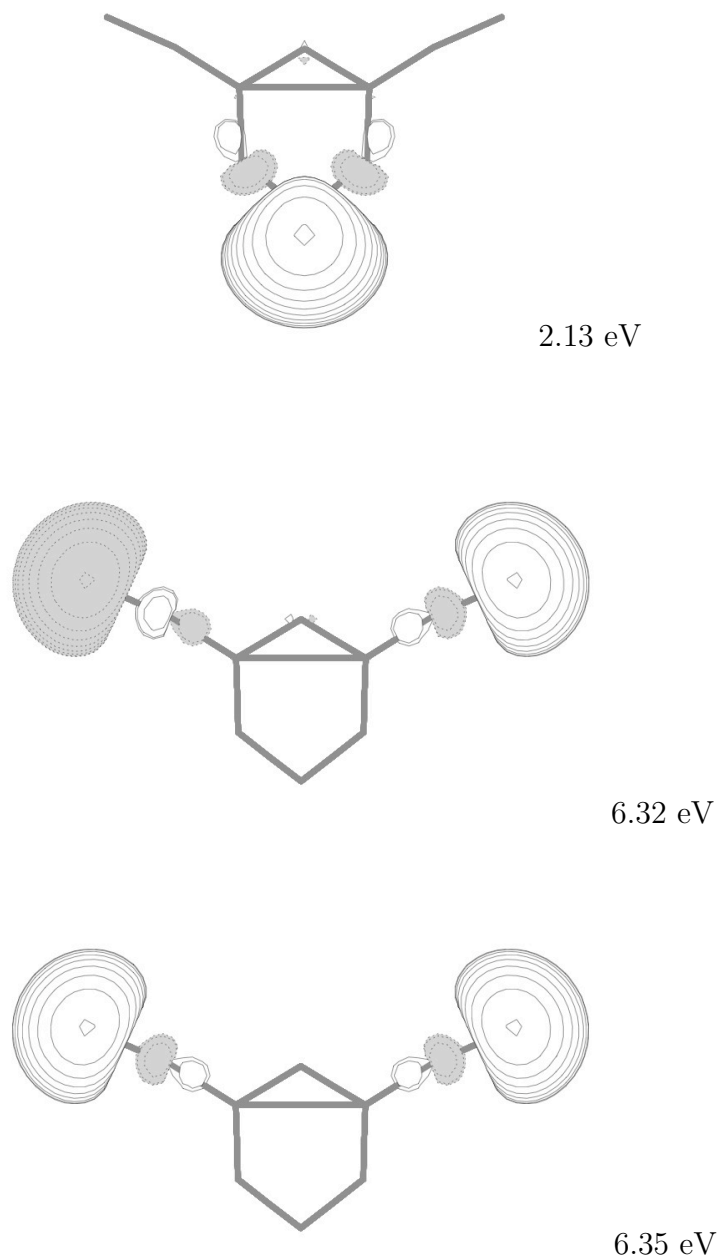


Figura C.38: Orbitales de Dyson para el isómero  $\epsilon$  de  $\text{Al}_5\text{O}_5^-$ . También se muestran los VEDEs asociados en la aproximación  $\text{OVGF}/6\text{-}311+\text{G}(2df,p)$ .

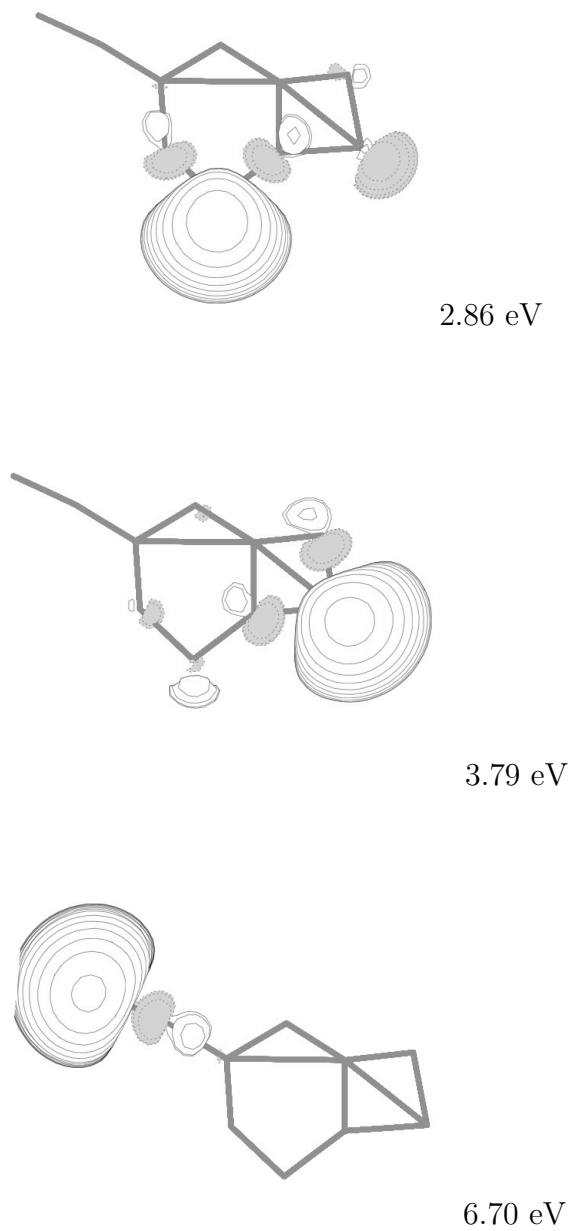
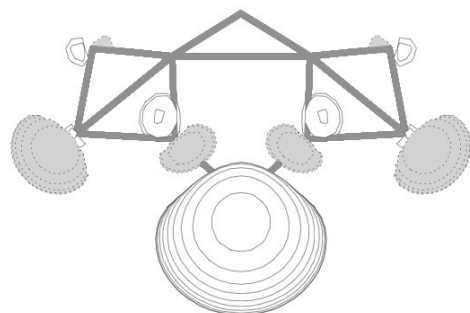
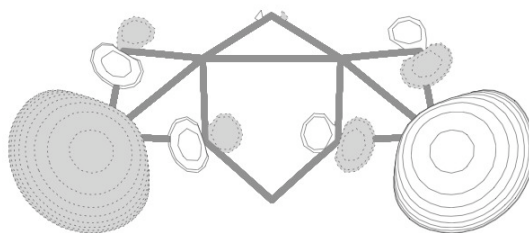


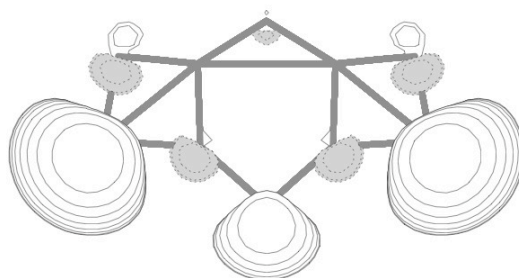
Figura C.39: Orbitales de Dyson para el isómero  $\zeta$  de  $\text{Al}_5\text{O}_5^-$ . También se muestran los VEDEs asociados en la aproximación  $\text{OVGF}/6\text{-}311+\text{G}(2df,p)$ .



3.44 eV

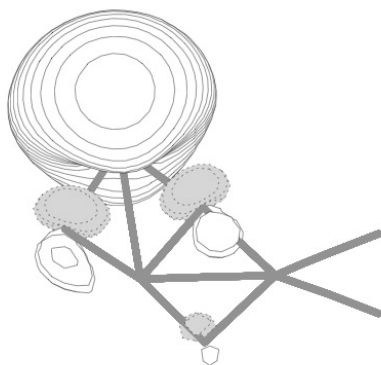


4.18 eV

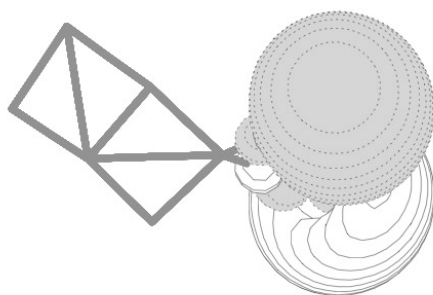


4.48 eV

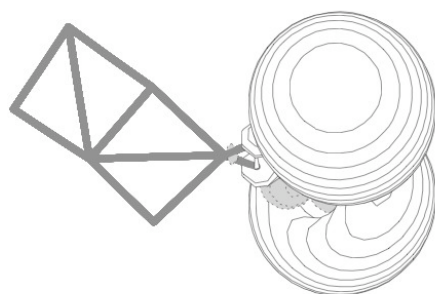
Figura C.40: Orbitales de Dyson para el isómero  $\eta$  de  $\text{Al}_5\text{O}_5^-$ . También se muestran los VEDEs asociados en la aproximación  $\text{OVGF}/6\text{-}311+\text{G}(2df,p)$ .



3.63 eV



5.71 eV



5.83 eV

Figura C.41: Orbitales de Dyson para el isómero  $\theta$  de  $\text{Al}_5\text{O}_5^-$ . También se muestran los VEDEs asociados en la aproximación  $\text{OVGF}/6\text{-}311+\text{G}(2df,p)$ .

---

## Referencias

---

- [1] R. L. JOHNSTON, *Atomic and Molecular Clusters*, Taylor & Francis, Gran Bretaña, 2002.
- [2] J. M. PARNIS, E. ESCOBAR-CABRERA, M. G. K. THOMPSON, J. P. JACULA, R. D. LAFLEUR, A. GUEVARA-GARCÍA, A. MARTÍNEZ, y D. M. RAYNER, *J. Phys. Chem. A* **109**, 7046 (2005).
- [3] F. A. AKIN y C. C. JARROLD, *J. Chem. Phys.* **118**, 5841 (2003).
- [4] G. MELONI, M. J. FERGUSON, y D. M. NEUMARK, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **5**, 4073 (2003).
- [5] U. DAS, K. RAGHAVACHARI, y C. C. JARROLD, *J. Chem. Phys.* **122**, 014313 (2005).
- [6] S. D. WORLEY, *Chem. Rev.* **71**, 295 (1971).
- [7] H. WU, X. LI, X.-B. WANG, C.-F. DING, y L.-S. WANG, *J. Chem. Phys.* **109**, 449 (1998).
- [8] F. A. AKIN y C. C. JARROLD, *J. Chem. Phys.* **118**, 1773 (2003).
- [9] A. MARTÍNEZ, F. J. TENORIO, y J. V. ORTIZ, *J. Phys. Chem. A* **105**, 8787 (2001).
- [10] F. A. AKIN y C. C. JARROLD, *J. Chem. Phys.* **120**, 8698 (2004).

- 
- [11] F. J. TENORIO, I. MURRAY, A. MARTÍNEZ, K. J. KLABUNDE, y J. V. ORTIZ, *J. Chem. Phys.* **120**, 7955 (2004).
- [12] R. B. WYRWAS, C. C. JARROLD, U. DAS, y K. RAGHAVACHARI, *J. Chem. Phys.* **124**, 201101 (2006).
- [13] M. J. FRISCH, G. W. TRUCKS, H. B. SCHLEGEL, y ET. AL., *Gaussian 03 revisión B.05*, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA (2003).
- [14] A. D. BECKE, *J. Chem. Phys.* **98**, 5648 (1993).
- [15] C. LEE, W. YANG, y R. G. PARR, *Phys. Rev. B* **37**, 785 (1988).
- [16] B. MIELICH, A. SAVIN, H. STOLL, y H. PREUSS, *Chem. Phys. Lett.* **157**, 200 (1989).
- [17] P. J. STEPHENS, F. J. DEVLIN, C. F. CHABALOWSKI, y M. J. FRISCH, *J. Phys. Chem.* **98**, 11623 (1994).
- [18] R. KRISHNAN, J. S. BINKLEY, R. SEEGER, y J. A. POPLE, *J. Chem. Phys.* **72**, 650 (1980).
- [19] T. CLARK, J. CHANDRASEKHAR, G. W. SPITZNAGEL, y P. V. R. SCHLEYER, *J. Comput. Chem.* **4**, 294 (1983).
- [20] M. J. FRISCH, J. A. POPLE, y J. S. BINKLEY, *J. Chem. Phys.* **80**, 3265 (1984).
- [21] A. D. MCLEAN y G. S. CHANDLER, *J. Chem. Phys.* **72**, 5639 (1980).
- [22] A. MARTÍNEZ, F. J. TENORIO, y J. V. ORTIZ, *J. Phys. Chem. A* **107**, 2589 (2003).
- [23] A. MARTÍNEZ, F. J. TENORIO, y J. V. ORTIZ, *J. Phys. Chem. A* **105**, 11291 (2001).
- [24] A. MARTÍNEZ, L. E. SANSORES, R. SALCEDO, F. J. TENORIO, y J. V. ORTIZ, *J. Phys. Chem. A* **106**, 10630 (2002).
- [25] S. GOWTHAM, K. C. LAU, M. DESHPANDE, R. PANDEY, A. K. GIANNOTTO, y G. S. GROENEWOLD, *J. Phys. Chem. A* **108**, 5081 (2004).

- [26] C. PENG, P. Y. AYALA, H. B. SCHLEGEL, y M. J. FRISCH, *J. Comput. Chem.* **17**, 49 (1996).
- [27] C. PENG y H. B. SCHLEGEL, *Israel J. of Chem* **33**, 449 (1993).
- [28] T. A. HALGREN y W.Ñ. LIPSCOMB, *Chem. Phys. Lett.* **49**, 225 (1977).
- [29] J. V. ORTIZ, *Adv. Quantum Chem.* **35**, 33 (1999).
- [30] J. LINDERBERG y Y. ÖHRN, *Propagators in Quantum Chemistry*, John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey, 2a edición, 2004.
- [31] J. V. ORTIZ, *J. Chem. Phys.* **104**, 7599 (1996).
- [32] P. FLÜKIGER, H. P. LÜTHI, S. PORTMANN, y J. WEBER, *MOLEKEL 4.0*, Swiss Center for Scientific Computing, Manno (Switzerland), 2000.
- [33] N. MÜLLER y A. FALK, *BALL & STICK 3.7.6, molecular graphics software for MacOS*, Johannes Kepler University, Linz, Austria, 2000.
- [34] G. SCHAFTENAAR y J. H. NOORDIK, *J. Comput.-Aided Mol. Design* **14**, 123 (2000).
- [35] A. GUEVARA-GARCÍA, A. MARTÍNEZ, y J. V. ORTIZ, *J. Chem. Phys.* **122**, 214309 (2005).
- [36] U. DAS y K. RAGAVACHARI, *J. Chem. Phys.* **124**, 021101 (2006).
- [37] A. GUEVARA-GARCÍA, A. MARTÍNEZ, y J. V. ORTIZ, *J. Chem. Phys.* **126**, 024309 (2007).
- [38] A. GUEVARA-GARCÍA, A. MARTÍNEZ, y J. V. ORTIZ, *J. Chem. Phys.* **124**, 214304 (2006).
- [39] C. COHEN-TANNOUDJI, B. DIU, y F. LALOË, *Quantum Mechanics*, volumen I, Hermann and Jonh Wiley & Sons, Francia, 1977.
- [40] I. LEVINE, *Quantum Chemistry*, Prentice Hall, U.S.A., 5a edición, 2000.
- [41] P. HOHENBERG y W. KOHN, *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964).
- [42] W. KOHN y L. J. SHAM, *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965).

- [43] R. G. PARR y W. YANG, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, International Series of Monographs on Chemistry, Oxford Science Publications, Nueva York, 1989.
- [44] W. KOCH y M. C. HOLTHAUSEN, *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, WILEY-VCH, Weinheim, República Federal de Alemania, segunda edición, 2001.
- [45] D. M. CEPERLY y B. J. ALDER, *Phys. Rev. Lett.* , 566 (1980).
- [46] S. J. VOSKO, L. WILK, y M.ÑUSAIR, *Can. J. Phys.* **58**, 1200 (1980).
- [47] W. KOHN, A. D. BECKE, y R. G. PARR, *J. Phys. Chem.* **100**, 12974 (1996).
- [48] A. D. BECKE, *Phys. Rev. A* **38**, 3098 (1988).
- [49] R. G. PARR, R. A. DONNELLY, M. LEVY, y W. E. PALKE, *J. Chem. Phys.* **68**, 3801 (1978).
- [50] R. G. PARR y R. G. PEARSON, *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 7512 (1983).
- [51] P. GEERLINGS, F. D. PROFT, y W. LANGENAEKER, *Chem. Rev.* **103**, 1793 (2003).
- [52] P. W. AYERS y R. G. PARR, *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 2007 (2001).
- [53] J. V. ORTIZ, *Computational Chemistry: Reviews of Current Trends*, volumen 2, World Scientific, Singapur, 1997.
- [54] P.-O. LÖWDIN, *Phys. Rev.* **139**, A357 (1965).
- [55] J. SIMONS, *J. Chem. Phys.* **64**, 4541 (1976).
- [56] W. VON NIESSEN, J. SCHIRMER, y L. S. CEDERBAUM, *Comput. Phys. Rep.* **1**, 57 (1984).
- [57] O. DOLGOUNITCHEVA, V. G. ZAKRZEWSKI, y J. V. ORTIZ, *Int. J. Quant. Chem* **65**, 463 (1997).
- [58] O. DOLGOUNITCHEVA, V. G. ZAKRZEWSKI, y J. V. ORTIZ, *Int. J. Quant. Chem* **80**, 831 (2000).



---

## Trabajos Publicados

---

# Addition of water, methanol, and ammonia to $\text{Al}_3\text{O}_3^-$ clusters: Reaction products, transition states, and electron detachment energies

Alfredo Guevara-García and Ana Martínez<sup>a)</sup>

*Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM),  
Circuito Exterior s/n, Ciudad Universitaria, P.O. Box 70-360, Coyoacán 04510, Distrito Federal México*

J. V. Ortiz

*Department of Chemistry, Kansas State University, Manhattan, Kansas 66506-3701*

(Received 22 February 2005; accepted 12 April 2005; published online 6 June 2005)

Products of reactions between the book and kite isomers of  $\text{Al}_3\text{O}_3^-$  and three important molecules are studied with electronic structure calculations. Dissociative adsorption of  $\text{H}_2\text{O}$  or  $\text{CH}_3\text{OH}$  is highly exothermic and proton-transfer barriers between anion-molecule complexes and the products of these reactions are low. For  $\text{NH}_3$ , the reaction energies are less exothermic and the corresponding barriers are higher. Depending on experimental conditions,  $\text{Al}_3\text{O}_3^- (\text{NH}_3)$  coordination complexes or products of dissociative adsorption may be prepared. Vertical electron detachment energies of stable anions are predicted with *ab initio* electron propagator calculations and are in close agreement with experiments on  $\text{Al}_3\text{O}_3^-$  and its products with  $\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{CH}_3\text{OH}$ . Changes in the localization properties of two Al-centered Dyson orbitals account for the differences between the photoelectron spectra of  $\text{Al}_3\text{O}_3^-$  and those of the product anions. © 2005 American Institute of Physics.  
[DOI: 10.1063/1.1926279]

## INTRODUCTION

Reactions on metal-oxide surfaces that are exposed to aqueous solutions underline many of the bulk processes studied by earth and environmental scientists and have been exploited in a host of industrial processes.<sup>1</sup> Aluminum oxide minerals are ubiquitous on the earth's crust and alternative morphologies provide catalytic supports and optical waveguides in a broad range of technologies. The variety and complexity of this chemistry have stimulated efforts to understand fundamental reactions at the molecular level. With new techniques of synthesis and separation, it is possible to examine the reactivity of isolated  $\text{Al}_n\text{O}_m$  clusters. Given the pervasive presence of hydroxides on active surfaces, reactions between aluminum oxide clusters and water have been studied to identify structural and mechanistic trends.<sup>2</sup> Several kinds of spectrometric probes have been applied to aluminum oxide and hydroxide clusters.<sup>3–10</sup>

Anion photoelectron spectra<sup>4–9</sup> and theoretical interpretations<sup>11–20</sup> of them have established that more than one isomer may be generated by current techniques for the preparation of an  $\text{Al}_n\text{O}_m^-$  cluster with a selected mass. Photoisomerization in  $\text{Al}_3\text{O}_3^-$  was inferred by Wu *et al.* from variations in spectral peak intensities produced by changes in laser fluence and in the conditions of ion synthesis and transport.<sup>6</sup> Subsequent experiments demonstrated the separation of spectral components associated with two energetically close isomers.<sup>7</sup>

Reactions between  $\text{Al}_3\text{O}_3^-$  and water molecules have been examined with mass spectrometry and the products have been characterized with anion photoelectron spectroscopy by Akin and Jarrold.<sup>8</sup>

The presence of species with the formulas  $\text{Al}_3\text{O}_3^-(\text{H}_2\text{O})$  or  $\text{Al}_3\text{O}_3^-(\text{H}_2\text{O})_2$  (that is,  $\text{Al}_3\text{O}_4\text{H}_2^-$  and  $\text{Al}_3\text{O}_5\text{H}_4^-$ , respectively), the relative abundance of the larger of these two clusters, and the absence of  $\text{Al}_3\text{O}_3^-(\text{H}_2\text{O})_n$  species for  $n \geq 3$  have been observed for moderate water vapor pressures. Whereas two well-separated peaks occur in the  $\text{Al}_3\text{O}_3^-$  and  $\text{Al}_3\text{O}_5\text{H}_4^-$  spectra, the  $\text{Al}_3\text{O}_4\text{H}_2^-$  experiment yields a more subtle pair of broad, overlapping humps. These results suggest a qualitative difference in bonding between  $\text{Al}_3\text{O}_4\text{H}_2^-$  and  $\text{Al}_3\text{O}_3^-$ .

We have previously reported<sup>14–17</sup> the ground-state geometries and energies of the low-lying states of neutral and anionic clusters with the formula  $\text{Al}_3\text{O}_n$  for  $n = 1–5$ . Electron propagator calculations on vertical electron detachment energies (VEDEs) were used to assign anion photoelectron spectra. For the  $\text{Al}_3\text{O}_3^-$  cluster, the existence of approximately isoenergetic book (also known as box) and kite isomers (see Fig. 1) was demonstrated by assigning calculated VEDEs of both isomers to peaks in the photoelectron spectrum.<sup>14,16</sup>

Computational studies<sup>19,20</sup> on  $\text{Al}_3\text{O}_4\text{H}_2$  and  $\text{Al}_3\text{O}_4\text{H}_2^-$  concluded that the book form of the anion [Fig. 2(a)] is chiefly responsible for the main features of the corresponding photoelectron spectrum and that lower symmetry in this isomer accounts for the qualitative differences between the  $\text{Al}_3\text{O}_3^-$  and  $\text{Al}_3\text{O}_4\text{H}_2^-$  spectra. These studies also suggested that the kite isomer [Fig. 2(b)] should not be ignored in interpreting the photoelectron spectrum, for its energy is close to that of the book isomer [Fig. 2(c)]. This result suggests that the first hump in the  $\text{Al}_3\text{O}_4\text{H}_2^-$  spectrum may be shifted to slightly higher energies and broadened relative to the first book  $\text{Al}_3\text{O}_3^-$  peak by the presence of a second, less stable

<sup>a)</sup>Electronic mail: martina@matilda.iimatercu.unam.mx

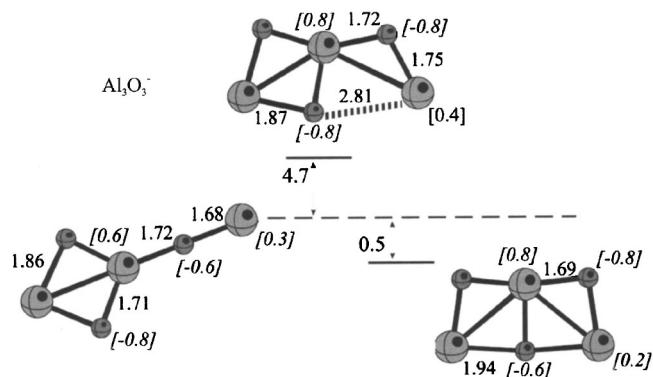


FIG. 1. B3LYP/6-311+G(2d,p) optimized structures of  $\text{Al}_3\text{O}_3^-$ : book and kite minima and the transition state that lies between them. Relative energies are in kcal/mol and Mulliken atomic charges are in brackets.

isomer with a somewhat larger VEDE.<sup>19</sup> In both structures, the two protons are bound to O atoms that are neighbors of the most centrally located Al atom.

Akin and Jarrold<sup>8</sup> also reported a broad and congested photoelectron spectrum for  $\text{Al}_3\text{O}_3^-(\text{CH}_3\text{OH})$  which resembled that of  $\text{Al}_3\text{O}_4\text{H}_2^-$ . Dissociative adsorption leading to a structure with hydroxide and methoxide ions may result.

Several unanswered questions remain for  $\text{Al}_3\text{O}_3^-$  and its products with  $\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{CH}_3\text{OH}$ . First, what is the energy barrier between the two stable isomers for  $\text{Al}_3\text{O}_3^-$ ? Second, how does a water molecule affect the barrier for isomerization between the book and kite structures of  $\text{Al}_3\text{O}_3^-$ ? Third, how do reactions with methanol differ from those with water? Fourth, are reactions with oxygen-free molecules such as  $\text{NH}_3$  similar to those observed with water and methanol? To answer these questions and to gain insights into relationships between electronic structure and reactivity, we have calculated stable structures, relative energies, transition states, VEDEs, and Mulliken atomic charges.

## METHODS

Geometry optimizations without symmetry constraints were performed with the GAUSSIAN03 program<sup>21</sup> in the B3LYP/6-311+G(2d,p) approximation.<sup>22,23</sup> Optimized minima and transition states were confirmed with harmonic frequency analysis. To locate transition states, the synchronous transit-guided quasi-Newton (STQN) method<sup>24</sup> has been used.

Previous work indicates that B3LYP/6-311+G(2d,p) optimizations are likely to provide accurate structures.<sup>14</sup> The most stable anionic structures from similar density-functional calculations were verified by MP2/6-311G(d,p) optimizations. No substantial structural differences between these results were found; discrepancies between bond lengths were less than 0.001 nm. Moreover, the calculations of Das *et al.*<sup>25</sup> on  $\text{Al}_5\text{O}_4^-$  and  $\text{Al}_5\text{O}_5\text{H}_2^-$  obtained similar results with MP2/6-31+G(d) and B3LYP/6-311+G(3df,2p) optimizations.

CCSD(T)/6-311+G(2d,p) single-point calculations<sup>26</sup> on B3LYP-optimized geometries of  $\text{Al}_3\text{O}_3^-$  were carried out to check for discrepancies that might be produced by higher-order correlation effects.

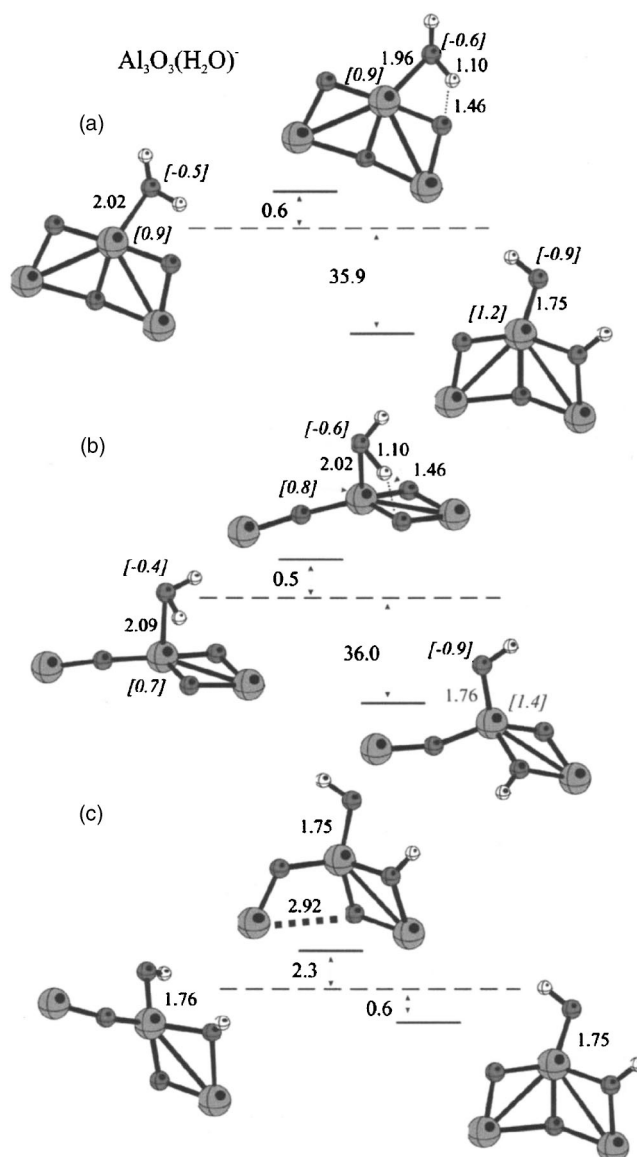


FIG. 2. B3LYP/6-311+G(2d,p) optimized structures of  $\text{Al}_3\text{O}_4\text{H}_2^-$ : (a) book ion- $\text{H}_2\text{O}$  complex, dissociative adsorption product, and the transition state that lies between them, (b) kite ion- $\text{H}_2\text{O}$  complex, dissociative adsorption product, and the transition state that lies between them, and (c) book and kite dissociative adsorption products and the transition state that lies between them. Relative energies are in kcal/mol and Mulliken atomic charges are in brackets.

Electron propagator<sup>27</sup> calculations on the VEDEs of the stable minima were performed in the P3 (Ref. 28) and P3+ (Ref. 29) approximations. The 6-311+G(2df,p) basis set was used, except for calculations on  $\text{Al}_3\text{O}_4\text{CH}_4^-$ , where the  $f$  functions were omitted. A modified version of GAUSSIAN03 was used for these calculations. Figures were produced with the BALL AND STICK program.<sup>30</sup>

## RESULTS AND DISCUSSION

### Stable structures and transition states

In Figs. 1–4, schematic reaction paths and energy differences obtained with the B3LYP/6-311+G(2d,p) model are shown. CCSD(T)/6-311+G(2d,p) calculations on the minima of Fig. 1 produced discrepancies for the isomeriza-

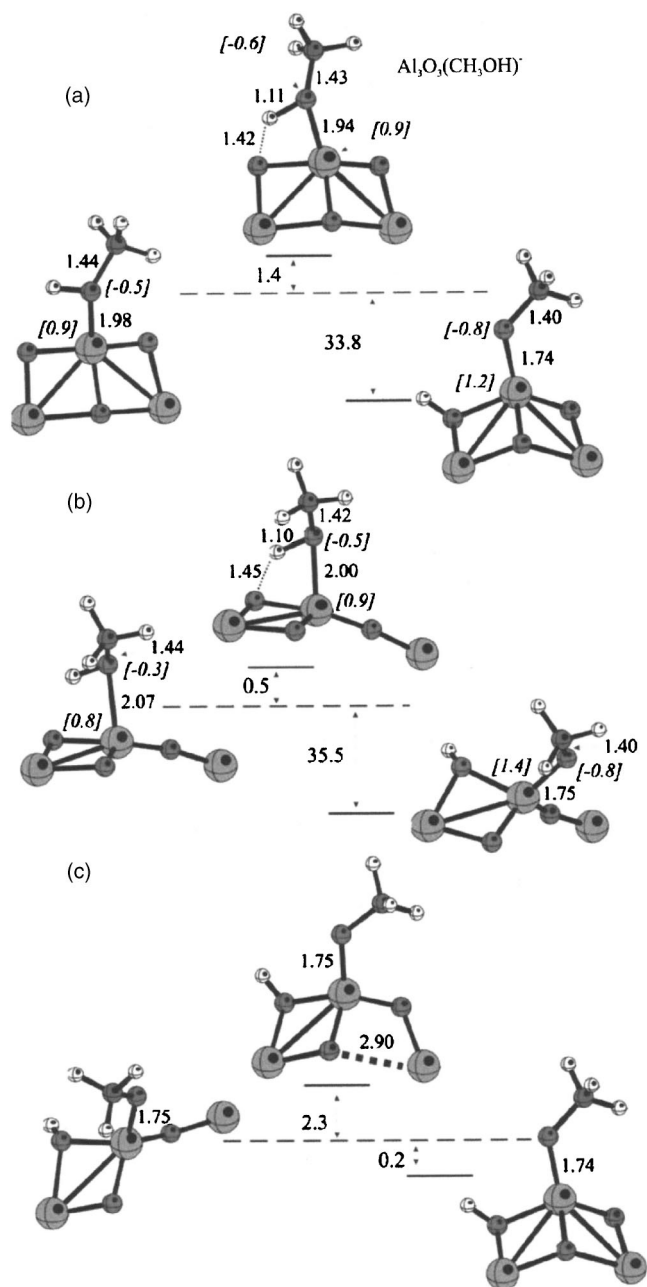


FIG. 3. B3LYP/6-311+G(2d,p) optimized structures of  $\text{Al}_3\text{O}_4\text{CH}_4^-$ : (a) book ion- $\text{CH}_3\text{OH}$  complex, dissociative adsorption product, and the transition state that lies between them, (b) kite ion- $\text{CH}_3\text{OH}$  complex, dissociative adsorption product, and the transition state that lies between them, and (c) book and kite dissociative adsorption products and the transition state that lies between them. Relative energies are in kcal/mol and Mulliken atomic charges are in brackets.

tion energy that are less than 1.0 kcal/mol and support the reliability of the B3LYP/6-311+G(2d,p) results in Figs. 2–4.

In a previous paper,<sup>14</sup> we reported density-functional and quadratic configuration-interaction calculations on  $\text{Al}_3\text{O}_3$  and  $\text{Al}_3\text{O}_3^-$ . These results indicated that the book and kite isomers of  $\text{Al}_3\text{O}_3^-$  have nearly identical energies. Figure 1 shows the reaction path, including a transition state. The small energy barrier (4.7 kcal/mol) implies that both isomers will be represented in the photoelectron spectrum and that isomerization occurs under the conditions of the experiments.<sup>6,7</sup>

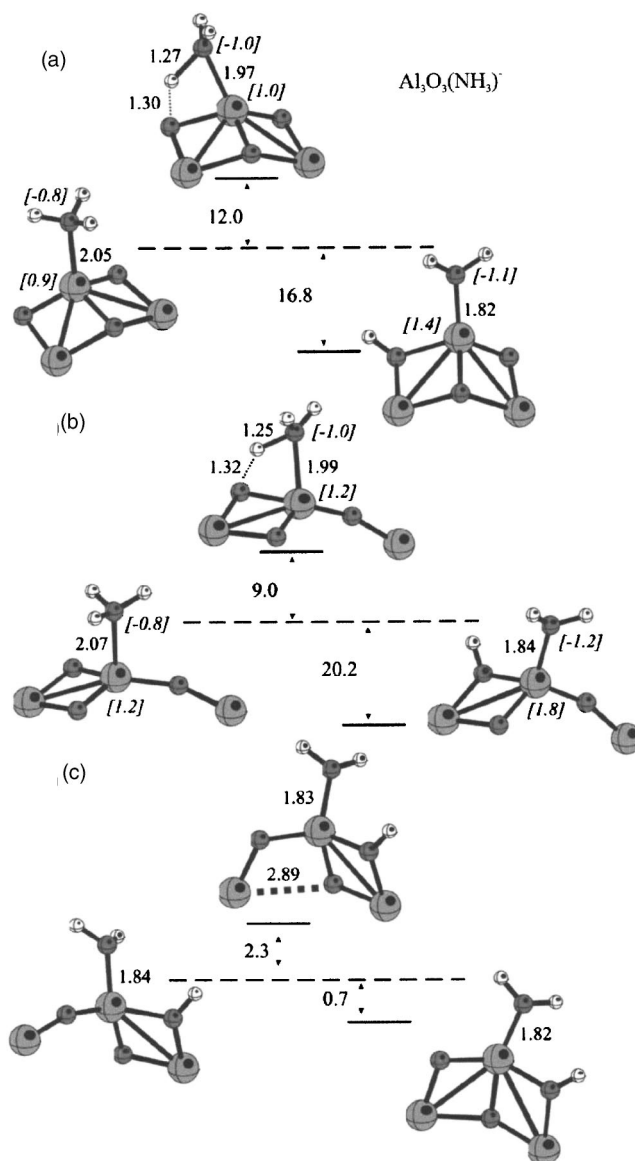


FIG. 4. B3LYP/6-311+G(2d,p) optimized structures of  $\text{Al}_3\text{O}_3\text{NH}_3^-$ : (a) book ion- $\text{NH}_3$  complex, dissociative adsorption product, and the transition state that lies between them, (b) kite ion- $\text{NH}_3$  complex, dissociative adsorption product, and the transition state that lies between them, and (c) book and kite dissociative adsorption products and the transition state that lies between them. Relative energies are in kcal/mol and Mulliken atomic charges are in brackets.

Coordination complexes involving an intact water molecule, products of dissociative adsorption, and transition states that lie between these minima are summarized in Figs. 2(a) and 2(b). Energy barriers to proton transfer from the coordination complexes are very small. In contrast, the reaction energies are more than 30 kcal/mol. Bond distances between the oxygen atom of the intact water molecule and the coordinating aluminum atom become shorter after proton transfer.

Figure 2(c) schematically shows the isomerization path between the dissociative adsorption products. The two stable isomers of  $\text{Al}_3\text{O}_4\text{H}_2^-$  differ in energy by 0.6 kcal/mol, but the barrier is smaller (2.3 kcal/mol) than its counterpart from Fig. 1. Das *et al.*<sup>25</sup> reported a somewhat larger barrier (3.1 kcal/mol) for the reaction of  $\text{Al}_3\text{O}_4^-$  with water on the basis of similar computational methods.

Three conclusions follow from these results:

- products of dissociative adsorption have lower energies than ion-molecule complexes in which an intact water molecule is coordinated to an Al atom,
- the activation energy for dissociative adsorption of a water molecule via proton transfer from an anion-molecule complex is small, and
- there is a small barrier to isomerization from the kite structure to the book structure of  $\text{Al}_3\text{O}_4\text{H}_2^-$ .

The photoelectron spectrum of the anions produced by reacting  $\text{Al}_3\text{O}_3^-$  with 1 molecule of methanol is similar to its water counterpart.<sup>8</sup> Figures 3(a) and 3(b) display the reaction paths for the book and kite isomers of  $\text{Al}_3\text{O}_3^-$  with methanol. Structures produced by dissociative adsorption of the methanol are favored over those in which an intact methanol molecule is coordinated to an Al atom, with an energy difference greater than 30 kcal/mol. In the two most stable structures, a methoxy group is coordinated to the central Al atom and a proton has been added to a neighboring oxide. Barriers to proton transfer from structures with an intact methanol molecule are very small, as is the case with water. The more stable product of dissociative adsorption in Fig. 3(c) is the book form.

The dissociative adsorption structures of Fig. 3 are not global minima, but kinetically favored species that lie only  $\sim 1$  kcal/mol higher than the most stable (i.e., thermodynamically favored) products, which have a hydroxide group on the central aluminum atom and a methyl group that has been transferred to a corner oxygen atom. Because the barriers to isomerization, which involve methyl group transfers, between the kinetic and the thermodynamic products are very high, the thermodynamic products are not likely to be represented in the experiments considered here.

The reaction paths of Figs. 2 and 3 are similar. The central aluminum atom is the most positively charged in all cases and is the best site for the approach of oxygen lone pairs. Whereas two well-separated peaks occur in the  $\text{Al}_3\text{O}_3^-$  spectrum, the  $\text{Al}_3\text{O}_4\text{H}_2^-$  and  $\text{Al}_3\text{O}_4\text{CH}_4^-$  experiments yield a more complex pair of broad, overlapping humps.<sup>8</sup> Ground states with similar structures, low barriers to proton transfer from simple coordination complexes, and inequivalent environments for the two Al atoms that are not attacked by the water or methanol molecules account for the similarity of the  $\text{Al}_3\text{O}_4\text{H}_2^-$  and  $\text{Al}_3\text{O}_4\text{CH}_4^-$  spectra and for their differences with the  $\text{Al}_3\text{O}_3^-$  spectrum. The product of dissociative adsorption formed by a methanol molecule and the kite isomer of  $\text{Al}_3\text{O}_3^-$  also may be represented in the  $\text{Al}_3\text{O}_4\text{CH}_4^-$  photoelectron spectrum.

To compare nucleophiles with oxygen and nitrogen lone pairs, reaction paths for the addition of an ammonia molecule to  $\text{Al}_3\text{O}_3^-$  are considered presently. For this system, energy barriers to proton transfer shown in Figs. 4(a) and 4(b) are higher (12.0 and 9.0 kcal/mol for the book and kite, respectively) than in the other systems. Stabilization energies associated with proton transfer from the initial coordination complex are less than those for the water and methanol compounds. The Al–N bond becomes shorter after proton transfer; Al–O bonds behave similarly in the water and methanol

TABLE I. B3LYP/6-311+G(2d,p) reaction energies (kcal/mol).

Reaction	$\Delta E$ book	$\Delta E$ kite
$\text{Al}_3\text{O}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}_3\text{O}_3^-(\text{H}_2\text{O})$	-12.44	-12.17
$\text{Al}_3\text{O}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{Al}_3\text{O}_2(\text{OH})_2]^-$	-48.30	-48.19
$\text{Al}_3\text{O}_3^- + \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{Al}_3\text{O}_3^-(\text{CH}_3\text{OH})$	-13.90	-12.45
$\text{Al}_3\text{O}_3^- + \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow [\text{Al}_3\text{O}_2\text{OH}(\text{OCH}_3)]^-$	-47.68	-47.96
$\text{Al}_3\text{O}_3^- + \text{NH}_3 \rightarrow \text{Al}_3\text{O}_3^-(\text{NH}_3)$	-15.70	-12.08
$\text{Al}_3\text{O}_3^- + \text{NH}_3 \rightarrow [\text{Al}_3\text{O}_2\text{OH}(\text{NH}_2)]^-$	-32.46	-32.26

reactions. Lower symmetry obtains in all products of dissociative adsorption. However, in the ammonia case, experimental conditions of synthesis may produce species that are insufficiently energetic to surmount the activation barriers to proton transfer, thus precluding observation of dissociative adsorption products with anion photoelectron spectra. Overcoming the lower barrier in the kite case [Fig. 4(b)] yields a product that easily rearranges to the most stable structure of Fig. 4(c). Therefore, in the presence of the kite isomer of  $\text{Al}_3\text{O}_3^-$ , it is necessary to overcome only the 9.0-kcal/mol barrier, not the 12.0-kcal/mol barrier of Fig. 4(a), to produce the book form of the dissociative adsorption product.

In a previous work,<sup>19</sup> the symmetry equivalence of the two corner Al atoms over which four electrons are delocalized in the book isomer of  $\text{Al}_3\text{O}_3^-$  was contrasted with the inequivalence of these sites in the final product produced by the reaction of this anion with a water molecule. Two delocalized Dyson orbitals corresponding to  $\text{Al}_3\text{O}_3^-$  electron detachment energies bore little resemblance to their two localized counterparts for  $\text{Al}_3\text{O}_4\text{H}_2^-$ . Because the corner Al atoms in the book  $\text{Al}_3\text{O}_3^-(\text{NH}_3)$  ion-molecule complex and  $\text{Al}_3\text{O}_3^-$  have similar coordination environments, the corresponding spectra of these two anions are likely to be similar. However, if the activation energy for the proton shift in the ammonia case is exceeded during the preparation of the anion, then the  $\text{Al}_3\text{O}_3\text{NH}_3^-$  spectrum will more closely resemble those seen for the water and methanol cases.

In Table I, reaction energies are reported for the formation of coordination complexes and products of dissociative adsorption. The binding energies for the dissociation reactions of water and methanol are similar, while smaller values result for the ammonia molecule.

### Vertical electron detachment energies

Table II summarizes the VEDEs that are calculated with various electron propagator approximations and also presents experimental data. Close agreement is obtained between P3+ electron propagator calculations<sup>14,16</sup> and the experimental peaks in the  $\text{Al}_3\text{O}_3^-$  photoelectron spectrum. The variable relative intensity of the  $X'$  peak is attributed to variations in the population of the kite isomer that depend on laser fluence and on the concentration of  $\text{O}_2$  in the He carrier gas.<sup>6</sup> Correlation and final-state relaxation effects, represented by discrepancies between Koopmans's theorem (KT) and P3 or P3+ data, are large and determine the order of final states for the kite isomer.

For the four structures with the formula  $\text{Al}_3\text{O}_4\text{H}_2^-$ , the same methods are applied. Close agreement is seen between

TABLE II. Vertical electron detachment energies (eV).

Anion	Dyson orbital	B3LYP	KT	P3	P3+	Expt.
$\text{Al}_3\text{O}_3^-$ book	Al $\sigma^*$ ( $X^2 B_2$ )		2.95	2.85	2.84	2.96 <sup>6</sup>
	Al $\sigma$ ( $A^2 A_1$ )		3.57	3.49	3.48	3.7 <sup>6</sup>
$\text{Al}_3\text{O}_3^-$ kite	Al apex ( $X'^2 A_1$ )		2.10	2.02	2.01	2.25 <sup>6</sup>
	O $\sigma^*$ ( $B^2 B_2$ )		7.20	5.73	5.30	5.2 <sup>6</sup>
	O $\pi^*$ ( $C^2 A_2$ )		6.94	5.72	5.40	5.2 <sup>6</sup>
	Al tail ( $D^2 A_1$ )		6.02	6.05	6.06	
$\text{Al}_3\text{O}_4\text{H}_2^-$ book	Al $\sigma^*$	2.72	2.84	2.72	2.72	2.7–2.8 <sup>8</sup>
	Al $\sigma$		3.91	3.80	3.80	3.8–4.0 <sup>8</sup>
$\text{Al}_3\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})$ book	Al $\sigma^*$		2.72	2.60	2.59	
	Al $\sigma$		3.29	3.18	3.17	
$\text{Al}_3\text{O}_4\text{H}_2^-$ kite	Al apex	3.11	3.04	2.96	2.95	2.7–2.8 <sup>8</sup>
	Al tail		5.21	5.24	5.24	
	O $\pi^*$		7.56	6.22	5.94	
	O $\sigma^*$		8.22	6.67	6.32	
$\text{Al}_3\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})$ kite	Al apex		2.14	2.04	2.03	
	O $\sigma^*$		7.12	5.61	5.21	
	O $\pi^*$		7.01	5.68	5.36	
	Al tail		5.73	5.76	5.76	
$\text{Al}_3\text{O}_4\text{CH}_4^-$ book	Al $\sigma^*$	2.74	2.88	2.70	2.69	2.75 <sup>8</sup>
	Al $\sigma$		3.95	3.77	3.77	
$\text{Al}_3\text{O}_3(\text{CH}_3\text{OH})$ book	Al $\sigma^*$		2.52	2.32	2.31	
	Al $\sigma$		3.06	2.87	2.87	
$\text{Al}_3\text{O}_4\text{CH}_4^-$ kite	Al apex	3.14	3.09	2.94	2.94	2.75 <sup>8</sup>
	Al tail		5.26	5.22	5.22	
	O $\pi^*$		7.51	6.00	5.78	
	O $\sigma^*$		7.63	6.17	5.93	
$\text{Al}_3\text{O}_3(\text{CH}_3\text{OH})$ kite	Al apex		2.07	1.90	1.89	
	O $\sigma^*$		7.05	5.44	5.04	
	O $\pi^*$		6.87	5.41	5.08	
	Al tail		5.67	5.64	5.64	
$\text{Al}_3\text{O}_3\text{NH}_3^-$ book	Al $\sigma^*$	2.61	2.73	2.60	2.60	
	Al $\sigma$		3.83	3.71	3.70	
$\text{Al}_3\text{O}_3(\text{NH}_3)$ book	Al $\sigma^*$	2.13	2.40	2.26	2.25	
	Al $\sigma$		2.95	2.82	2.82	
$\text{Al}_3\text{O}_3\text{NH}_3^-$ kite	Al apex	3.00	2.93	2.84	2.84	
	Al tail		5.16	5.16	5.16	
	$\text{NH}_2 \pi$		6.35	5.30	5.17	
$\text{Al}_3\text{O}_3(\text{NH}_3)$ kite	Al apex	1.80	1.67	1.54	1.53	
	O $\sigma^*$		6.57	5.04	4.63	
	O $\pi^*$		6.41	5.08	4.75	
	Al tail		5.56	5.57	5.57	

experimental data and the VEDEs of the product of dissociative adsorption formed by the book isomer of  $\text{Al}_3\text{O}_3^-$  and a water molecule. The breadth and complexity of the spectrum allow for the possible presence of the kite isomer, which has a predicted first VEDE that is slightly higher than that of its book counterpart. Based on the results of Table II and the information presented above on transition states, it is much less likely that coordination complexes of water with either form of  $\text{Al}_3\text{O}_3^-$  are contributing to the photoelectron spectrum.

Electron propagator calculations on anions produced with methanol necessitate the use of a somewhat smaller basis, which in calculations on the two isomers of  $\text{Al}_3\text{O}_3^-$  yield VEDEs that are smaller than those obtained with the larger basis by less than 0.1 eV. Results for the product of dissociative adsorption with the book isomer are in excellent

agreement with the experimental value. Separations between the two lowest, predicted VEDEs of the book ( $\sim 1.1$  eV) and kite ( $\sim 2.3$  eV) isomers are approximately the same as they were in the case of the anions produced with water. The possibility that the kite also contributes to the photoelectron spectrum cannot be eliminated for the methanol case either, for the experimental spectrum also is broad and complex. In contrast, the low VEDEs predicted for the coordination complexes with the book and kite isomers of  $\text{Al}_3\text{O}_3^-$  imply that these structures are not represented in the photoelectron spectrum. The calculated VEDEs for the thermodynamic products of  $\text{Al}_3\text{O}_4\text{CH}_4^-$  discussed above do not change by more than 0.1 eV from the values reported for the kinetic products in Table II and the Dyson orbitals show the same localization patterns on the corner aluminum.

For all structures where an intact molecule coordinates

to the book isomer of  $\text{Al}_3\text{O}_3^-$ , the  $\sim 0.6$ -eV separation between the first two VEDEs obtained in the bare anion is approximately maintained. After dissociative adsorption, this gap increases to  $\sim 1.1$  eV. Larger separations of 3.1–3.3 eV are found for the kite isomer and its complexes with intact molecules. For products of the kite anion with dissociatively adsorbed molecules, the gap between the first two VEDEs is closer to  $\sim 2.3$  eV.

For the ammonia case, observation of a separation of approximately 0.6 eV between well-defined peaks would imply the presence of a coordination complex comprising the book form of  $\text{Al}_3\text{O}_3^-$  and an ammonia molecule. Should a broad, complex spectrum that resembles those produced with water and methanol be seen, products of dissociative adsorption are responsible. The kite and book isomers may be present simultaneously.

For the book isomer of  $\text{Al}_3\text{O}_3^-$ , the Dyson orbitals for the first two VEDEs consist chiefly of Al 3s functions on the two corner Al atoms.<sup>14,16</sup> In the lowest VEDE's Dyson orbital, there is an antibonding phase relationship between these two functions; a bonding relationship obtains for the second VEDE's Dyson orbital. In addition, some delocalization onto neighboring O atoms occurs and antibonding Al–O relationships are seen. Despite the formal change of point group, these symmetry-adapted descriptions remain valid when an intact molecule coordinates to the book form of  $\text{Al}_3\text{O}_3^-$ . A relatively small separation of  $\sim 0.6$  eV between the first two VEDEs also is conserved.

After dissociative adsorption, the Dyson orbital for the lowest VEDE localizes on the corner Al that is coordinated to two oxide centers.<sup>19</sup> A reduced contribution with the opposite phase remains on the other corner Al. For the second Dyson orbital, the dominant contribution is made by a 3s function on the corner Al that has oxide and hydroxide neighbors. Delocalization on the other corner Al is reduced, but the in-phase relationship between the two Al 3s functions persists. In both Dyson orbitals, Al–O antibonding interactions remain. Because of the inequivalence of the coordination environments of the corner Al sites, the separation between the first two VEDEs increases to  $\sim 1.1$  eV for all three product anions.

In the kite isomer of  $\text{Al}_3\text{O}_3^-$ , there are four VEDEs whose order is determined by correlation corrections to KT results.<sup>14,16</sup> For the lowest VEDE, the  $a_1$  Dyson orbital is localized on the apex Al and it displays antibonding interactions between an Al 3s function and 2p functions on the two neighboring O atoms that are approximately aligned with the  $C_2$  axis. The next VEDE's  $b_2$  Dyson orbital consists chiefly of 2p functions on the same two O atoms that exhibit an antibonding  $\sigma^*$  interaction. In the  $a_2$  Dyson orbital that corresponds to the third VEDE, the chief contributions again are found on the bridging O atoms, but now the relationship between them is  $\pi^*$  antibonding. Finally, in the fourth VEDE's Dyson orbital, a 3s function that is localized on the tail Al predominates and there is an antibonding interaction with a 2p function on the tail O atom. Whereas KT predictions put the latter orbital in the second position, large correlation effects for the O-centered Dyson orbitals change the order of final states. After coordination of an intact molecule,

these descriptions of the Dyson orbitals and their energy ordering remain the same. In all cases, the separation between the first and second VEDEs is 3.1–3.3 eV. The second and third VEDEs are within 0.1 eV of each other. In contrast, the separation between the third and fourth VEDEs varies between 0.4 and 0.8 eV.

After dissociative adsorption occurs, the first Dyson orbital remains localized on the apex Al, but the protonation of a neighboring oxide produces a higher VEDE.<sup>19</sup> In contrast with the case of  $\text{Al}_3\text{O}_3^-$ , the kite's lowest VEDE is now larger than that of its book counterpart. With the presence of a negatively charged hydroxide, methoxide, or amide ligand residing on the central Al, the Dyson orbital that is localized on the tail Al is destabilized and now corresponds to the second VEDE. The two neutral states are separated by  $\sim 2.3$  eV in all three cases. Large correlation corrections still obtain for the two remaining VEDEs that corresponded in  $\text{Al}_3\text{O}_3^-$  to Dyson orbitals that are localized on the two bridge O atoms. The protonation of one of these sites localizes the Dyson orbital onto the unprotonated bridge atom. For the ammonia case, the third VEDE corresponds to a Dyson orbital whose chief contribution is the  $\pi$  orbital of the amide ligand and it practically coincides with the second VEDE.

No anion photoelectron spectrum has been reported yet for reaction products of  $\text{Al}_3\text{O}_3^-$  and  $\text{NH}_3$ . If experimental conditions enable the coordination complexes to convert to dissociative adsorption products, the spectrum is likely to resemble that of its water counterpart. The present calculations predict that the  $\sim 0.2$ -eV separation between the lowest VEDEs of the book and kite isomers that was seen for the water case also remains in effect for the ammonia products. A broad spectrum of overlapping humps would not eliminate the possibility that the kite isomer is present. The clear relative stability of the dissociative adsorption products over the coordination complexes with intact  $\text{NH}_3$  molecules suggests the likelihood of observing the former over the latter species. However, there remains a chance that anion complexes, with their relatively low VEDEs, may be observed if experimental conditions disfavor proton transfer.

### Atomic charges

Mulliken charges of the attacking oxygen and nitrogen atoms and of the aluminum atom that is directly coordinated to them are shown in italics and brackets in Figs. 1–4. These charges indicate that the oxygen and nitrogen atoms are negative while the aluminum atom is positive in all the isomers. The absolute value of the charge of each atom increases after proton transfer takes place and therefore stronger ionic bonding yields shorter Al–O and Al–N distances.

### CONCLUSIONS

Barriers to the dissociative adsorption of water and methanol molecules by the book and kite forms of  $\text{Al}_3\text{O}_3^-$  via proton transfer in anion-molecule complexes are low. Reaction heats are highly exothermic due to the formation of strong, ionic bonds between the most highly coordinated Al atom and the O atom of the approaching molecule. Ion-molecule complexes are unlikely to persist under the usual

conditions of synthesis. The book products are slightly more stable than their kite counterparts, but barriers to interconversion are small enough to permit observation of both isomers under the conditions of recent anion photoelectron spectroscopy experiments. Somewhat larger barriers to the proton transfers that connect ion-molecule complexes to dissociative adsorption products obtain in the ammonia case. Depending on the conditions of sample preparation, it may be possible to procure  $\text{Al}_3\text{O}_3^-(\text{NH}_3)$  complexes in addition to the more stable  $\text{Al}_3\text{O}_3\text{NH}_3^-$  species with hydroxide and amide ligands.

The qualitative differences between spectra pertaining to  $\text{Al}_3\text{O}_3^-$  and to the products formed with  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ , and potentially with  $\text{NH}_3$  may be explained in terms of two Dyson orbitals that are distributed over the two Al centers with the least O neighbors and their corresponding VEDEs. These orbitals consist chiefly of symmetry-adapted combinations of  $3s$  functions on the two corner Al atoms of the book isomer of  $\text{Al}_3\text{O}_3^-$ . After dissociative adsorption, these two Al atoms are in distinct coordination environments and the Dyson orbitals localize on one site or another. The separation between the first two VEDEs increases from  $\sim 0.6$  to  $\sim 1.1$  eV. Whereas the  $\text{Al}_3\text{O}_3^-$  kite isomer's lowest VEDE is lower than the book's lowest VEDE by  $\sim 0.8$  eV, in the dissociative adsorption products the order is reversed and the separation is  $\sim 0.2$  eV. The small isomerization energies and low barriers between the book and kite forms of dissociative adsorption products allow the possibility that both isomers are represented in the corresponding photoelectron spectra.

## ACKNOWLEDGMENTS

The authors would like to acknowledge Sara Jiménez Cortés and María Teresa Vázquez for technical support and DGSCA/UNAM (México) for providing computer time. This work was partially funded by DGAPA (No. IN107399) and CONACYT-NSF (E120.1778/2001). The National Science Foundation provided support through a grant (CHE-0135823) to Kansas State University. One of the authors (A.G.) would like to thank CONACYT for scholarship support.

- <sup>1</sup>G. E. Brown, V. E. Henrich, W. H. Casey *et al.*, Chem. Rev. (Washington, D.C.) **99**, 77 (1999).
- <sup>2</sup>J. R. Scott, G. S. Groenewold, A. K. Gianotto, M. T. Benson, and J. B. Wright, J. Phys. Chem. A **104**, 7079 (2000).
- <sup>3</sup>S. B. H. Bach and S. W. McElvany, J. Phys. Chem. **95**, 9091 (1991).
- <sup>4</sup>S. R. Desai, H. Wu, and L. S. Wang, Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes **159**, 75 (1996).
- <sup>5</sup>S. R. Desai, H. Wu, C. M. Rohlfling, and L. S. Wang, J. Chem. Phys. **106**, 1309 (1997).
- <sup>6</sup>H. Wu, X. Li, X. B. Wang, C. F. Ding, and L. S. Wang, J. Chem. Phys. **109**, 449 (1998).
- <sup>7</sup>F. A. Akin and C. C. Jarrold, J. Chem. Phys. **118**, 1773 (2003).
- <sup>8</sup>F. A. Akin and C. C. Jarrold, J. Chem. Phys. **118**, 5841 (2003).
- <sup>9</sup>G. Meloni, M. J. Ferguson, and D. M. Neumark, Phys. Chem. Chem. Phys. **5**, 4073 (2003).
- <sup>10</sup>D. van Heijnsbergen, K. Demyk, M. A. Duncan, G. Meijer, and G. von Helden, Phys. Chem. Chem. Phys. **5**, 2515 (2003).
- <sup>11</sup>E. F. Archibong and S. St-Amant, J. Phys. Chem. A **103**, 1109 (1999).
- <sup>12</sup>T. K. Ghanty and E. R. Davidson, J. Phys. Chem. A **103**, 2867 (1999).
- <sup>13</sup>T. K. Ghanty and E. R. Davidson, J. Phys. Chem. A **103**, 8985 (1999).
- <sup>14</sup>A. Martínez, F. J. Tenorio, and J. V. Ortiz, J. Phys. Chem. A **105**, 8787 (2001).
- <sup>15</sup>A. Martínez, F. J. Tenorio, and J. V. Ortiz, J. Phys. Chem. A **105**, 11291 (2001).
- <sup>16</sup>A. Martínez, L. E. Sansores, R. Salcedo, F. J. Tenorio, and J. V. Ortiz, J. Phys. Chem. A **106**, 10630 (2002).
- <sup>17</sup>A. Martínez, F. J. Tenorio, and J. V. Ortiz, J. Phys. Chem. A **107**, 2589 (2003).
- <sup>18</sup>X. Y. Cui, I. Morrison, and J. G. Han, J. Chem. Phys. **117**, 1077 (2002).
- <sup>19</sup>F. J. Tenorio, I. Murray, A. Martínez, K. J. Klabunde, and J. V. Ortiz, J. Chem. Phys. **120**, 7955 (2004).
- <sup>20</sup>F. A. Akin and C. C. Jarrold, J. Chem. Phys. **120**, 8698 (2004).
- <sup>21</sup>M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel *et al.*, GAUSSIAN 03, revision B.05, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, 2003.
- <sup>22</sup>A. D. Becke, J. Chem. Phys. **98**, 5648 (1993); C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr, Phys. Rev. B **37**, 785 (1988); B. Mielich, A. Savin, H. Stoll, and H. Preuss, Chem. Phys. Lett. **157**, 200 (1989).
- <sup>23</sup>R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger, and J. A. Pople, J. Chem. Phys. **72**, 650 (1980); T. Clark, J. Chandrasekhar, G. W. Spitznagel, and P. v. R. Schleyer, J. Comput. Chem. **4**, 294 (1983); M. J. Frisch, J. A. Pople, and J. S. Binkley, J. Chem. Phys. **80**, 3265 (1984); A. D. McLean and G. S. Chandler, *ibid.* **72**, 5639 (1980).
- <sup>24</sup>C. Peng, P. Y. Ayala, H. B. Schlegel, and M. J. Frisch, J. Comput. Chem. **16**, 49 (1995); C. Peng and H. B. Schlegel, Isr. J. Chem. **33**, 449 (1994).
- <sup>25</sup>U. Das, K. Raghavachari, and C. C. Jarrold, J. Chem. Phys. **122**, 014313 (2005).
- <sup>26</sup>K. Raghavachari, G. W. Trucks, J. A. Pople, and M. Head-Gordon, Chem. Phys. Lett. **157**, 479 (1989).
- <sup>27</sup>J. V. Ortiz, Adv. Quantum Chem. **35**, 33 (1999); J. Linderberg and Y. Öhrn, *Propagators in Quantum Chemistry*, 2nd ed. (Wiley, Hoboken, NJ, 2004).
- <sup>28</sup>J. V. Ortiz, J. Chem. Phys. **104**, 7599 (1996).
- <sup>29</sup>J. V. Ortiz, Int. J. of Quantum Chem. (in press).
- <sup>30</sup>N. Müller and A. Falk, BALL & STICK 3.7.6, molecular graphics software for MacOS, Johannes Kepler University, Linz, Austria, 2000.



## Are structures with Al–H bonds represented in the photoelectron spectrum of $\text{Al}_3\text{O}_4\text{H}_2^-$ ?

Alfredo Guevara-García and Ana Martínez<sup>a)</sup>

*Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior sin numero, Ciudad Universitaria, P.O., Box 70-360, Coyoacán 04510, Distrito Federal, México*

J. V. Ortiz

*Department of Chemistry, Kansas State University, Manhattan, Kansas 66506-3701*

(Received 8 February 2006; accepted 2 March 2006; published online 5 June 2006)

Photoelectron spectra of  $\text{Al}_3\text{O}_4\text{H}_2^-$  clusters formed by reactions of  $\text{Al}_3\text{O}_3^-$  with water molecules have been interpreted recently in terms of dissociative absorption products with hydroxide and oxide anions that are coordinated to aluminum cations. Alternative isomers with Al–H bonds have lower energies, but barriers to hydrogen migrations that break O–H bonds and create Al–H bonds are high. *Ab initio* electron propagator calculations of the vertical electron detachment energies of the anions indicate that the species with hydrides cannot be assigned to the chief features in the photoelectron spectrum. Therefore, the previously studied dissociative absorption products are the structures that are most likely to be probed in the photoelectron spectra. © 2006 American Institute of Physics. [DOI: 10.1063/1.2189858]

### INTRODUCTION

Interactions between aluminum oxide and water are pervasive in heterogeneous catalysis, corrosion, tribology, and many branches of environmental science. Chemical phenomena at interfaces between bulk  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and aqueous solutions are complex and therefore have stimulated a broad program of research into fundamental processes at the atomic level. Gas-phase clusters have been studied experimentally<sup>1–4</sup> and theoretically<sup>5–7</sup> in a search for models that capture the simplest patterns of structure and reactivity that pertain to interactions between alumina and water. These investigations were built on a foundation of work on clusters of aluminum and oxygen that established the importance of isomerism in the spectroscopic characterization of species of a given mass.<sup>8–14</sup> Photoinduced isomerization in an anionic cluster,  $\text{Al}_3\text{O}_3^-$ , has been demonstrated<sup>8</sup> and characterized with hole-burning techniques.<sup>9</sup> The energetic order of structural isomers of a given  $\text{Al}_n\text{O}_m$  formula has been shown to differ repeatedly from that of the corresponding anions.<sup>12</sup> In many cases, spectra on mass-selected samples reflect the presence of two or more structures with nearly identical energies. The reactivity of these species with water molecules may now be examined with similar spectroscopic probes<sup>3</sup> and computational tools.<sup>4–7</sup>

An excellent model for aluminum oxide reactivity is provided by the  $\text{Al}_3\text{O}_3^-$  cluster, which has been shown to have two almost isoenergetic isomers known as the *book* (or *box*) and the *kite*<sup>11,12,14</sup> (see Fig. 1). Recent computational studies<sup>5–7</sup> focused on reactions between  $\text{Al}_3\text{O}_3^-$  clusters and water molecules and on the photoelectron spectra<sup>3</sup> of the resulting  $\text{Al}_3\text{O}_4\text{H}_2^-$  and  $\text{Al}_3\text{O}_5\text{H}_4^-$  products.

Optimizations of stable structures, including anion-molecule complexes, and of transition states established the exothermicity and kinetic facility of the dissociative absorption of a water molecule by  $\text{Al}_3\text{O}_3^-$ . After the barrierless formation of  $\text{Al}_3\text{O}_3^-(\text{H}_2\text{O})$  complexes, protons shift to neighboring oxides with low activation energies that do not exceed the binding energy of the anion-molecule complex. Electron propagator calculations of the vertical electron detachment energies (VEDEs) of the most stable product anion<sup>5,6</sup> were in close agreement with photoelectron spectra,<sup>3</sup> which display broad humps that are centered at  $\sim 2.7$  and  $3.8\text{--}4.0$  eV. However, the unresolved vibrational structure of the  $\text{Al}_3\text{O}_4\text{H}_2^-$  spectrum may conceal the presence of peaks that could belong to other isomers produced by dissociative absorption. (For example, another stable isomer is predicted to have VEDEs of 3.0 and 5.2 eV.) Studies that involved ammonia or methanol instead of water produced similar results.

Recent computational work<sup>15</sup> has shown that  $\text{Al}_x\text{O}_y\text{H}_z^-$  isomers with hydride ligands in Al–H bonds may be more stable than structures that have only hydroxide and oxide constituents. Such species may originate from oxidative additions of water molecules to aluminum oxide anions or from migrations of hydrogens that replace O–H by Al–H bonds. From these results, it is not clear whether anions with Al–H bonds are relevant to the interpretation of  $\text{Al}_3\text{O}_4\text{H}_2^-$  photoelectron spectra.

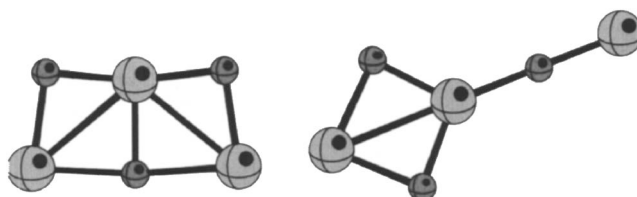


FIG. 1. Book and kite forms of  $\text{Al}_3\text{O}_3^-$ .

<sup>a)</sup>Electronic mail: martina@matilda.iimatercu.unam.mx

In this paper, we reexamine ground state energies and structures of  $\text{Al}_3\text{O}_4\text{H}_2^-$  and consider transition states which pertain to hydrogen migrations and other rearrangements. Electron propagator calculations on anion VEDEs are compared with their experimental counterparts. In combination, these results permit inferences on the species that are responsible for the observed photoelectron spectra and on the processes that produce them.

## METHODS

Geometry optimizations without symmetry constraints were performed with the GAUSSIAN 03 program<sup>16</sup> in the B3LYP/6-311+G(2d,p) approximation.<sup>17,18</sup> Subsequent re-optimizations at the MP2/6-311+G(2d,p) level were carried out to verify the structures thus obtained. To locate transition states, the synchronous transit-guided quasi-Newton method<sup>19</sup> was used. Optimized minima and transition states were confirmed with harmonic frequency analysis.

MP2 geometries were used in electron propagator<sup>20</sup> calculations of the VEDEs with the P3 approximation<sup>21</sup> and the 6-311+G(2df,p) basis set.<sup>18</sup> For every electron detachment energy calculated with the P3 method, there is a Dyson orbital  $\varphi^{\text{Dyson}}$  that describes the corresponding change in electronic structure,

$$\varphi^{\text{Dyson}}(x_1) = N^{-0.5} \int \psi_{\text{anion}}(x_1, x_2, x_3, \dots, x_N) \\ \times \psi_{\text{neutral}}(x_2, x_3, x_4, \dots, x_N) dx_2 dx_3 dx_4 \cdots dx_N,$$

where  $x_j$  is the space-spin coordinate of the  $i$ th electron. The normalization integral of a given Dyson orbital is called the pole strength. Perturbative approximations such as the P3 method work best when pole strengths exceed 0.85.

Molecular pictures and Dyson orbital plots were generated, respectively, with BALL & STICK<sup>22</sup> and MOLEKEL.<sup>23</sup>

## RESULTS

### Structures

Figure 2 shows relative energies for  $\text{Al}_3\text{O}_4\text{H}_2^-$  isomers, including those with hydride ligands, the previously reported dissociative adsorption products of the reaction of  $\text{Al}_3\text{O}_3^-$  isomers (book and kite) with a water molecule,<sup>5,6</sup> and a newly found dissociative adsorption product. B3LYP energy differences and structures are in good agreement with MP2 results. Almost the same stability order is maintained and the largest bond distance discrepancy between these two methods is 0.015 Å. The lowest isomer (I) is a  $C_{2v}$  dihydride. This structure is closely related to the third lowest isomer of  $\text{Al}_3\text{O}_4^-$ .<sup>24</sup> The second lowest isomer (II) is a planar structure with  $C_s$  symmetry. Isomers III and VI (in the MP2 ordering) resemble the book structure of  $\text{Al}_3\text{O}_3^-$ , whereas structures VII and VIII are closely related to the kite. B3LYP Al–H bond distances are in the range of 1.58–1.61 Å. The Al–H bond distance of  $\text{AlH}_3$  with the same model is 1.58 Å. Because of the similarity of isomer I of  $\text{Al}_3\text{O}_4\text{H}_2^-$  and the third lowest isomer of  $\text{Al}_3\text{O}_4^-$ , skeletons of the other two lowest isomers of the latter anion were used as a template for investigation of alternative structures. For the lowest  $\text{Al}_3\text{O}_4^-$  isomer, which

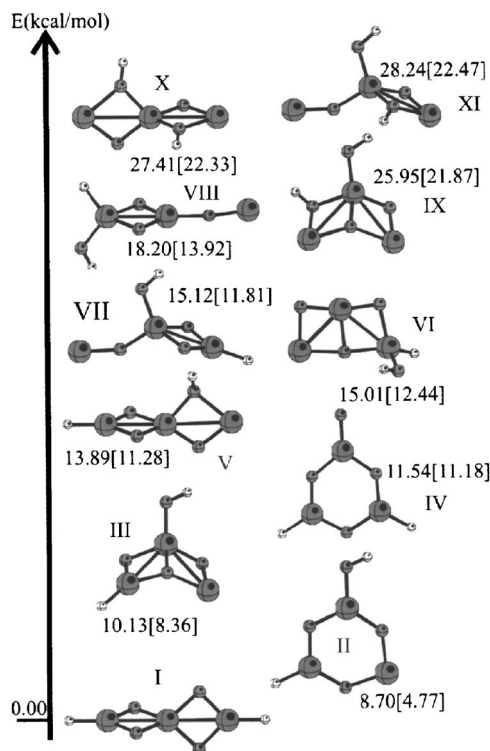


FIG. 2. MP2/6-311+G(2d,p) and B3LYP/6-311+G(2d,p) relative energies for  $\text{Al}_3\text{O}_4\text{H}_2^-$  clusters. B3LYP values are in brackets.

differs from the kite form of  $\text{Al}_3\text{O}_3^-$  by an oxygen nucleus at the apex of the quadrilateral opposite to the kite's tail, addition of hydrogen nuclei to the monocoordinate Al and O atoms produces a structure that is 40 kcal/mol higher in energy than isomer I at the B3LYP/6-311+G(2d,p) level. For the second lowest  $\text{Al}_3\text{O}_4^-$  isomer, which differs from the book form of  $\text{Al}_3\text{O}_3^-$  by an oxygen coordinated to a corner Al center, placement of H nuclei at the monocoordinate O and at the dicoordinate Al leads, after optimization, to structure II.

### Vertical electron detachment energies and Dyson orbitals

Table I summarizes anion VEDEs calculated with the P3 electron propagator approximation for structures I–XI. Because the pole strengths are between 0.88 and unity, this perturbative approximation is likely to be valid. Electron correlation and orbital relaxation effects cancel approximately in some cases, but in others the discrepancy between P3 and Koopmans results may exceed 1 eV. The order of final states predicted by P3 differs with respect to the Koopmans results for structures IV and VIII.

Except for the I, IV, and VIII isomers, all the first VEDEs correspond to Dyson orbitals which consist chiefly of Al 3s functions on dicoordinate Al for structures II, III, V, VI, and IX–XI or on monocoordinate Al for structure VII. For anions with two hydride ligands (I and IV), no valence electrons localized chiefly on Al centers remain and therefore the Dyson orbitals are distributed primarily over O and H centers. In the absence of hydride ligands (structures IX–XI), each anion has two VEDEs that correspond to Dyson orbitals that are concentrated on low-coordinate Al centers. The re-

TABLE I. Vertical electron detachment energies (eV) and Dyson orbital descriptions from Koopmans's theorem (KT) and P3 approximations.

Isomer	Dyson orbital <sup>a</sup>	KT	P3
I	O $\pi$	6.90	5.75
	O $\sigma$	7.38	6.03
	O $\sigma$	7.38	6.03
	O $\pi$	7.43	6.28
II	<i>d</i> -Al $\sigma$	1.92	1.82
	O ring $\sigma$	8.09	6.61
	O ring $\pi$	8.23	6.90
III	<i>d</i> -Al $\sigma$	2.80	2.71
	O $\pi$	7.66	6.34
	O $\sigma$	7.94	6.45
IV	O <i>p</i>    ring	4.82	4.13
	O <i>p</i> $\pi$	4.69	4.15
	O <i>p</i> bond	6.28	5.54
V	<i>d</i> -Al $\sigma$	3.16	3.09
	O ring $\pi$	7.48	6.26
	O ring $\sigma$	7.83	6.47
	O <i>p</i>	7.89	6.60
VI	<i>d</i> -Al $\sigma$	3.33	3.28
	H $\sigma$	7.63	6.82
VII	Al $\sigma$ tail	4.80	4.83
	O ring $\pi$	6.92	5.74
	O ring $\sigma$	7.21	5.85
	O ring $\pi$ , H	8.01	6.80
VIII	O ring $\pi$	6.89	5.70
	O ring $\sigma$	7.13	5.75
	H $\sigma$	6.54	5.80
	Al $\sigma$ tail	6.02	6.07
	O ring $\pi$	8.02	6.67
IX	Al $\sigma$	2.83	2.71
	Al $\sigma$	3.91	3.80
X	Al $\sigma$	3.42	3.33
	Al $\sigma$	3.64	3.60
XI	Al apex	3.05	2.97
	Al tail	5.18	5.20
	O $\pi$	7.54	6.21
	O $\sigma$	8.19	6.65

<sup>a</sup>*d*-Al=dicoordinate aluminum.

maining cases have one hydride ligand and exhibit a single Dyson orbital that is localized on the least-coordinate Al; only for structure VIII does this orbital not correspond to the lowest VEDE. P3 corrections to Koopmans results are relatively small when the Dyson orbital is localized on Al nuclei.

### Transition states

Table II displays energies for transition states which link pairs of Al<sub>3</sub>O<sub>4</sub>H<sub>2</sub><sup>-</sup> minima. Except for the last case, all energy barriers correspond to the shift of a hydrogen from an oxygen atom to an adjacent aluminum. Large barriers accompany the evolution of the migrating hydrogen's character from protonic to hydridic. In contrast, a small barrier is en-

TABLE II. B3LYP/6-311+G(2*d*,*p*) energy barriers (kcal/mol) for hydrogen transfer processes and the isomerization between structures II and III.

Reactive	Product	Energy barrier
V	I	51.37
X	V	52.25
IX	II	54.81
IX	III	52.01
XI	VII	51.57
III	II	2.17

countered between structures II and III. B3LYP barriers are usually too low in comparison to results obtained with more exacting treatments of electron correlation.

### DISCUSSION

In this section, the identity of the species that are represented in the photoelectron spectrum of Al<sub>3</sub>O<sub>4</sub>H<sub>2</sub><sup>-</sup> is considered. The results of Fig. 2 show that the Al<sub>3</sub>O<sub>4</sub>H<sub>2</sub><sup>-</sup> hydrides are more stable thermodynamically than the products of dissociative adsorption of a water molecule by Al<sub>3</sub>O<sub>3</sub>. If one considers the latter structures (IX–XI) to be kinetically favored, then isomer I can be viewed as originating sequentially from structures V and X through H migrations. Previous studies<sup>5,6</sup> had not considered isomer X, which bears a close resemblance to the already encountered structure XI. Isomer II can be viewed similarly as proceeding from structure IX in a process that involves a hydrogen transfer from the corner hydroxyl group to a lateral Al atom and the formation of a six-member ring. (This process was considered in a recent study of isomers with Al–H bonds.<sup>15</sup>) The third lowest isomer (III) retains the same structure as IX except for another O to Al hydrogen shift. More complex transfer processes may link isomers IV and VI to structures with no hydride ligands. As can be seen from Table II, energy barriers for hydrogen transfer processes are very large. It is unlikely that Al<sub>3</sub>O<sub>4</sub>H<sub>2</sub><sup>-</sup> structures with hydrides are formed by such pathways.

One may also consider the alternative of a one-step, oxidative addition of a water molecule to Al<sub>3</sub>O<sub>3</sub> to produce structures with a hydroxide and a hydride. Isomers VI and VIII could be considered to be products of such a reaction, where the water molecule approaches an Al center with a pair of valence electrons. Pathways of this type are improbable because of strong repulsions between oxygen lone pairs and the very localized pair of electrons in the noncentral Al atoms of the Al<sub>3</sub>O<sub>3</sub><sup>-</sup> clusters. The attack of the O of water at a central Al atom leading to the formation of the dissociative adsorption products also is preferred on electrostatic grounds.<sup>5,6</sup>

The VEDEs of Table I also provide evidence on the identity of the species observed in the anion photoelectron spectrum. The second most stable isomer (II) has a VEDE of 1.82 eV, but no signal below 2.5 eV is detected in the experiment.<sup>3</sup> Structure II therefore is not represented in the spectrum. Cluster III presents a VEDE of 2.71 eV which could be correlated with the experimental signal at 2.7–2.8 eV but for the low barrier to isomerization between

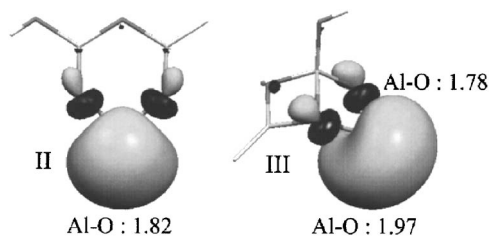


FIG. 3. Dyson orbitals for the first VEDEs of clusters II and III with Al-O bond distances (Å).

it and cluster II. Structure III must also be eliminated from consideration, for such a barrier, even if it is to be underestimated by 50%, would be surmounted frequently under the conditions of the experiment.

The difference of 0.9 eV in the first VEDEs of clusters II and III is produced by stronger overlaps between O  $2p$  and Al  $3s$  orbitals (see Fig. 3). The latter functions are destabilized by antibonding interactions with two O neighbors at relatively short distances in structure II, whereas only one such interaction occurs in structure III.

Some of the other hydride isomers (IV–VII) have first VEDEs which could be embedded in the broad peaks that characterize the photoelectron spectrum. The present VEDE results alone do not suffice to render these structures irrelevant to the experiment, for it is possible that they could be formed by some other pathway that has not been considered here. Other hydride structures (I and VIII) have first VEDEs which exceed the experimental photon energies. They may be present but unobserved. However, the structures with hydrides cannot account for the lowest observed VEDEs.

Given the low barriers to formation of structures IX–XI from  $\text{Al}_3\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$  and the high barriers that accompany H shifts that produce aluminum-hydride bonds, it is unlikely that the hydride structures contribute to the photoelectron spectrum. Measurements of higher electron binding energies of  $\text{Al}_3\text{O}_4\text{H}_2^-$  enabled by more energetic photon sources may be needed to establish whether structure XI, with a VEDE of  $\sim 5.2$  eV, is present.

## CONCLUSIONS

Structures and VEDEs of the most stable  $\text{Al}_3\text{O}_4\text{H}_2^-$  isomers with hydride ligands (I–VIII) have been presented. In addition, a new structure with no hydrides (X) has been studied. These results have been compared to results on two previously discovered isomers, IX and XI. Barriers to hydrogen shifts that destroy O–H bonds in favor of Al–H bonds are high. Some of the most stable hydride structures (II and III) may be eliminated from consideration because of a low predicted VEDE for structure II and a low barrier to conversion between the latter isomer and structure III. The kinetics of ion formation that precede the photoelectron experiment on  $\text{Al}_3\text{O}_4\text{H}_2^-$  are likely to favor the formation of isomers IX–XI. Isomer IX's first predicted VEDE is compatible with features seen in the spectrum. Alternative methods of ion synthesis,

perhaps with precursors that contain Al–H bonds, may succeed in producing the most stable species of Fig. 2 and in facilitating their characterization through additional photoelectron spectra and *ab initio* calculations.

## ACKNOWLEDGMENTS

One of the authors (A.G.-G.) would like to thank CONACYT and Posgrado en Ciencias Químicas (UNAM) for support during his research visit at Kansas State University. The National Science Foundation supported this research through Grant No. CHE-0451810 to Kansas State University. The authors would like to acknowledge Sara Jiménez Cortés and María Teresa Vázquez for technical support and DGSCA/UNAM (México) for providing computer time. This work was partially funded by DGAPA (No. IN 107399) and CONACYT-NSF (No. E120 1778/2001).

- <sup>1</sup>J. C. Scott, G. S. Groenewold, A. K. Gianotto, M. T. Benson, and J. B. Wright, *J. Phys. Chem. A* **104**, 7079 (2000).
- <sup>2</sup>S. Gowtham, K. C. Lau, M. Deshpande, R. Pandey, A. K. Gianotto, and G. S. Groenewold, *J. Phys. Chem. A* **108**, 5081 (2004).
- <sup>3</sup>F. A. Akin and C. C. Jarrold, *J. Chem. Phys.* **118**, 5841 (2003).
- <sup>4</sup>U. Das, K. Ragavachari, and C. C. Jarrold, *J. Chem. Phys.* **122**, 014313 (2005).
- <sup>5</sup>F. J. Tenorio, I. Murray, A. Martínez, K. J. Klabunde, and J. V. Ortiz, *J. Chem. Phys.* **120**, 7955 (2004).
- <sup>6</sup>A. Guevara-García, A. Martínez, and J. V. Ortiz, *J. Chem. Phys.* **122**, 214309 (2005).
- <sup>7</sup>F. A. Akin and C. C. Jarrold, *J. Chem. Phys.* **120**, 8698 (2004).
- <sup>8</sup>H. Wu, X. Li, X.-B. Wang, C. F. Ding, and L. S. Wang, *J. Chem. Phys.* **109**, 449 (1998).
- <sup>9</sup>F. A. Akin and C. C. Jarrold, *J. Chem. Phys.* **118**, 5841 (2003).
- <sup>10</sup>G. Meloni, M. J. Ferguson, and D. M. Neumark, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **5**, 4073 (2003).
- <sup>11</sup>A. Martínez, F. J. Tenorio, and J. V. Ortiz, *J. Phys. Chem. A* **105**, 8787 (2001).
- <sup>12</sup>A. Martínez, L. E. Sansores, R. Salcedo, F. J. Tenorio, and J. V. Ortiz, *J. Phys. Chem. A* **106**, 10630 (2002).
- <sup>13</sup>T. K. Ghanty and E. R. Davidson, *J. Phys. Chem. A* **103**, 8955 (1999).
- <sup>14</sup>T. K. Ghanty and E. R. Davidson, *J. Phys. Chem. A* **103**, 2867 (1999).
- <sup>15</sup>U. Das and K. Ragavachari, *J. Chem. Phys.* **124**, 021101 (2006).
- <sup>16</sup>M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel *et al.*, GAUSSIAN 03, Revision B.05, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, 2003.
- <sup>17</sup>A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **98**, 5648 (1993); C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **37**, 785 (1988); B. Mielich, A. Savin, H. Stoll, and H. Preuss, *Chem. Phys. Lett.* **157**, 200 (1989).
- <sup>18</sup>R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger, and J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **72**, 650 (1980); T. Clark, J. Chandrasekhar, G. W. Spitznagel, and P. v. R. Schleyer, *J. Comput. Chem.* **4**, 294 (1983); M. J. Frisch, J. A. Pople, and J. S. Binkley, *J. Chem. Phys.* **80**, 3265 (1984); A. D. McLean and G. S. Chandler, *ibid.* **72**, 5639 (1980).
- <sup>19</sup>C. Peng, P. Y. Ayala, H. B. Schlegel, and M. J. Frisch, *J. Comput. Chem.* **16**, 49 (1995); C. Peng and H. B. Schlegel, *Isr. J. Chem.* **33**, 449 (1994).
- <sup>20</sup>J. V. Ortiz, *Adv. Quantum Chem.* **35**, 33 (1999); J. Linderberg and Y. Öhrn, *Propagators in Quantum Chemistry*, 2nd ed. (Wiley, Hoboken, NJ, 2004).
- <sup>21</sup>J. V. Ortiz, *J. Chem. Phys.* **104**, 7599 (1996); A. M. Ferreira, G. Seabra, O. Dolgounitcheva, V. G. Zakrzewski, and J. V. Ortiz, in *Quantum-Mechanical Prediction of Thermochemical Data*, edited by J. Cioslowski (Kluwer, Dordrecht, 2001), p. 131.
- <sup>22</sup>N. Müller and A. Falk, BALL & STICK 3.7.6, molecular graphics software for MacOS, Johannes Kepler University, Linz, Austria, 2000.
- <sup>23</sup>P. Flükiger, H. P. Lüthi, S. Portmann, and J. Weber, MOLEKEL 4.0, Swiss Center for Scientific Computing, Manno, Switzerland, 2000.
- <sup>24</sup>A. Martínez, F. J. Tenorio, and J. V. Ortiz, *J. Phys. Chem. A* **107**, 2589 (2003).

## Sequential addition of H<sub>2</sub>O, CH<sub>3</sub>OH, and NH<sub>3</sub> to Al<sub>3</sub>O<sub>3</sub><sup>-</sup>: A theoretical study

Alfredo Guevara-García<sup>a)</sup> and Ana Martínez

*Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior sin número, Ciudad Universitaria, P.O. Box 70-360, Coyoacán, 04510 Distrito Federal, México*

J. V. Ortiz<sup>b)</sup>

*Department of Chemistry, Kansas State University, Manhattan, Kansas 66506-3701*

*and Department of Chemistry and Biochemistry, Auburn University, Auburn, Alabama 36849-5312*

(Received 16 October 2006; accepted 16 November 2006; published online 12 January 2007)

Photoelectron spectra of two species, Al<sub>3</sub>O<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub><sup>-</sup> and Al<sub>3</sub>O<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>OH)<sub>2</sub><sup>-</sup>, that are produced by the addition of two water or methanol molecules to Al<sub>3</sub>O<sub>3</sub><sup>-</sup> are interpreted with density-functional geometry optimizations and electron propagator calculations of vertical electron detachment energies. In both cases, there is only one isomer that is responsible for the observed spectral features. A high barrier to the addition of a second molecule may impede the formation of Al<sub>3</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>H<sub>6</sub><sup>-</sup> clusters in an analogous experiment with NH<sub>3</sub>. © 2007 American Institute of Physics. [DOI: 10.1063/1.2409293]

### INTRODUCTION

Reactivity at defects in the surfaces of bulk aluminum oxides may be approximated by collisions between Al<sub>x</sub>O<sub>y</sub><sup>-</sup> clusters and molecules of water, methanol, and ammonia. Products of such reactions have been characterized with mass spectrometry and anion photoelectron spectroscopy by Jarrold and co-workers<sup>1-3</sup> Experiments on anionic aluminum oxide clusters<sup>1,4-10</sup> and related theoretical interpretations<sup>2,3,11-20</sup> indicate that more than one isomer may be represented in photoelectron spectra. The relative abundance of Al<sub>3</sub>O<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> and Al<sub>3</sub>O<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>OH)<sub>n</sub> species with  $n=0, 1, \text{ or } 2$  in mass spectra contrasts with the absence of species with  $n \geq 3$ . Whereas two well-defined peaks appear in the photoelectron spectra of anions with  $n=0$  or  $2$ , for  $n=1$  only overlapping humps are seen. A recent theoretical interpretation of these results<sup>21</sup> suggests a qualitative difference in bonding between the anions with  $n=1$  and  $n=0$ . Similar methods were employed in a theoretical study<sup>21</sup> on the addition of an ammonia molecule to Al<sub>3</sub>O<sub>3</sub><sup>-</sup>, and the results motivated experimental and additional computational studies on this system.<sup>3</sup> These works agree that Al<sub>3</sub>O<sub>3</sub>NH<sub>3</sub><sup>-</sup> and Al<sub>3</sub>O<sub>4</sub>H<sub>2</sub><sup>-</sup> have similar structures and spectra. However, the latter anion's ability to add a second molecule of water contrasts with the apparent failure of Al<sub>3</sub>O<sub>3</sub>NH<sub>3</sub><sup>-</sup> to react with NH<sub>3</sub>.<sup>3</sup> Wyrwas *et al.*<sup>3</sup> ascribed this difference to higher electron density on the reactive, central Al atom (where addition of the second molecule is initiated) that is bound to an NH<sub>2</sub> group in Al<sub>3</sub>O<sub>3</sub>NH<sub>3</sub><sup>-</sup> versus its counterpart that is bound to the more electronegative OH ligand in Al<sub>3</sub>O<sub>4</sub>H<sub>2</sub><sup>-</sup>.

In the photoelectron spectra of species with formulas Al<sub>3</sub>O<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> and Al<sub>3</sub>O<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>OH)<sub>n</sub>, two well-defined peaks appear for  $n=0$  and  $2$ . For ammonia, there is no evidence for

a reaction with a second molecule. The clear differences between the photoelectron spectrum of Al<sub>3</sub>O<sub>3</sub><sup>-</sup> and the spectra of clusters formed with one added molecule of water, methanol, or ammonia have been explained.<sup>19,21</sup> However, some unanswered questions remain for the products that are formed with two molecules of H<sub>2</sub>O, CH<sub>3</sub>OH, and NH<sub>3</sub>. First, why do the photoelectron spectra of anions formed with two (but not one) molecules of water and methanol resemble the spectrum of Al<sub>3</sub>O<sub>3</sub><sup>-</sup>? Second, why does Al<sub>3</sub>O<sub>3</sub><sup>-</sup> react with ammonia to form a cluster with one added NH<sub>3</sub> molecule, but not two? To answer these questions and to gain insights into relationships between electronic structure and reactivity, we report stable structures, relative energies, transition states, and vertical electron detachment energies (VEDEs) for Al<sub>3</sub>O<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub><sup>-</sup>, Al<sub>3</sub>O<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>OH)<sub>2</sub><sup>-</sup>, and Al<sub>3</sub>O<sub>3</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>-</sup>.

### METHODS

Geometry optimizations without symmetry constraints were performed with the GAUSSIAN 03 program<sup>22</sup> in the B3LYP/6-311+G(2d,p) approximation.<sup>23,24</sup> Previous work indicates that B3LYP/6-311+G(2d,p) optimizations are likely to provide accurate results.<sup>14</sup> To locate transition states, the synchronous, transit-guided, quasi-Newton method<sup>25</sup> was used. Optimized minima and transition states were confirmed with harmonic frequency analysis.

B3LYP/6-311+G(2d,p) geometries were assumed in electron propagator<sup>26</sup> calculations of the VEDEs with the P3 approximation<sup>27</sup> and the 6-311+G(2df,p) basis set,<sup>24</sup> except for the clusters involving methanol where only *d* polarization functions were used instead of the *2df* set. For every electron detachment energy calculated with the P3 method, there is a Dyson orbital,  $\varphi^{\text{Dyson}}$ , that describes the corresponding change in electronic structure, where

<sup>a)</sup>Author to whom correspondence should be addressed. Electronic mail: aagg13@gmail.com

<sup>b)</sup>Present address: Department of Chemistry and Biochemistry, Auburn University, Auburn, AL 36849-5312

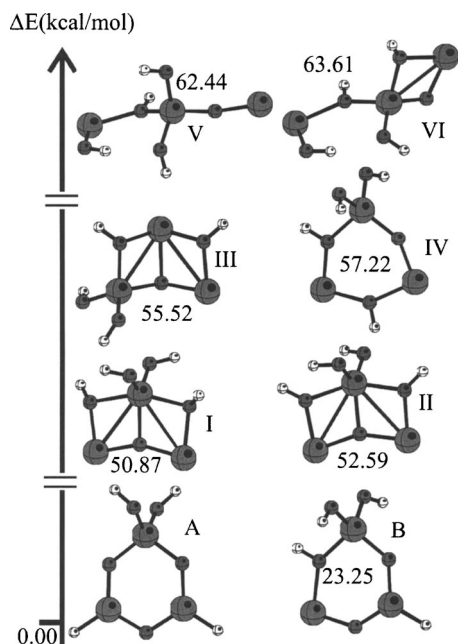


FIG. 1. B3LYP/6-311+G(2d,p) structures and relative energies of  $\text{Al}_3\text{O}_5\text{H}_4^-$  isomers.

$$\varphi^{\text{Dyson}}(x_1) = N^{-0.5} \int \psi_{\text{anion}}(x_1, x_2, x_3, \dots, x_N) \psi_{\text{neutral}}^* \times (x_2, x_3, x_4, \dots, x_N) dx_2 dx_3 dx_4 \dots dx_N,$$

$x_i$  is the space-spin coordinate of the  $i$ th electron and  $N$  is the number of electrons in the anion. The normalization integral of a given Dyson orbital is called the pole strength. Perturbative approximations such as the P3 method work best when pole strengths exceed 0.85. Molecular pictures were generated with BALL & STICK.<sup>28</sup>

## RESULTS AND DISCUSSION

### $\text{Al}_3\text{O}_4\text{H}_2^- + \text{H}_2\text{O}$

Figure 1 shows the most stable structures for clusters with the  $\text{Al}_3\text{O}_5\text{H}_4^-$  formula. The lowest isomer (A) has  $C_2$  symmetry with two Al–H bonds and two hydroxyl groups. The second lowest structure (B) is 23.25 kcal/mol higher in energy and has just one Al–H bond. In a previous paper,<sup>29</sup> high barriers to the cleavage of O–H bonds followed by formation of Al–H bonds were shown to prevent structures with hydride ligands from being formed under the conditions obtained in currently available  $\text{Al}_3\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})_n$  photoelectron spectra.<sup>1</sup> Therefore, despite the relative stability of isomers with Al–H bonds, we presently consider hydrogen-bonded and dissociative adsorption products (structures I–VI of Fig. 1) for the reaction of  $\text{Al}_3\text{O}_4\text{H}_2^-$  and  $\text{H}_2\text{O}$ . Three-body interactions between two water molecules and  $\text{Al}_3\text{O}_3^-$  have been ignored.

We have shown<sup>21,29</sup> that in the  $\text{Al}_3\text{O}_3^- + \text{H}_2\text{O}$  experiment, at least three different  $\text{Al}_3\text{O}_4\text{H}_2^-$  isomers can be formed. The energy difference between these three isomers lies in an interval of  $\sim 2.3$  kcal/mol at the MP2/6-311+G(2d,p) level,

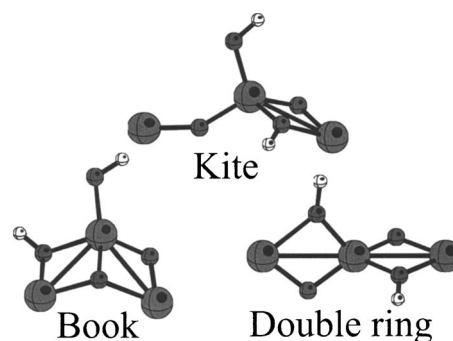


FIG. 2.  $\text{Al}_3\text{O}_4\text{H}_2^-$  isomers.

with the  $\text{Al}_3\text{O}_4\text{H}_2^-$  book isomer being the most stable.<sup>29</sup> Reactions of a second water molecule with each of these three isomers (see Fig. 2) are examined presently.

Figure 3 shows the structures that pertain to reactions of the  $\text{Al}_3\text{O}_4\text{H}_2^-$  book isomer. The relative energies refer to the limit of dissociation of the second water molecule. Two types of initial geometries were considered: hydrogen-bonded structures and structures containing an electrostatic interaction between a lone pair of electrons on the water molecule and an Al atom in the cluster. The lowest minimum of the former type displays a hydrogen bond between the water molecule and a lateral oxygen of the book cluster. Only a small basis set superposition error of 0.8 kcal/mol is found. A transition state between this hydrogen-bonded minimum and structure I of Fig. 1 is shown in Fig. 4. The barrier to dissociative adsorption of the second water molecule is 8.65 kcal/mol. Because 12.49 kcal/mol is released in the formation of the hydrogen-bonded minimum, structure I is likely to be formed under typical experimental conditions. Structures II–IV also could be relevant to the reaction between the  $\text{Al}_3\text{O}_4\text{H}_2^-$  book isomer and  $\text{H}_2\text{O}$ . Structure II is just a rotational isomer of I. Previous calculations<sup>14,19,21</sup> have es-

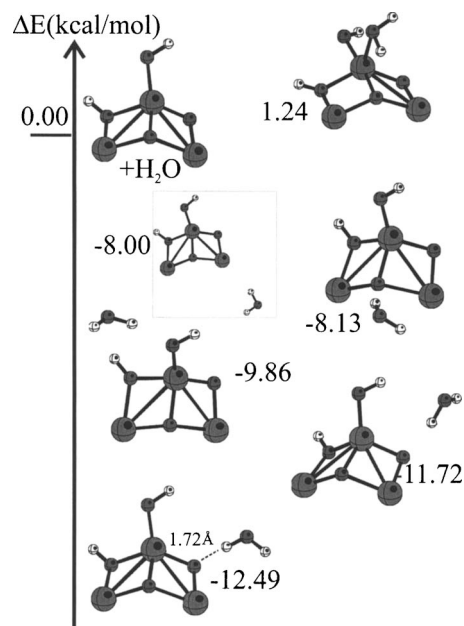


FIG. 3. B3LYP/6-311+G(2d,p) structures and relative energies of book  $\text{Al}_3\text{O}_4\text{H}_2^- + \text{H}_2\text{O}$  adsorption products.

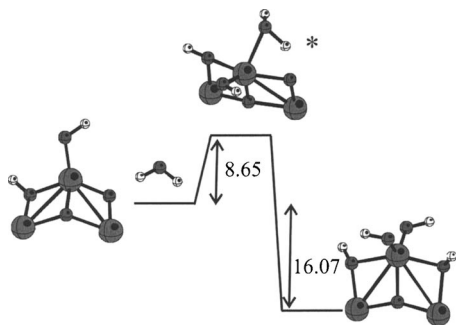


FIG. 4. B3LYP/6-311+G(2d,p) structures and relative energies (kcal/mol) of the book  $\text{Al}_3\text{O}_4\text{H}_4^- + \text{H}_2\text{O}$  adsorption product, isomer I, and the transition state that lies between them.

tablished the presence of valence electron pairs on the non-central Al nuclei and therefore interactions between these centers and lone pairs on the water molecule lead to repulsive interactions. Barriers between hydrogen-bonded minima and structure III are likely to be relatively high. Structure IV may be considered to be the product of a similar reaction where the water molecule's proton is transferred to the central, instead of the lateral, oxygen of the book cluster. Proton transfer to the lateral O is expected to be preferred because of the more negative charges on the lateral oxygen.<sup>21</sup>

For the  $\text{Al}_3\text{O}_4\text{H}_2^-$  kite and double ring isomers, the lowest adsorption products with a water molecule are hydrogen-bonded structures with formation energies of  $-12.33$  (C) and  $-11.27$  (D) kcal/mol, respectively (Fig. 5). The optimization of the kite isomer interacting with a water molecule through the O atom of the kite's tail leads to the double ring (D) structure.

These initial complexes are related to isomers V and VI of Fig. 1 through proton donation to a bridge oxygen, coordination of an OH group to an Al center, and the migration of an OH group away from a bridging position. Higher barriers may be expected for these relatively complicated reactions, but they cannot be dismissed *a priori*. Therefore, contributions from isomers V and VI to the photoelectron spectra of  $\text{Al}_3\text{O}_5\text{H}_4^-$  are considered below.

Table I shows the total formation energies for isomers I, V, and VI, the most probable dissociative adsorption products, respectively, of the reactions between the book, kite, and double ring isomers of  $\text{Al}_3\text{O}_4\text{H}_2^-$  and  $\text{H}_2\text{O}$ . The most exothermic reaction produces isomer I from the  $\text{Al}_3\text{O}_4\text{H}_2^-$  book structure. Whereas the reagents that form isomers I, V, and VI lie within 3 kcal/mol of each other,<sup>29</sup> differences in reaction energies chiefly reflect the relative stability of the

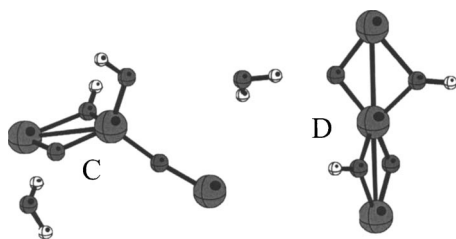


FIG. 5. B3LYP/6-311+G(2d,p) structures of the lowest adsorption products of kite and double ring isomers of  $\text{Al}_3\text{O}_4\text{H}_2^- + \text{H}_2\text{O}$ .

TABLE I. B3LYP/6-311+G(2d,p) formation energies (kcal/mol).

Reaction	Product (isomer identification number)	Formation energies (kcal/mol)
$\text{Al}_3\text{O}_4\text{H}_2^-$ book + $\text{H}_2\text{O}$	I	-28.55
$\text{Al}_3\text{O}_4\text{H}_2^-$ kite + $\text{H}_2\text{O}$	V	-17.59
$\text{Al}_3\text{O}_4\text{H}_2^-$ double ring + $\text{H}_2\text{O}$	VI	-16.28
$\text{Al}_3\text{O}_4\text{CH}_4^-$ book + $\text{CH}_3\text{OH}$	F	-28.50
$\text{Al}_3\text{O}_4\text{CH}_4^-$ kite + $\text{CH}_3\text{OH}$	G	-16.78
$\text{Al}_3\text{O}_4\text{CH}_4^-$ double ring + $\text{CH}_3\text{OH}$	H	-15.49

products. Table II reports VEDEs for all clusters that remain relevant at this point. The most stable structure of Fig. 1 (A) cannot be responsible for the features observed in the photoelectron spectra, since the calculated VEDEs for this isomer are higher than the experimental ones<sup>1</sup> by several eV. The VEDEs of structure I match quite well with the experimental values of 3.3 and 3.8 eV.<sup>1</sup> The two lowest VEDEs correspond to Dyson orbitals which consist chiefly of antibonding or bonding combinations of Al 3s functions on the lateral aluminum atoms. Structure III can be discarded from further consideration because no signal below 2.5 eV is observed. The photoelectron spectrum alone cannot confirm or disprove the absence or presence of the other isomers.

On the basis of the VEDE predictions and the relative energies, one may conclude that structure I is chiefly responsible for the features of the photoelectron spectrum of  $\text{Al}_3\text{O}_5\text{H}_4^-$ . Structures IV, V, and VI have VEDEs that may be in plausible agreement with this spectrum, but their relative energies are too high to be present under the corresponding experimental conditions. The antecedent C and D structures are even less stable and therefore may be discarded.

Can structure I react with a third water molecule to produce a stable cluster with the formula  $\text{Al}_3\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})_3^-$ ? The experimental mass spectrum does not show a corresponding signal,<sup>1</sup> but B3LYP/6-311+G(2d,p) optimizations produce a hydrogen-bonded structure between the water molecule and one hydroxyl group of the central Al atom of structure I whose energy is 11.63 kcal/mol lower than the dissociation limit of structure I plus a water molecule. This value is similar, respectively, to the formation energies of isomers C and D with respect to kite and double ring  $\text{Al}_3\text{O}_4\text{H}_2^- + \text{H}_2\text{O}$ . However, the dissociative adsorption of this third water molecule is not expected. The activation of the O-H bond should not occur because it involves a sterically impeded interaction between the water's O and the central Al. Despite the thermodynamic stability of hydrogen-bonded structures, there is little evidence for them in the photoelectron and mass spectra.

The similarity between  $\text{Al}_3\text{O}_3^-$  and  $\text{Al}_3\text{O}_5\text{H}_4^-$  photoelectron spectra (and their evident disparities with the spectrum of  $\text{Al}_3\text{O}_4\text{H}_2^-$ ) can be attributed to the equivalence of corner Al atoms in the lowest isomers of these two anions, but of even greater importance is the presence of only one isomer in both cases. This is not the case for  $\text{Al}_3\text{O}_4\text{H}_2^-$ , where at least three isomers may contribute to the broadening of the spectra.

TABLE II. Vertical electron detachment energies (eV) from Koopmans's theorem (KT) and P3 approximations with the 6-311+G(2*df*,*p*) basis set. For structures containing methoxy groups, the 6-311+G\*\* basis set was used.

Isomer	KT	P3
A	7.60	6.21
	7.84	6.52
	7.91	6.59
	8.20	6.88
I	3.33	3.22
	3.71	3.60
	8.41	6.90
	9.04	7.56
III	2.49	2.33
	3.76	3.63
	9.07	7.54
	9.33	7.80
IV	3.14	3.02
	4.27	4.17
	8.32	6.87
	8.68	7.11
V	3.13	3.07
	5.55	5.58
	8.63	7.13
	8.90	7.37
VI	3.42	3.36
	3.89	3.83
	8.61	7.25
	8.79	7.31
C	3.35	3.28
	5.37	5.41
	8.18	6.71
	8.79	7.24
D	3.67	3.59
	3.90	3.85
	8.44	7.07
	8.92	7.46
F	3.38	3.15
	3.76	3.54
	7.51	5.83
	7.88	6.25
G	3.19	3.02
	5.61	5.54
	7.83	6.16
	8.19	6.52
H	3.49	3.32
	3.92	3.74
	8.47	6.81
	8.67	7.00

### $\text{Al}_3\text{O}_4\text{CH}_4^- + \text{CH}_3\text{OH}$

The photoelectron spectrum of  $\text{Al}_3\text{O}_5\text{C}_2\text{H}_8^-$  is very similar to that of  $\text{Al}_3\text{O}_5\text{H}_4^-$ . In a previous work, we found that  $\text{Al}_3\text{O}_3^-$  reacts similarly with water and methanol<sup>21</sup> and therefore proposed an initial, H-bonded adsorption structure for

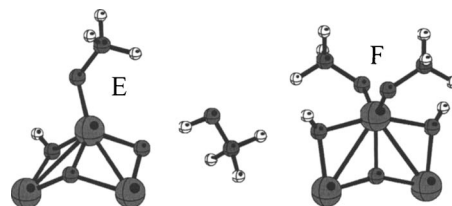


FIG. 6. B3LYP/6-311+G(2*d*,*p*) structures of  $\text{Al}_3\text{O}_4\text{CH}_4^-$  book+ $\text{CH}_3\text{OH}$  adsorption (E) and dissociative adsorption (F) products.

methanol similar to that found with water. The optimized minimum (isomer E of Fig. 6) is 13.03 kcal/mol lower than the separated,  $\text{Al}_3\text{O}_4\text{CH}_4^- + \text{CH}_3\text{OH}$  limit. Dissociative adsorption produces isomer F, which is likely to be chiefly responsible for the signals observed in the  $\text{Al}_3\text{O}_5\text{C}_2\text{H}_8^-$  photoelectron spectrum and which retains the familiar book structure of isomer I of  $\text{Al}_3\text{O}_5\text{H}_4^-$ . The formation energy of isomer F,  $-28.50$  kcal/mol (see Table I), is similar to the formation energy of isomer I of  $\text{Al}_3\text{O}_5\text{H}_4^-$ . We also examined the kite (G) and double ring (H) dissociative adsorption isomers for the  $\text{Al}_3\text{O}_4\text{CH}_4^-(\text{CH}_3\text{OH})$  cluster. (See Fig. 7 for the relative energies of the F, G, and H structures.) The initial H-bonded adsorption energies are  $-13.15$  and  $-12.02$  kcal/mol, respectively. The B3LYP formation energies are listed in Table I. The similarity between these results

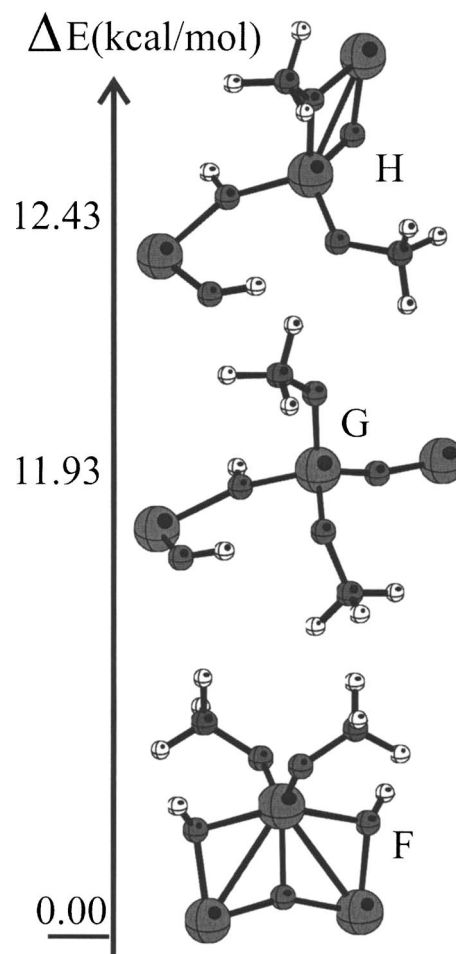


FIG. 7. B3LYP/6-311+G(2*d*,*p*) structures and relative energies of book (F), kite (G), and double ring (H) structures of  $\text{Al}_3\text{O}_5\text{C}_2\text{H}_8^-$ .



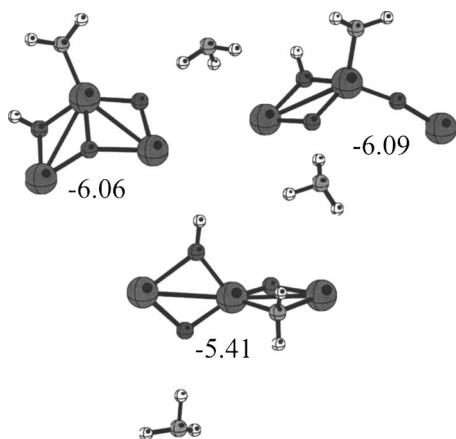


FIG. 8. B3LYP/6-311+G(2*d,p*) structures and relative energies (kcal/mol) for the first approach of an NH<sub>3</sub> molecule to the book, kite, and double ring forms of Al<sub>3</sub>O<sub>3</sub>NH<sub>3</sub><sup>-</sup>.

and the ones obtained for the addition of water leads us to the conclusion that the book isomer (F) is the one which is chiefly responsible for the signals of the Al<sub>3</sub>O<sub>3</sub>C<sub>2</sub>H<sub>8</sub><sup>-</sup> photoelectron spectrum. The calculated VEDEs for structures F, G, and H are shown in Table II. The energy separation between the two lowest VEDEs of the F isomer is in good agreement with the spectrum reported by Akin and Jarrold.<sup>1</sup> As in the case of Al<sub>3</sub>O<sub>5</sub>H<sub>4</sub><sup>-</sup>, Koopmans results are in better agreement with experimentally derived VEDEs than the P3 predictions.

### Al<sub>3</sub>O<sub>3</sub>NH<sub>3</sub><sup>-</sup>+NH<sub>3</sub>

For the reaction between Al<sub>3</sub>O<sub>3</sub><sup>-</sup> and NH<sub>3</sub>, the corresponding mass spectrum<sup>3</sup> does not indicate the presence of Al<sub>3</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>H<sub>6</sub><sup>-</sup>. Figure 8 shows optimized complexes of NH<sub>3</sub> with the book, kite, and double ring structures of Al<sub>3</sub>O<sub>3</sub>NH<sub>3</sub><sup>-</sup> and their corresponding energies with respect to infinite separation. The latter values are less exothermic than their water and methanol counterparts.

Figure 9 shows the reaction energy and the energy barrier for the dissociative adsorption product with the book structure. The latter figure [which is likely to be underestimated by B3LYP (Ref. 30)] exceeds the formation energies of Fig. 8 and could account for the absence of an Al<sub>3</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>H<sub>6</sub><sup>-</sup> signal in the mass spectrum. The kite and double ring

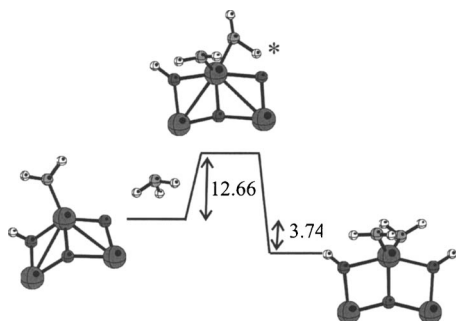


FIG. 9. B3LYP/6-311+G(2*d,p*) optimized structures and relative energies (kcal/mol) of the lowest book Al<sub>3</sub>O<sub>3</sub>NH<sub>3</sub><sup>-</sup>+NH<sub>3</sub> adsorption product, the Al<sub>3</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>H<sub>6</sub><sup>-</sup> book isomer, and the transition state that lies between them.

Al<sub>3</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>H<sub>6</sub><sup>-</sup> dissociative adsorption products are even less stable, with formation energies with respect to Al<sub>3</sub>O<sub>3</sub>NH<sub>3</sub><sup>-</sup>+NH<sub>3</sub> of -1.58 and -0.81 kcal/mol, respectively. In these cases, the hydrogen-bonded complexes are more stable.

### CONCLUSIONS

Al<sub>3</sub>O<sub>3</sub><sup>-</sup> and the products of its reactions with two molecules of water or methanol have similar photoelectron spectra for two reasons. First, each anion has a favored structure that is kinetically accessible (but not necessarily the most thermodynamically stable) and it is not necessary to invoke less stable isomers in calculating accurate vertical electron detachment energies that account for the spectra. Second, the equivalence of two corner Al atoms in these favored structures produces Dyson orbitals for the two lowest vertical electron detachment energies that consist chiefly of in-phase and out-of-phase combinations of 3*s* Al atomic orbitals. When only one molecule of water or methanol is dissociatively adsorbed, such equivalence is lost and there may be more than one isomer that is present in the samples that are prepared by current experimental techniques. Whereas one molecule of NH<sub>3</sub> is adsorbed dissociatively with Al<sub>3</sub>O<sub>3</sub><sup>-</sup> to produce an anion with OH and NH<sub>2</sub> ligands that are coordinated to Al centers, only a hydrogen-bonded complex between the latter anion and a second ammonia molecule has been found. Because the energy barrier between this complex and a product with two OH and two NH<sub>2</sub> groups exceeds the initial coordination energy, the latter species might not be observed in the Al<sub>3</sub>O<sub>3</sub><sup>-</sup>+NH<sub>3</sub> experiment. These conclusions are supported by geometry optimizations and relative energies on anion species and by corresponding electron propagator calculations of vertical electron detachment energies.

### ACKNOWLEDGMENTS

The authors would like to acknowledge Sara Jiménez Cortés and María Teresa Vázquez for technical support and DGSCA/UNAM (México) for providing computer time. This work was partially funded by DGAPA (No. IN107399) and CONACYT-NSF (E120.1778/2001). The National Science Foundation provided support through Grant No. CHE-0451810. One of the authors (A.G.-G.) would like to thank CONACYT for scholarship support.

<sup>1</sup>F. A. Akin and C. C. Jarrold, J. Chem. Phys. **118**, 5841 (2003).

<sup>2</sup>U. Das, K. Raghavachari, and C. C. Jarrold, J. Chem. Phys. **122**, 014313 (2005).

<sup>3</sup>R. B. Wyrwas, C. C. Jarrold, U. Das, and K. Raghavachari, J. Chem. Phys. **124**, 201101 (2006).

<sup>4</sup>S. R. Desai, H. Wu, and L. S. Wang, Int. J. Mass Spectrom. Ion Process. **159**, 75 (1996).

<sup>5</sup>S. R. Desai, H. Wu, C. M. Rohlffing, and L. S. Wang, J. Chem. Phys. **106**, 1309 (1997).

<sup>6</sup>H. Wu, X. Li, X. B. Wang, C. F. Ding, and L. S. Wang, J. Chem. Phys. **109**, 449 (1998).

<sup>7</sup>F. A. Akin and C. C. Jarrold, J. Chem. Phys. **118**, 1773 (2003).

<sup>8</sup>G. Meloni, M. J. Ferguson, and D. M. Neumark, Phys. Chem. Chem. Phys. **5**, 4073 (2003).

<sup>9</sup>J. R. Scott, G. S. Groenewold, A. K. Gianotto, M. T. Benson, and J. B. Wright, J. Phys. Chem. A **104**, 7079 (2000).

<sup>10</sup>A. K. Gianotto, J. W. Rawlinson, K. C. Cossel, J. E. Olson, A. D. Appelhans, and G. S. Groenewold, J. Am. Chem. Soc. **126**, 8275 (2004).

- <sup>11</sup>E. F. Archibong and S. St-Amant, *J. Phys. Chem. A* **103**, 1109 (1999).
- <sup>12</sup>T. K. Ghanty and E. R. Davidson, *J. Phys. Chem. A* **103**, 2867 (1999).
- <sup>13</sup>T. K. Ghanty and E. R. Davidson, *J. Phys. Chem. A* **103**, 8985 (1999).
- <sup>14</sup>A. Martínez, F. J. Tenorio, and J. V. Ortiz, *J. Phys. Chem. A* **105**, 8787 (2001).
- <sup>15</sup>A. Martínez, F. J. Tenorio, and J. V. Ortiz, *J. Phys. Chem. A* **105**, 11291 (2001).
- <sup>16</sup>A. Martínez, L. E. Sansores, R. Salcedo, F. J. Tenorio, and J. V. Ortiz, *J. Phys. Chem. A* **106**, 10630 (2002).
- <sup>17</sup>A. Martínez, F. J. Tenorio, and J. V. Ortiz, *J. Phys. Chem. A* **107**, 2589 (2003).
- <sup>18</sup>X. Y. Cui, I. Morrison, and J. G. Han, *J. Chem. Phys.* **117**, 1077 (2002).
- <sup>19</sup>F. J. Tenorio, I. Murray, A. Martínez, K. J. Klabunde, and J. V. Ortiz, *J. Chem. Phys.* **120**, 7955 (2004).
- <sup>20</sup>F. A. Akin and C. C. Jarrold, *J. Chem. Phys.* **120**, 8698 (2004).
- <sup>21</sup>A. Guevara-García, A. Martínez, and J. V. Ortiz, *J. Chem. Phys.* **122**, 214309 (2005).
- <sup>22</sup>M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel *et al.*, GAUSSIAN 03, Revision B.05, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, 2003.
- <sup>23</sup>A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **98**, 5648 (1993); C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **37**, 785 (1988); B. Mielich, A. Savin, H. Stoll, and H. Preuss, *Chem. Phys. Lett.* **157**, 200 (1989).
- <sup>24</sup>R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger, and J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **72**, 650 (1980); T. Clark, J. Chandrasekhar, G. W. Spitznagel, and P. v. R. Schleyer, *J. Comput. Chem.* **4**, 294 (1983); M. J. Frisch, J. A. Pople, and J. S. Binkley, *J. Chem. Phys.* **80**, 3265 (1984).
- <sup>25</sup>C. Peng, P. Y. Ayala, H. B. Schlegel, and M. J. Frisch, *J. Comput. Chem.* **16**, 49 (1995); C. Peng and H. B. Schlegel, *Isr. J. Chem.* **33**, 449 (1994).
- <sup>26</sup>J. V. Ortiz, *Adv. Quantum Chem.* **35**, 33 (1999); J. Linderberg and Y. Öhrn, *Propagators in Quantum Chemistry*, 2nd ed. (Wiley, Hoboken, NJ, 2004).
- <sup>27</sup>J. V. Ortiz, *J. Chem. Phys.* **104**, 7599 (1996); A. M. Ferreira, G. Seabra, O. Dolgounitcheva, V. G. Zakrzewski, and J. V. Ortiz, in *Quantum-Mechanical Prediction of Thermochemical Data*, edited by J. Cioslowski (Kluwer, Dordrecht, 2001), p. 131.
- <sup>28</sup>N. Müller and A. Falk, BALL & STICK 3.7.6, molecular graphics software for MacOS, Johannes Kepler University, Linz, Austria, 2000.
- <sup>29</sup>A. Guevara-García, A. Martínez, and J. V. Ortiz, *J. Chem. Phys.* **124**, 214304 (2006).
- <sup>30</sup>P. E. M. Siegbahn, *JBIC, J. Biol. Inorg. Chem.* **11**, 695 (2006).