



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

Probabilidades de transición
en la reacciones metal-gas:
 $Hg + SiH_4$, $Hg + GeH_4$ y $Al + CH_4$

TESIS

que para obtener el título de:

FÍSICA

presenta:

MARÍA DEL ALBA PACHECO BLAS

Director de tesis: DR. OCTAVIO NOVARO PEÑALOSA



2009



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.

1. Datos del Alumno

Pacheco

Blas

María del Alba

53839074

Universidad Nacional Autónoma de México

Facultad de Ciencias

Física

300292736

2. Datos del tutor

Dr.

Octavio

Novaro

Peñalosa

3. Datos del sinodal 1

Dr.

Alfonso

Mondragón

Ballesteros

4. Datos del sinodal 2

Dr.

José

Chávez

Carvayar

5. Datos del sinodal 3

Dr.

Alejandro

Ramírez

Solís

6. Datos del sinodal 4

Fís.

Luis

Flores

Morales

7. Datos del trabajo escrito

Probabilidades de Transición en las Reacciones metal-gas: $Hg + SiH_4$,
 $Hg + GeH_4$ y $Al + CH_4$

88 páginas

2009

DEDICATORIA

Con todo mi amor dedico esta tesis a:

A mis padres,
Juan Horacio y Ana María

A mis hermanas y hermanos,
Lucero, Rocío, Juan y Mundo

A mis tíos y tías,
Socorro, Irma, Iván, Toño y Ana Luisa

A mis abuelas y abuelos,
Vicky, Mache, Rey y Pache

A mis primos,
Ely, Andrés, Hugo, Frida y Max

A todos mis amigos

AGRADECIMIENTOS

Al DR. OCTAVIO NOVARO PEÑALOSA por sus consejos y su gran apoyo, y por la dirección y revisión de esta tesis. A los miembros del jurado:

DR. ALFONSO MONDRAGÓN BALLESTEROS

DR. JOSÉ A. CHÁVEZ CARVAYAR

DR. ALEJANDRO RAMÍREZ SOLÍS

FÍS. LUIS FLORES MORALES

Por su revisión y sus comentarios.

A mi padre DR. JUAN HORACIO PACHECO SÁNCHEZ por su guía, por compartir conmigo su entusiasmo por los cruces evitados y haberme apoyado siempre.

A mi madre ANA MARÍA BLAS RODRÍGUEZ por todas sus bendiciones, sus enseñanzas y sobre todo su amor.

A mis hermanas y hermanos LUCERO, ROCÍO, JUAN y MUNDO por su compañía y todas las buenas experiencias que hemos vivido a lo largo de nuestras vidas.

A mi ABUELITA VICKY por todas sus oraciones, su apoyo, sus enseñanzas y sus bendiciones.

A mi MACHE por su ánimo, sus oraciones y sus enseñanzas.

A mi TÍA SOCO, TÍA IRMA, TÍO IVÁN Y TÍO TOÑO por su apoyo moral, económico, su comprensión y su cariño.

A mis primos ELY, ANDRÉS, HUGO, FRIDA y MAX, quienes han compartido conmigo su entusiasmo y buen humor.

A EDGAR DÍAZ por transcribir esta tesis en Latex, por todo su apoyo, su gran amistad y su cariño.

A mis amigos y amigas LISSETTE, ETHEL, SERGIO, DANTE, ESMERALDA, ZAIRA, ANGÉLICA, SARAIM, PAOLA, LILIA, VIRIDIANA y ELIZABETH por compartir momentos inolvidables.

A DIOS, por concederme la vida.

CONTENIDO

1	Cómo se construyen las curvas	1
1.1	Teoría de Orbitales Moleculares	1
1.1.1	Aproximación Born-Oppenheimer	2
1.1.2	Espín-orbital	7
1.1.3	Principio de exclusión de Pauli y el determinante de Slater	7
1.1.4	Modelo de campo auto-consistente de un átomo	8
1.1.5	Aproximación de Hartree-Fock	9
1.1.6	Solución de Roothaan	13
1.1.7	Funciones Base	15
1.1.8	Interacción de Configuraciones	17
1.1.9	Métodos de multiconfiguración y multireferencia	23
1.1.10	Teoría de perturbación de muchos cuerpos de Möller-Plesset	25
1.2	Metodología para construir una curva de potencial	28
2	Probabilidades de transición entre superficies de potencial	33
2.1	¿Qué es una transición no adiabática?	33
2.2	Probabilidades de transición en reacciones no-adiabáticas	34
2.3	Física-Matemática en un cruce evitado	36

3	Importancia de los cruces evitados	47
3.1	Antecedentes en cruces evitados	47
3.1.1	Sistema $Ru - H_2$	49
3.1.2	Interacciones $Pt - H_2$	50
3.1.3	Interacción $Ni - H_2$	51
3.1.4	Actividad del Cu fotoexcitado	52
3.1.5	El caso de la Plata	54
3.1.6	El caso del Zinc	55
3.1.7	El caso del Galio	56
3.1.8	Pd; La excepción realmente prueba la regla	57
3.2	Aplicaciones del rompimiento de los enlaces Si-H, Ge-H, C-H	58
3.3	Resultados Teóricos Nuevos	60
3.3.1	Cálculo de la probabilidad de transición de la reacción $Hg + GeH_4$	60
3.3.2	Cálculo de la probabilidad de transición de la reacción $Hg + SiH_4$	64
3.3.3	Cálculo de la probabilidad de transición de la reacción $Al + CH_4$	67
3.4	Conclusiones	70
	Bibliografía	73

INTRODUCCIÓN

En esta tesis se estudian las transiciones no adiabáticas entre dos curvas de energía potencial asociadas al acercamiento de un átomo metálico (como el mercurio y el aluminio) a una molécula orgánica (como el metano, el silano y el germano). Se estudia el rompimiento de los enlaces $Si - H$, $Ge - H$, $Al - H$ de las moléculas SiH_4 , GeH_4 y CH_4 respectivamente, que es un tema importante en la producción de películas delgadas amorfas hidrogenadas. El acercamiento metal-molécula es un modelo sencillo, pero con todo el rigor cuántico de los procesos catalíticos. Estos metales tienen una multitud de estados excitados cercanos entre sí y al estado base mismo hecho que usualmente se ignora y se concentra el estudio cuántico sobre este último. La escuela mexicana de catálisis cuántica ha enfatizado la importancia de los estados excitados, los cruces evitados generados durante el acercamiento molécula-catalizador y las probabilidades de transición no-adiabáticas. Este último aspecto es el que se enfatiza, se obtienen resultados inéditos y además se lleva a cabo una revisión cuidadosa del método cuántico que el grupo mexicano ha utilizado.

Un aspecto muy interesante es que se utiliza un modelo que el grupo mexicano ha desarrollado para extender la teoría Landau-Zener utilizando el ángulo en vez de la distancia como parámetro de la reacción, lo cual es particularmente adecuado para moléculas tetrahedrales (silano, metano, etc.). El proceso catalítico de activación de estas moléculas requiere varios estudios, primero resolver la ecuación de Schrödinger del sistema metal-molécula en interacción en la aproximación Born-Oppenheimer. Ya hemos dicho, sin embargo, que el grupo mexicano siempre toma en cuenta todos aquellos estados que pueden jugar un papel en la reacción, aún aquellos que por su separación energética desde el estado base, son olvidados por otros grupos. Los cálculos parten de orbitales moleculares en la aproximación

LCAO-MO pero se incluyen los efectos de correlación por interacción de configuraciones tanto variacional como perturbativas incluyendo del orden de un millón de determinantes. Usualmente algunos estados del metal repelen al hidrocarburo y otros lo atraen. Esto lleva a una serie de cruces evitados entre las curvas y exigen que se obtengan las probabilidades de transición no-adiabática.

CAPÍTULO 1

CÓMO SE CONSTRUYEN LAS CURVAS

1.1 TEORÍA DE ORBITALES MOLECULARES

La mecánica cuántica es el marco teórico dentro del cual se describen las propiedades y el comportamiento de una gran variedad de sistemas físicos que abarcan desde partículas elementales, núcleos y átomos hasta sistemas moleculares y sólidos.

El tratamiento completo de un problema de estructura electrónica en mecánica cuántica es equivalente a encontrar la solución de la ecuación de Schrödinger del sistema. Solo para sistemas con un electrón se puede resolver esta ecuación analíticamente por un tratamiento matemático directo, y para sistemas con muchos electrones las soluciones se obtienen por lo general por el método variacional o por el método perturbativo, usando técnicas computacionales.

El principio variacional nos dice que la energía E para cualquier función de onda aproximada ψ se encuentra por arriba de la energía experimental del sistema. Por lo tanto la “mejor” función de onda es aquella para la cual se han variado todos los parámetros para dar la menor energía. Si la función de onda es capaz de una variación completamente arbitraria, aplicando el principio variacional obtendremos la solución exacta de la ecuación de Schrödinger.

Cuando ya no sólo son átomos del mismo elemento sino son dos o más átomos de diferentes elementos, es decir, para el caso de moléculas y reacciones entre moléculas los principales métodos aproximativos considerados en la física molecular son la Teoría de Ligadura de Valencia y la Teoría de Orbitales Moleculares.

La Teoría de Orbitales Moleculares es la que nosotros utilizamos porque no sólo permite resolver el estado base sino también estados excitados en forma simultánea y sencilla. Esta teoría supone que las ideas principales del método de campo auto-consistente para átomos pueden aplicarse a las moléculas. Enunciaremos el siguiente conjunto de principios fundamentales:

- i) Cada electrón en una molécula será descrito por cierta función de onda ψ , la cual representa la órbita de un electrón en la molécula, se llama propiamente un orbital molecular. Estos orbitales son esencialmente policéntricos, y no monocéntricos como en el caso del átomo.
- ii) Cada ψ está definida por ciertos números cuánticos, los cuales representan su energía y su forma.
- iii) Cada ψ esta asociada con un valor de energía definido, el cual representa, en buena aproximación, la energía requerida para remover el electrón de la molécula por ionización. La energía total de la molécula es la suma de las energías ocupadas por los orbitales moleculares, corregidos por la interacción mutua entre electrones.
- iv) Cada electrón tiene un espín, el cual tiene el valor $+1/2$ ó $-1/2$, y el cual puede ser clasificado por el número cuántico de espín m_s .
- v) Cuando se construye una molécula, se determinan los orbitales permitidos y entonces se adopta el *aufbau*, o proceso de construcción, en el cual los electrones son acomodados en las órbitas permitidas, uno a la vez tomando en cuenta el Principio de Exclusión de Pauli, para que no más de dos electrones tengan la misma ψ . Cuando dos electrones tienen los números cuánticos iguales implica que tengan espines opuestos para métodos más complejos.

Si un electrón puede encontrarse en el orbital atómico del átomo A y también en el del átomo B de la molécula más simple H_2^+ , la función de onda completa es una superposición de los dos orbitales atómicos $\Phi_{\pm} = N(A \pm B)$; a esta superposición se le conoce como combinación lineal de orbitales atómicos LCAO (linear combination of atomic orbitals). Esta es la aproximación de la función de onda que utilizamos para moléculas más complejas.

1.1.1 APROXIMACIÓN BORN-OPPENHEIMER

Los orbitales moleculares y las superficies de energía de las interacciones $Hg + SiH_4$, $Hg + GeH_4$, $Al + CH_4$ se pueden encontrar resolviendo la

ecuación de onda de Schrödinger independiente del tiempo para sistemas multielectrónicos. La ecuación de Schrödinger independiente del tiempo está dada por

$$H|\psi\rangle = E|\psi\rangle \quad (1.1)$$

donde H es el operador hamiltoniano de un sistema molecular (constituido de N electrones y S núcleos). E es la energía del sistema y ψ es la función de onda del sistema. El Hamiltoniano completo (en unidades atómicas) está descrito por la siguiente expresión:

$$H = - \sum_{\mu=1}^N \frac{1}{2} \nabla_{\mu}^2 - \sum_{k=1}^S \frac{\nabla_k^2}{2M_k} - \sum_{\mu=1}^N \sum_{k=1}^S \frac{Z_k}{r_{k\mu}} + \sum_{\mu=1}^N \sum_{\mu>\nu}^N \frac{1}{r_{\mu\nu}} + \sum_{k>l}^S \frac{Z_k Z_l}{R_{kl}} \quad (1.2)$$

En esta expresión, M_k es el cociente entre la masa del núcleo y la masa del electrón, y Z_k es el número atómico del núcleo k . Los operadores laplacianos ∇_{μ}^2 y ∇_k^2 indican diferenciación con respecto a las coordenadas del μ -ésimo electrón y del k -ésimo núcleo respectivamente. La distancia entre el μ -ésimo electrón y el k -ésimo núcleo es $r_{\mu k}$; R_{kl} representa la distancia entre el k -ésimo núcleo y el l -ésimo núcleo y $r_{\mu\nu}$ es la distancia entre μ -ésimo electrón y el ν -ésimo electrón. El primer término del hamiltoniano es el operador de energía cinética de los electrones, el segundo término representa el operador de energía cinética de los núcleos, el tercer término representa la energía potencial de la atracción coulombiana entre los electrones y los núcleos, el cuarto representa la energía potencial de repulsión entre electrones y el quinto término representa la energía potencial de repulsión entre núcleos.

Debido a la gran diferencia entre las masas de los electrones y las masas de los núcleos, los electrones pueden responder casi instantáneamente al desplazamiento del núcleo, y por lo tanto los núcleos se mueven más lentamente y se pueden considerar casi fijos, mientras que los electrones en una molécula se mueven en el campo de estos núcleos fijos. Este es el primer paso de la aproximación de Born-Oppenheimer.

Bajo esta aproximación, el operador de energía cinética de los núcleos se puede despreciar, entonces la energía potencial de la repulsión de los núcleos se considera como una constante. Los términos que sobreviven a esta simplificación constituyen el hamiltoniano electrónico que describe el movimiento de N electrones en el campo producido por S núcleos fijos [1], esta ecuación corresponde únicamente a la contribución electrónica (hamiltoniano electrónico) y para considerar la energía total del sistema es nece-

sario adicionar la energía de los núcleos

$$H = - \sum_{\mu=1}^N \frac{1}{2} \nabla_{\mu}^2 - \sum_{\mu=1}^N \sum_{k=1}^S \frac{Z_k}{r_{k\mu}} + \sum_{\mu=1}^N \sum_{\nu>1}^N \frac{1}{r_{\mu\nu}}. \quad (1.3)$$

Entonces la ecuación de Schrödinger electrónica está dada por

$$H_{elect} \psi_{elect} = E_{elect} \psi_{elect}, \quad (1.4)$$

donde ψ_{elect} es la función de onda electrónica

$$\psi_{elect} = \psi_{elect}(r_{\mu}, R_k), \quad (1.5)$$

la cual contiene información física acerca de los electrones de la molécula. Esta función depende explícitamente de las coordenadas electrónicas r_{μ} e implícitamente de las coordenadas R_k de los núcleos, de manera similar que la energía electrónica

$$E_{elect} = E_{elect}(R_k). \quad (1.6)$$

La energía total en la aproximación de núcleos fijos viene dada por

$$E_{total} = E_{elect} + \sum_{k=1}^S \sum_{l>k}^S \frac{Z_k Z_l}{R_{kl}}, \quad (1.7)$$

donde la repulsión nuclear es constante. Entonces, la ecuación (1.7) conforma el problema electrónico de una molécula.

Para el tratamiento del movimiento de los núcleos que es el segundo paso de la aproximación Born-Oppenheimer se procede de la misma forma que en el problema electrónico, reemplazamos las coordenadas electrónicas por sus valores del promedio obtenido sobre la función de onda electrónica. Lo anterior genera un hamiltoniano nuclear para el movimiento de los núcleos dentro del campo promedio de los electrones.

$$\begin{aligned} H_{nuclear} &= - \sum_{k=1}^S \frac{\nabla_k^2}{2M_k} + \left\langle - \sum_{\mu=1}^N \frac{1}{2} \nabla_{\mu}^2 - \sum_{\mu=1}^N \sum_{k=1}^S \frac{Z_k}{r_{k\mu}} + \sum_{\mu=1}^N \sum_{\nu>1}^N \frac{1}{r_{\mu\nu}} \right\rangle + \sum_{k=1}^S \sum_{l>k}^S \frac{Z_k Z_l}{R_{kl}} \\ &= - \sum_{k=1}^S \frac{\nabla_k^2}{2M_k} + E_{elect}(R_k) + \sum_{k=1}^S \sum_{l>k}^S \frac{Z_k Z_l}{R_{kl}}, \end{aligned}$$

de donde

$$H_{nuclear} = - \sum_{k=1}^S \frac{\nabla_k^2}{2M_k} + E_{total}(R_k). \quad (1.8)$$

La $E_{total}(R_k)$ proporciona una energía potencial para el movimiento de los núcleos. En general, ésta función constituye una superficie de energía potencial como se muestra esquemáticamente en la Figura 1.1.

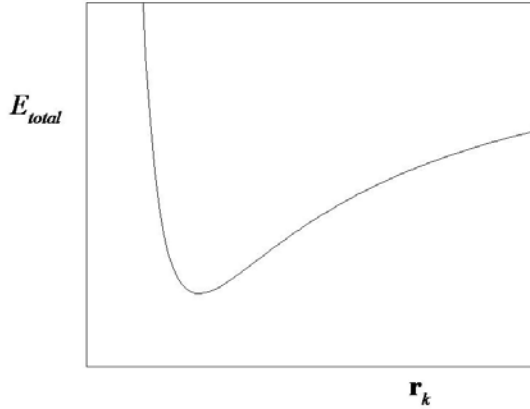


Figura 1.1: Ilustración de una curva de potencial.

Las soluciones que proporciona la ecuación de Schrödinger nuclear:

$$H_{nuclear}\psi_{nuclear} = \xi\psi_{nuclear}, \quad (1.9)$$

describe la vibración, rotación y traslación de una molécula, donde la función de onda es:

$$\psi_{nuclear} = \psi_{nuclear}(R_k), \quad (1.10)$$

y ξ es la aproximación de Born-Oppenheimer a la energía total de la ecuación (1.1) e incluye la energía electrónica, vibracional, rotacional y traslacional del sistema en consideración. La aproximación correspondiente a la función de onda de la ecuación (1.1) es:

$$\psi(r_\mu, R_k) = \psi_{elect}(r_\mu, R_k)\psi_{nuclear}(R_k). \quad (1.11)$$

Debido a que en el primer paso de la aproximación de Born-Oppenheimer se considera que los núcleos “están fijos” (movimiento lento respecto a los electrones) y que la contribución por repulsión de los núcleos es “constante”, en lo que sigue, se considerará sólo la parte electrónica de la ecuación (1.7). En estas expresiones tanto el hamiltoniano electrónico como la función de onda electrónica se presentan sin el subíndice *elect*, esto por el uso de la aproximación de Born-Oppenheimer y por lo tanto la solución de la ecuación de Schrödinger electrónica está determinada por:

$$H\psi(\bar{r}, \bar{R}) = E(\bar{R})\psi(\bar{r}, \bar{R}), \quad (1.12a)$$

para un conjunto fijo de núcleos localizados en \bar{R} . Así, el hamiltoniano está dado por:

$$H = - \sum_{\mu=1}^N \frac{1}{2} \nabla_{\mu}^2 - \sum_{\mu=1}^N \sum_{k=1}^S \frac{Z_k}{r_{k\mu}} + \sum_{\mu=1}^N \sum_{\nu>1}^N \frac{1}{r_{\mu\nu}} + \text{cte.} \quad (1.12b)$$

En cálculos de estructura molecular es conveniente no incluir la energía de repulsión núcleo-núcleo en H , y sumarla únicamente al final del cálculo como un término constante para cada configuración de los núcleos. Existen básicamente dos metodologías principales para resolver esta ecuación:

La primera, relacionada con los cálculos *ab initio*, donde se escoge un modelo para la función de onda electrónica y se resuelven las ecuaciones (1.12a) y (1.12b), utilizando como entrada sólo los valores de las constantes fundamentales y los números atómicos de los núcleos. La precisión está determinada fundamentalmente por el modelo seleccionado para dicha función de onda. Es importante mencionar que para moléculas mayores los cálculos *ab initio* son computacionalmente muy largos, dando lugar al desarrollo de los métodos conocidos como semiempíricos o aproximados para tratar una variedad más amplia de especies moleculares. El uso de pseudopotenciales permite mantener el estudio *ab-initio* por lo menos de los electrones de valencia, i.e., aquellos que toman parte en la formación de las ligaduras del sistema molecular o supermolecular.

La segunda metodología tiene que ver precisamente con los métodos semiempíricos, en éstos se hace uso de una forma simplificada del hamiltoniano, así como de parámetros ajustables con valores obtenidos de datos experimentales.

En ambos casos es una tarea extraordinaria calcular las energías llamadas químicamente precisas, es decir energías con un error de 0.01 eV (~

0.23kcal/mol) de los valores exactos. Cabe aclarar que el método utilizado por nosotros es el método ab-initio.

1.1.2 ESPÍN-ORBITAL

Para describir completamente un electrón, es necesario especificar su espín. Un conjunto completo que describa el espín de un electrón consiste de dos funciones ortonormales $\alpha(\omega)$ y $\beta(\omega)$, i.e., espín hacia arriba (\uparrow) y espín hacia abajo (\downarrow). La función de onda de un electrón que describe tanto su distribución espacial y su espín es un espín-orbital, $\chi(\mathbf{x})$, donde \mathbf{x} indica las coordenadas de espacio y de espín. De cada orbital espacial, $\psi(\mathbf{r})$, uno puede formar dos espín-orbitales

$$\chi(\mathbf{x}) = \begin{cases} \psi(\mathbf{r})\alpha(\omega) \\ \psi(\mathbf{r})\beta(\omega) \end{cases} \quad (1.13)$$

Si se quiere considerar una función de onda para una colección de electrones, i.e., funciones de onda para N -electrones, tenemos que el Hamiltoniano es una suma de Hamiltonianos de un electrón. La función de onda que es una eigenfunción de este Hamiltoniano es un simple producto de funciones de onda espín-orbitales para cada electrón que está dada por el producto de Hartree.

$$\Psi^{HP}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, K, \mathbf{x}_N) = \chi_i(\mathbf{x}_1)\chi_j(\mathbf{x}_2)\Lambda\chi_k(\mathbf{x}_N) \quad (1.14)$$

1.1.3 PRINCIPIO DE EXCLUSIÓN DE PAULI Y EL DETERMINANTE DE SLATER

El principio de Pauli dice que *la función de onda total (incluyendo al espín) debe ser antisimétrica con respecto al intercambio de cualquier par de electrones*.

El producto de Hartree no satisface este principio de antisimetría. Sin embargo, se pueden obtener funciones de onda correctamente antisimetrizadas. Considerando el caso de dos electrones en el que se ocupan los espín-orbitales χ_i y χ_j , poniendo el electrón uno en χ_i y el electrón dos en χ_j , tenemos

$$\Psi_{12}^{HP}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \chi_i(\mathbf{x}_1)\chi_j(\mathbf{x}_2). \quad (1.15)$$

Ó bien, si ponemos el electrón uno en χ_j y el electrón dos en χ_i , tenemos

$$\Psi_{21}^{HP}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \chi_i(\mathbf{x}_2)\chi_j(\mathbf{x}_1). \quad (1.16)$$

Estos productos de Hartree distinguen entre electrones, sin embargo, se puede obtener una función de onda que no lo haga, y que satisfaga los requerimientos del principio de antisimetría tomando la combinación lineal apropiada con estos productos de Hartree.

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = 2^{-1/2}(\chi_i(\mathbf{x}_1)\chi_j(\mathbf{x}_2) - \chi_j(\mathbf{x}_1)\chi_i(\mathbf{x}_2)). \quad (1.17)$$

El factor $2^{-1/2}$ es un factor de normalización. El signo menos asegura que $\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)$ es antisimétrica con respecto al intercambio de las coordenadas de electrones uno y dos.

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = -\Psi(\mathbf{x}_2, \mathbf{x}_1). \quad (1.18)$$

Se puede reescribir por el siguiente determinante, llamado determinante de Slater.

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = 2^{-1/2} \begin{vmatrix} \chi_i(\mathbf{x}_1) & \chi_j(\mathbf{x}_1) \\ \chi_i(\mathbf{x}_2) & \chi_j(\mathbf{x}_2) \end{vmatrix}. \quad (1.19)$$

La generalización para un sistema de N -electrones

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = (N!)^{-1/2} \begin{vmatrix} \chi_i(\mathbf{x}_1) & \chi_j(\mathbf{x}_1) & \cdots & \chi_k(\mathbf{x}_1) \\ \chi_i(\mathbf{x}_2) & \chi_j(\mathbf{x}_2) & \cdots & \chi_k(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \chi_i(\mathbf{x}_N) & \chi_j(\mathbf{x}_N) & \cdots & \chi_k(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix}. \quad (1.20)$$

En notación más corta este determinante se puede escribir como

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = |\chi_i(\mathbf{x}_1)\chi_j(\mathbf{x}_2)\cdots\chi_k(\mathbf{x}_N)|. \quad (1.21)$$

El determinante de Slater incorpora correlación de intercambio, lo que significa que el movimiento de dos electrones con espines paralelos está correlacionado. El movimiento de los electrones con espines opuestos no lo está.

1.1.4 MODELO DE CAMPO AUTO-CONSISTENTE DE UN ÁTOMO

La dificultad fundamental en resolver de manera exacta la ecuación de onda para átomos con muchos electrones es que cada electrón repele a todos los demás electrones con una fuerza que va como la ley de la distancia al cuadrado, así que el movimiento de cualquier otro electrón depende del movimiento de todos los demás. Si supusiéramos que al tratar con uno de los electrones podemos descartar las interacciones instantáneas con todos los demás electrones, y que ese electrón se mueve en un campo eléctrico que

se obtiene de un promedio adecuado de todas las posiciones de todos los demás electrones, entonces cada electrón se describe por una ecuación de onda que involucra solo sus coordenadas, y no las coordenadas de cualquier otro electrón; el efecto de todos los electrones se mostraría por la existencia de una función de energía potencial para el primer electrón.

Suponiendo que hay N electrones en un átomo, se propone una función de onda adecuada para cada uno de estos electrones. Se escoge a uno de los electrones y se encuentra el campo promedio de todos los demás electrones. Este campo promedio es simplemente el campo que se tendría si cada uno de los electrones fuera una nube-cargada de probabilidad. Si es necesario se promedia este campo sobre todos los ángulos para hacerlo esféricamente simétrico. Este proceso permite escribir, y luego resolver, la ecuación de onda para nuestro electrón escogido. Se obtiene una función de onda mejorada para ese electrón. Esta nueva función puede utilizarse para calcular el campo promedio para un segundo electrón, y nos permite tener una función mejorada para este electrón. El proceso continúa hasta tener un conjunto completo de orbitales mejorados. De la misma manera empezando con estas funciones se pueden mejorar una por una y en consecuencia se estarán calculando orbitales atómicos doblemente mejorados. Esta técnica se continúa hasta que después de varias iteraciones no se obtenga una diferencia apreciable entre ellas. Podemos decir que el conjunto de orbitales atómicos ha alcanzado la auto-consistencia; esto significa que si escogemos cualquier electrón, su nube de carga es precisamente la que viene de resolver la ecuación de onda en el cual el campo de potencial es debido a toda la carga en el núcleo y la suma de las nubes de carga de todos los demás electrones.

1.1.5 APROXIMACIÓN DE HARTREE-FOCK

Las repulsiones electrón-electrón son fundamentales y se deben incluir en cualquier método preciso. En el método de Hartree-Fock (HF) se busca una función de onda de la forma de la ecuación (1.22), con las repulsiones electrón-electrón tratadas en forma promedio. Se considera a cada electrón dentro del campo de los núcleos y del campo promedio de los $N - 1$ electrones restantes. La función de onda antisimétrica más simple, que puede ser usada para describir el estado base de un sistema de N -electrones, es el determinante de Slater

$$|\Psi_0\rangle = |\chi_1\chi_2 \cdots \chi_N\rangle \quad (1.22)$$

El principio variacional propone que la mejor función de onda de esta forma funcional es la única que da la energía más baja posible

$$E_0 = \langle \Psi_0 | H_{electronico} | \Psi_0 \rangle \quad (1.23)$$

La flexibilidad variacional en la función de onda (1.22) está en la elección de los espín-orbitales. La ecuación de Hartree-Fock se puede derivar minimizando E_0 con respecto a la elección de espín orbitales para determinar los espín orbitales óptimos. La ecuación de Hartree-Fock es una ecuación de eigenvalores de la forma

$$f(i)\chi(\mathbf{x}_i) = \varepsilon\chi(\mathbf{x}_i), \quad (1.24)$$

donde ε es la energía del espín-orbital $\chi(\mathbf{x}_i)$, además de ser el parámetro variacional a minimizar usando la relación de Rayleigh;

$$\varepsilon = \frac{\int \psi^*(\bar{x}, \bar{R}) H \psi(\bar{x}, \bar{R}) d\bar{x}}{\int \psi^*(\bar{x}, \bar{R}) \psi(\bar{x}, \bar{R}) d\bar{x}},$$

$f(i)$ es un operador efectivo de un electrón conocido como operador de *Fock*, de la forma

$$f(i) = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_k \frac{Z_k}{r_{ik}} + \nu^{HF}(i), \quad (1.25)$$

donde $\nu^{HF}(i)$ es el potencial promedio experimentado por el i -ésimo electrón debido a la presencia de los demás electrones. Las N ecuaciones (1.24) monoeléctricas para los orbitales $\chi_1(1), \chi_2(2), \dots, \chi_N(N)$ son un conjunto de ecuaciones acopladas integrodiferenciales no lineales.

El potencial de Hartree-Fock $\nu^{HF}(i)$, ó equivalentemente el campo visto por el i -ésimo electrón, depende de los espines orbitales de los demás electrones (i.e. el operador de *Fock* depende de sus eigenfunciones) y está dado por

$$\nu^{HF}(i) = \sum_b J_b(i) - K_b(i), \quad (1.26)$$

donde el operador de Coulomb J_b , y el operador de intercambio K_b se definen como sigue:

$$J_b(i)\chi_a(i) = \left\{ \int d\mathbf{x}_j \chi_b^*(j) r_{ij}^{-1} \chi_b(j) \right\} \chi_a(i), \quad (1.27)$$

$$K_b(i)\chi_a(i) = \left\{ \int d\mathbf{x}_j \chi_b^*(j) r_{ij}^{-1} \chi_a(j) \right\} \chi_b(i). \quad (1.28)$$

Los operadores de Coulomb y de intercambio están definidos en términos de los espín-orbitales, el operador de Coulomb toma la repulsión coulombiana entre electrones y el operador de intercambio representa la modificación de esta energía que puede ser referida a los efectos de correlación de espín en coordenadas espaciales.

La ecuación de Hartree-Fock para el espín-orbital $\chi_a(i)$, viene dada por

$$f_1 \chi_a(1) = \varepsilon_a \chi_a(1), \quad (1.29)$$

donde ε_a es la energía orbital del espín-orbital $\chi_a(1)$ y f_1 el operador de Fock

$$f_1 = h_1 + \sum_b \{J_b(1) - K_b(1)\}, \quad (1.30)$$

donde

$$h_1 = -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_{k=1}^S \frac{Z_k}{r_{1k}}.$$

Nótese que debido a que

$$J_a(1) \chi_a(1) = K_a(1) \chi_a(1), \quad (1.31)$$

la suma en la ecuación (1.30) incluye las contribuciones de todos los espín-orbitales χ_b excepto el espín-orbital χ_a que está siendo calculado.

Cada espín-orbital debe obtenerse resolviendo una ecuación de la forma de la ecuación (1.29), con el correspondiente operador de Fock $f(i)$. No obstante, debido a que $f(i)$ depende de los $N - 1$ electrones, y dado que el sistema es no lineal, para conjuntar las ecuaciones de HF se deben conocer de antemano las soluciones. Se adopta el esquema iterativo del que habíamos hablado previamente, deteniendo este proceso cuando las soluciones son autoconsistentes. De aquí el nombre método Hartree-Fock de campo autoconsistente ó HF-SCF por sus siglas en inglés. Un conjunto de espín-orbitales de prueba se formula y se usa para formar el operador de Fock, entonces las ecuaciones de HF se resuelven para obtener un nuevo conjunto de espín-orbitales que se usan para construir un operador corregido de Fock. El ciclo de cálculo y reformulación es repetido hasta que sea satisfecho un cierto criterio de convergencia. El criterio usado en este caso es que el determinante de la ecuación secular de las ecuaciones de Roothaan sea igual a cero (ver ecuación (1.39) más adelante).

La idea básica del método SCF (Self Consistent Field) es simple, haciendo una estimación inicial en los espín-orbitales se puede calcular el

campo promedio (i.e., $\nu^{HF}(i)$) visto por cada electrón, y entonces resolver la ecuación de eigenvalores (1.24) para un nuevo conjunto de espín-orbitales. Usando estos nuevos espín-orbitales se pueden obtener nuevos campos y repetir el procedimiento hasta que se alcance la autoconsistencia (i.e., hasta que los campos ya no cambien más y los espín-orbitales usados para construir el operador de *Fock* sean los mismos que sus eigenfunciones).

La solución al problema de eigenvalores (1.24) de Hartree-Fock da un conjunto $\{\chi_k\}$ de espín-orbitales ortonormales de Hartree-Fock con energías orbitales $\{\varepsilon_k\}$. Los N espín-orbitales con las energías más bajas son llamados los espín-orbitales *ocupados* u *hoyos*. El determinante de Slater formado por estos orbitales es el estado base de Hartree-Fock de la función de onda y es la mejor aproximación variacional al estado base del sistema reducido a un solo determinante. Etiquetemos a los espín-orbitales ocupados por los índices a, b, c, \dots (i.e., χ_a, χ_b, \dots). Los miembros restantes del conjunto $\{\chi_k\}$ son llamados espín-orbitales virtuales, desocupados, ó partículas, los cuales se etiquetarán por los índices r, s, t, \dots (i.e., χ_r, χ_s, \dots).

En principio, existe un número infinito de soluciones de la ecuación (1.24) de Hartree-Fock y un número infinito de espín-orbitales virtuales. En la práctica la ecuación de Hartree Fock se resuelve introduciendo un conjunto finito de funciones base espaciales $\{\phi_\mu(\mathbf{r})\}|\mu = 1, 2, \dots, K\}$. Las partes espaciales de los espín orbitales con la función de espín α se pueden expandir en términos del conjunto de funciones $\{\phi_\mu\}$. Las partes espaciales de los espín-orbitales con el espín β se pueden expandir de la misma manera y ambas expansiones ser sustituidas en el problema de eigenvalores (1.24), para obtener ecuaciones de eigenvalores matriciales para los coeficientes de expansión. Estas ecuaciones matriciales son las ecuaciones de Roothaan. Se debe entender que usar un conjunto de bases de K funciones espaciales $\{\phi_\mu\}$ conduce a un conjunto de $2K$ espín-orbitales (K con espín α y K con espín β). Esto conduce a un conjunto de N espín-orbitales ocupados $\{\chi_a\}$ y un conjunto complementario de $2K - N$ espín-orbitales virtuales ó desocupados $\{\chi_r\}$. Un solo determinante de Slater formado por el conjunto $\{\chi_a\}$ es el estado base variacional de Hartree-Fock, para el cual usaremos el símbolo Ψ_0 ó $|\Psi_0\rangle$. Una representación esquemática de $|\Psi_0\rangle$ es presentada en la Fig. 1.2.

Los $2K$ espín-orbitales de Hartree-Fock han sido ordenados de acuerdo a su energía, y hemos despreciado posibles degeneraciones. La ocupación de los N espín-orbitales de energías más bajas -un electrón por espín-orbitales- es indicada por los asteriscos.

En el conjunto más grande, y más completo de funciones base $\{\phi_\mu\}$, mientras más grande sea el grado de flexibilidad en la expansión para los espín-orbitales, menor será el valor esperado $E_0 = \langle \Psi_0 | H_{\text{electrónico}} | \Psi_0 \rangle$. Conjuntos de bases más y más grandes mantendrán descendiendo la energía E_0 de Hartree-Fock hasta un límite alcanzado, llamado el límite de Hartree-Fock. En la práctica cualquier valor finito de K conducirá a una energía un poco arriba del límite de Hartree-Fock.

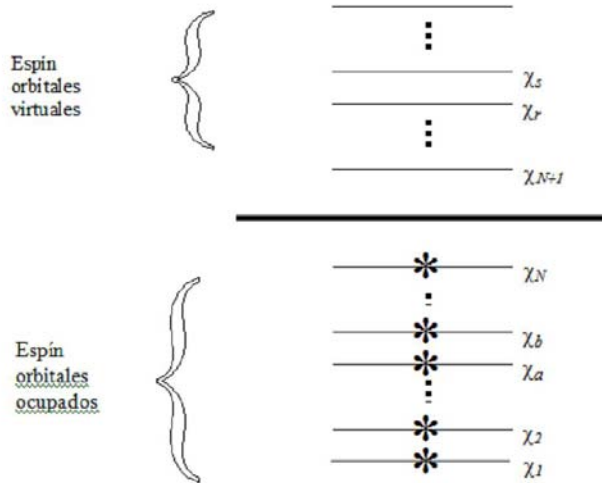


Figura 1.2: Determinante del estado base de Hartree-Fock, $|\chi_1 \chi_2 \cdots \chi_a \chi_b \cdots \chi_N\rangle$.

1.1.6 SOLUCIÓN DE Roothaan

Roothaan propuso que los orbitales de Hartree-Fock se representaran como combinaciones lineales de un conjunto completo de funciones conocidas, definidas como **funciones base** espaciales con lo cual la ecuación diferencial espacial

$$f(\mathbf{r}_1)\psi_i(\mathbf{r}_1) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}_1), \quad (1.32)$$

se convierte en un conjunto de ecuaciones algebraicas que se puede resolver por técnicas de matrices comunes. Más concisamente, introduciendo un conjunto de K funciones base conocidas $\{\phi_\mu(\mathbf{r}) | \mu = 1, 2, \dots, K\}$ y sustituyendo

los orbitales moleculares de la expansión lineal

$$\psi_i = \sum_{\mu=1}^K C_{\mu i} \phi_{\mu} \quad i = 1, 2, \dots, K. \quad (1.33)$$

Sustituyendo la expansión lineal (1.33) en la ecuación de Hartree-Fock (1.34) usando el índice ν se obtiene

$$f(1) \sum_{\nu} C_{\nu i} \phi_{\nu}(1) = \varepsilon_i \sum_{\nu} C_{\nu i} \phi_{\nu}(1), \quad (1.34)$$

multiplicando por $\phi_{\mu}^*(1)$ a la izquierda e integrando se consigue cambiar la ecuación integro-diferencial en una ecuación matricial

$$\sum_{\nu} C_{\nu i} \int d\mathbf{r}_i \phi_{\mu}^*(1) f(1) \phi_{\nu}(1) = \varepsilon_i \sum_{\nu} C_{\nu i} \int d\mathbf{r}_i \phi_{\mu}^*(1) f(1) \phi_{\nu}(1). \quad (1.35)$$

Ahora bien, definiendo la matriz de traslape S y la matriz de Fock \mathbf{F} como

$$S_{\mu\nu} = \int d\mathbf{r}_i \phi_{\mu}^*(1) \phi_{\nu}(1) \quad \text{y} \quad F_{\mu\nu} = \int d\mathbf{r}_i \phi_{\mu}^*(1) f(1) \phi_{\nu}(1) \quad (1.36)$$

$$S_{\mu\nu} = \langle \phi_{\mu} | \phi_{\nu} \rangle \quad \text{y} \quad F_{\mu\nu} = \langle \phi_{\mu} | f | \phi_{\nu} \rangle. \quad (1.37)$$

Respectivamente, las ecuaciones de Hartree-Fock se pueden escribir como

$$\sum_{\nu} F_{\mu\nu} C_{\nu i} = \varepsilon_i \sum_{\nu} S_{\mu\nu} C_{\nu i} \quad i = 1, 2, \dots, K. \quad (1.38)$$

Estas son las ecuaciones de Roothaan, que se pueden escribir como una simple ecuación de matrices $\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\varepsilon$ donde \mathbf{C} es una matriz cuadrada de dimensión $K \times K$ de la expansión de los coeficientes $C_{\mu i}$ y ε es una matriz diagonal de las energías orbitales, con ceros afuera de la diagonal. Las ecuaciones (1.38) forman un conjunto de K ecuaciones simultáneas lineales homogéneas en las K incógnitas $C_{\nu i}$, $\nu = 1, 2, \dots, K$, que describen los MO ψ en (1.33). Para una solución no trivial debemos tener

$$\det(F_{\mu\nu} - \varepsilon_i S_{\mu\nu}) = 0. \quad (1.39)$$

Esta es una ecuación secular cuyas raíces dan las energías orbitales ε_i . Las ecuaciones de Roothaan (1.38) deben ser resueltas por un proceso iterativo, puesto que las integrales $F_{\mu\nu}$ dependen de los orbitales ψ_i , que a su vez dependen de los coeficientes $C_{\nu i}$ desconocidos.

Uno empieza con expresiones de prueba para los MO ocupados como combinaciones lineales de las funciones base, como en la ecuación (1.33). Este conjunto inicial de MO's es usado para computar el operador de *Fock*. Los elementos de matriz (1.37) son computados y la ecuación secular (1.39) es resuelta para producir un conjunto inicial de ε'_i s. Estas ε'_i s son usadas para resolver (1.38) para un conjunto mejorado de coeficientes, dando un conjunto mejorado de MO's, los cuales son usados para computar una f mejorada y así sucesivamente. Uno continua hasta que no ocurren mas mejoras en los coeficientes y energías de los MO de un ciclo al siguiente.

1.1.7 FUNCIONES BASE

En nuestro caso hemos utilizado un conjunto de bases contraído de funciones gaussianas en el cual cada función base es una combinación lineal fija de funciones gaussianas primitivas. Generalmente, cada MO es escrito como una combinación lineal de funciones de un electrón (orbitales) centrados en cada átomo.

Para moléculas diatómicas uno puede usar funciones de Slater del tipo

$$\frac{(2\zeta/a_0)^{n+1/2}}{[(2n)!]^{1/2}} r^{n-1} e^{\zeta r/a_0} Y_l^m(\theta, \varphi), \quad (1.40)$$

para los orbitales atómicos AO, los cuales son conocidos como STO (Slater type orbitals). El conjunto de todas estas funciones con n, l y m siendo enteros y con ζ teniendo todos los valores positivos posibles forma un conjunto completo. El parámetro ζ es llamado el exponente orbital. Por ejemplo, una función $1s$ depende de $e^{-\zeta r/a_0}$, una función $2p$ de $re^{-\zeta r/a_0}$, una $3d$ de $r^2 e^{-\zeta r/a_0}$, y así sucesivamente. Para tener un conjunto completo de funciones base AO, se necesita un número infinito de orbitales de Slater, pero la función de onda molecular verdadera de Hartree-Fock puede ser adecuadamente aproximada con un número razonablemente pequeño de orbitales de Slater cuidadosamente elegidos. Un *conjunto de bases mínimo* para un cálculo molecular SCF consiste de una sola función base para cada capa interna AO y cada capa de valencia de AO de cada átomo. Un conjunto de bases extendido es un conjunto que es más grande que un conjunto mínimo. Cálculos SCF con un conjunto-de-bases-mínimo son más fáciles que cálculos con un conjunto-de-bases extendido, pero estos últimos son considerablemente más exactos.

Sólo funciones tipo-Slater ó tipo-Gaussiano son de uso común. Si uno usa un conjunto muy pequeño de funciones por átomo, entonces las funciones

tipo-Slater dan energías definitivamente superiores. Conforme el número de funciones por átomo incrementa, la clara superioridad de las funciones tipo-Slater disminuye, así como también la habilidad del conjunto de bases para abarcar el espacio de la función. Uno tiene que considerar por razones prácticas, el tiempo requerido para evaluar las integrales moleculares. La mayoría de los cálculos poliatómicos usa orbitales tipo Gaussiano (GTO) debido a la velocidad con la cual se pueden evaluar las integrales. Las funciones Gaussianas Cartesianas son de la forma

$$\theta_{lmn}(\mathbf{r}_l - \mathbf{r}_c) = (x_l - x_c)^l (y_l - y_c)^m (z_l - z_c)^n e^{-\alpha |\mathbf{r}_l - \mathbf{r}_c|^2} \quad (1.41)$$

Donde (x_c, y_c, z_c) son las coordenadas Cartesianas del centro de la Gaussiana en \mathbf{r}_c ; l, m y n son enteros no-negativos; y α es un exponente positivo. Si $l = m = n = 0$ entonces la Gaussiana Cartesiana es una Gaussiana tipo-s; cuando $l + m + n = 1$ es una tipo-p, cuando $l + m + n = 2$ se trata de una tipo-d, y así sucesivamente. La ventaja central de los GTOs es que el producto de dos Gaussianas en diferentes centros es equivalente a una sola función Gaussiana centrada en un punto entre los dos centros. Por lo tanto, integrales de dos-electrones en tres y cuatro diferentes centros atómicos pueden ser reducidos a integrales sobre dos diferentes centros, que son mucho más fáciles de computar. Sin embargo, una desventaja de usar GTOs es por ejemplo que un orbital atómico hidrogenoide $1s$ tiene un pico en el núcleo atómico, un $n = 1$ STO también lo tiene allí, pero una GTO no. Dado que una GTO da una representación más pobre de los orbitales en el núcleo atómico, se debe usar una base más grande para conseguir una precisión comparable a la obtenida de STOs. Para aliviar este problema se usa un conjunto de bases contraído de funciones Gaussianas, el cual uno deja que cada función base sea una combinación lineal fija (contracción) de funciones Gaussianas primitivas, g . Una contracción así tiene la forma

$$\phi_\mu^{CGF}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A) = \sum_{p=1}^L d_{p\mu} g_p(\alpha_{p\mu}, \mathbf{r} - \mathbf{R}_p) \quad (1.42)$$

donde $\alpha_{p\mu}$ y $d_{p\mu}$ son los exponentes y coeficientes de contracción y L es la longitud de la contracción. Los orígenes \mathbf{R}_p de las primitivas en (1.42) son casi siempre iguales a \mathbf{R}_A . Las funciones Gaussianas primitivas normalizadas son del tipo $1s, 2p, 3d, \dots$,

$$g_{1s}(\alpha, \mathbf{r}) = \left(\frac{8\alpha^3}{\pi^3} \right)^{1/4} e^{-\alpha r^2} \quad (1.43)$$

$$g_{2p_x}(\alpha, \mathbf{r}) = \left(\frac{128\alpha^5}{\pi^3} \right)^{1/4} x e^{-\alpha r^2} \quad (1.44)$$

$$g_{3d_{xy}}(\alpha, \mathbf{r}) = \left(\frac{2048\alpha^7}{\pi^3} \right)^{1/4} xy e^{-\alpha r^2} \quad (1.45)$$

El uso de Gaussianas contraídas en lugar de las primitivas reduce el número de coeficientes desconocidos $d_{p\mu}$ a ser determinados en los cálculos HF. Por ejemplo, si cada Gaussiana contraída está compuesta de tres primitivas de un conjunto de 30 funciones base primitivas, entonces mientras que la expansión en la ecuación (1.33) involucra 30 coeficientes desconocidos $d_{p\mu}$, la correspondiente expansión usando la ecuación (1.42) tiene solo 10 coeficientes desconocidos. Esta disminución en el número de coeficientes conduce a un ahorro en tiempo de cómputo potencialmente grande con poca pérdida de precisión si las Gaussianas contraídas están bien elegidas.

1.1.8 INTERACCIÓN DE CONFIGURACIONES

Aún cuando la ecuación de Hartree-Fock es muy exitosa en muchos casos, tiene sus limitaciones. Un ejemplo donde predice resultados cualitativamente incorrectos es el ordenamiento de los potenciales de ionización de N_2 . Además, el método de Hartree-Fock restringido no puede describir la disociación de moléculas en fragmentos de capa abierta (p.e., $H_2 \rightarrow 2H$). El procedimiento HF no-restringido da un esquema cualitativamente correcto de tales disociaciones; sin embargo, las curvas de energía potencial resultantes (ó, superficies en general) no son exactas.

Por más buena que parezca ser la función Φ_0 , no es la función de onda exacta. El método de Hartree-Fock se basa en promedios: no considera las interacciones electrónicas *instantáneas* entre electrones; tampoco toma en cuenta los efectos cuántico-mecánicos en la distribución de electrones porque el efecto de $N - 1$ electrones en un electrón de interés se trata de manera promedio. Resumimos estas deficiencias diciendo que el método HF ignora la correlación electrónica.

Un método para mejorar la aproximación de Hartree-Fock es precisamente el de *interacción de configuraciones* (CI) para obtener la *energía de correlación*. La energía de correlación (E_{corr}) está definida como la diferencia entre la energía no-relativista exacta de la energía del estado base del

sistema en la aproximación Born-Oppenheimer (\mathcal{E}_0) y la energía de Hartree-Fock (E_0) obtenida en el límite en que el conjunto de bases tiende a ser completo

$$E_{corr} = \mathcal{E}_0 - E_0. \quad (1.46)$$

Debido a que la energía de Hartree-Fock es una cota superior (ver Figura 1.3) a la energía exacta, la energía de correlación es negativa. Por otra parte, las curvas de Hartree-Fock frecuentemente se cruzan; sin embargo, la ‘regla de cruce evitado’, que se discute con más profundidad en el siguiente capítulo, dice que estados de moléculas diatómicas de simetría idéntica no pueden cruzarse. Si tenemos dos estados de la misma simetría con funciones de onda ψ_1 y ψ_2 entonces podemos escribir

$$\psi = A_1\psi_1 + A_2\psi_2, \quad (1.47)$$

donde A_1 y A_2 son coeficientes a encontrarse por minimización de la energía

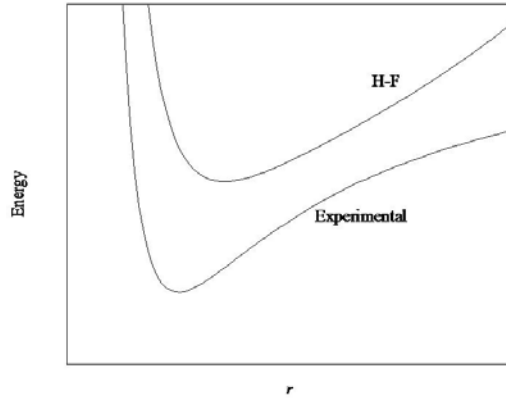


Figura 1.3:

[Richards y Cooper, 1970]. Esta configuración es mezclada y produce curvas de potencial que no violan la regla de no-cruzamiento (ver Figura 1.4).

El procedimiento de Hartree-Fock produce un conjunto $\{\chi_i\}$ de $2K$ espín-orbitales. El estado base Hartree-Fock

$$|\Psi_0\rangle = |\chi_1\chi_2 \dots \chi_a\chi_b \dots \chi_N\rangle, \quad (1.48)$$

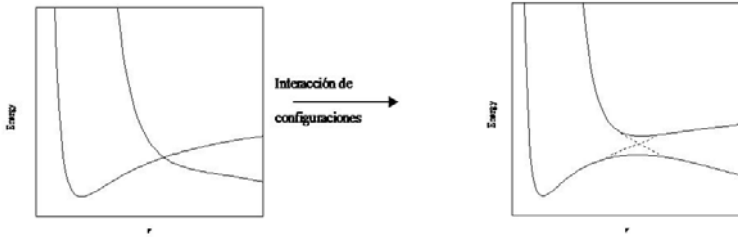


Figura 1.4:

es la mejor (en sentido variacional) aproximación al estado base, de la forma de un solo determinante. Sin embargo, no solo uno de los muchos determinantes que se pueden formar de los $2K > N$ espín-orbitales. El número de combinaciones de $2K$ objetos tomados N veces uno a la vez es el coeficiente binomial

$$\binom{2K}{N} = \frac{(2K)!}{N!(2K - N)!}. \quad (1.49)$$

Por ejemplo, si sustituimos $N = 10$, i.e., un sistema con 10 electrones y $K = 20$, i.e., un sistema con 20 conjuntos base de funciones, el número de determinantes considerado es

$$\binom{2K}{N} \cong 8.47 \dots \times 10^8.$$

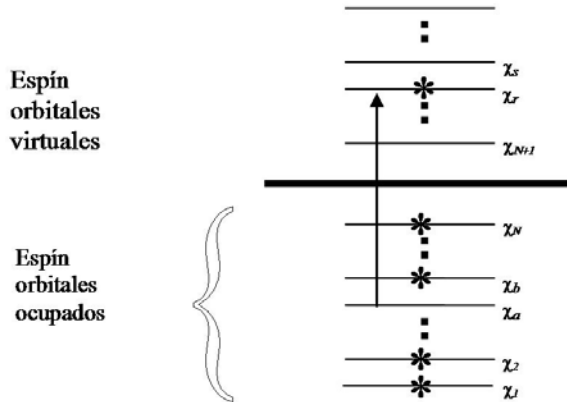
El número de combinaciones es lo mismo que el número de determinantes que uno forma de N electrones de $2K$ espín-orbitales; el estado base Hartree-Fock es solamente uno de estos.

Un determinante simplemente excitado es aquel en el cual un electrón que ocupaba $\{\chi_a\}$ en el estado base Hartree-Fock (1.48) es promovido a un

espín-orbital $\{\chi_r\}$, como en la figura siguiente:

$$|\Psi_a^r\rangle = |\chi_1\chi_2\cdots\chi_a\chi_b\cdots\chi_N\rangle, \quad (1.50)$$

Un determinante excitado doblemente, mostrado en la siguiente figura es

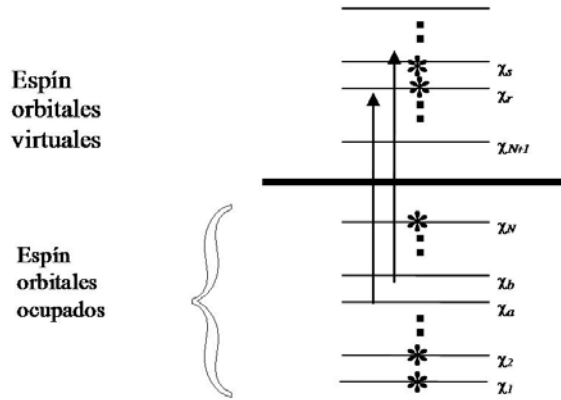


aquel en el cual los electrones son excitados de $\{\chi_a\}$ y $\{\chi_b\}$ a $\{\chi_r\}$ y $\{\chi_s\}$ respectivamente.

$$|\Psi_{ab}^{rs}\rangle = |\chi_1\chi_2\cdots\chi_r\chi_s\cdots\chi_N\rangle. \quad (1.51)$$

La idea básica del método de CI es diagonalizar el Hamiltoniano N -electrónico en una base de funciones N -electrón (determinantes de Slater). En otras palabras, representamos la función de onda exacta como una combinación lineal de funciones N -electrón de prueba y usamos el método variacional lineal. Si las bases fueran completas, obtendríamos las energías exactas no solo del estado base sino también de todos los estados excitados del sistema.

En principio CI proporciona una solución exacta del problema de muchos electrones. En la práctica, sin embargo, podemos manipular solamente un conjunto finito de funciones N -electrón de prueba; consecuentemente, CI proporciona solo una cota superior a las energías exactas. Dado algún



conjunto arbitrario de $2K$ espín orbitales de un electrón, podemos construir $\binom{2K}{N}$ diferentes determinantes de Slater N -electrón. Desafortunadamente aún para moléculas pequeñas y conjuntos de bases de un-electrón de tamaño moderado, el número de determinantes N -electrón es verdaderamente enorme. Entonces, aún si uno usa bases de un-electrón finitas, uno usualmente debe truncar la función de prueba de alguna manera y usar solamente una fracción de todas las posibles funciones N -electrón.

Por simplicidad supongamos que nuestra molécula de interés tiene un número par de electrones que a primera aproximación se representa adecuadamente por un determinante HF restringido de capa-cerrada $|\Phi_0\rangle$. Supongamos que hemos resuelto las ecuaciones de Roothaan en un conjunto de bases finita y obtuvimos un conjunto de $2K$ espín-orbitales $\{\chi_i\}$. El determinante formado de los N espín-orbitales de energía más baja es $|\Phi_0\rangle$. Además de $|\Phi_0\rangle$ podemos formar un gran número de otros n -determinantes electrón de los $2K$ espín-orbitales. Es conveniente describir estos otros determinantes diciendo como difieren de $|\Phi_0\rangle$. Así, el conjunto de posibles determinantes incluyen $|\Phi_0\rangle$, los determinantes simplemente excitados $|\Phi_a^r\rangle$, los determinantes doblemente excitados $|\Phi_{ab}^{r,s}\rangle$, etc., hasta incluir determinantes N -veces excitados. Podemos usar estas funciones de onda de muchos electrones como una base en la cual expandir las funciones de onda exactas $|\Psi_0\rangle$ de muchos electrones. Si $|\Phi_0\rangle$ es una aproximación razonable a $|\Psi_0\rangle$,

entonces sabemos del principio variacional que una mejor aproximación (la cual llega a ser exacta conforme las bases tiendan a ser completas) es

$$\begin{aligned} lcl |\Psi_0\rangle &= c_o |\Phi_0\rangle + \sum_{ar} c_a^r |\Phi_a^r\rangle + \sum_{\substack{a<b \\ r<s}} c_{ab}^{rs} |\Phi_{ab}^{rs}\rangle \\ &+ \sum_{\substack{a<b<c \\ r<s<t}} c_{abc}^{rst} |\Phi_{abc}^{rst}\rangle + \sum_{\substack{a<b<c<d \\ r<s<t<u}} c_{abcd}^{rstu} |\Phi_{abcd}^{rstu}\rangle + \dots \end{aligned} \quad (1.52)$$

Esta es la forma de la función de onda completa CI. Las restricciones en los índices de las sumatorias (es decir, $a < b$, $r < s$, etc.) aseguran que un determinante excitado dado está incluido en la suma sólo una vez. Cuando se hacen algunas manipulaciones formales, algunas veces es conveniente quitar esta restricción y reescribir la ecuación (1.52) como

$$\begin{aligned} lcl |\Psi_0\rangle &= c_o |\Phi_0\rangle + \left(\frac{1}{1!}\right)^2 \sum_{ar} c_a^r |\Phi_a^r\rangle + \left(\frac{1}{2!}\right)^2 \sum_{\substack{a<b \\ r<s}} c_{ab}^{rs} |\Phi_{ab}^{rs}\rangle \\ &+ \left(\frac{1}{3!}\right)^2 \sum_{\substack{a<b<c \\ r<s<t}} c_{abc}^{rst} |\Phi_{abc}^{rst}\rangle + \left(\frac{1}{4!}\right)^2 \sum_{\substack{a<b<c<d \\ r<s<t<u}} c_{abcd}^{rstu} |\Phi_{abcd}^{rstu}\rangle + \dots \end{aligned}$$

Se incluye un factor $(1/n!)^2$ enfrente de la sumatoria para asegurar que una excitación dada es realmente contada sólo una vez. Por ejemplo, la sumatorias no restringidas para dobles excitaciones incluye los términos siguientes

$$c_{ab}^{rs} |\Phi_{ab}^{rs}\rangle, c_{ba}^{rs} |\Phi_{ba}^{rs}\rangle, c_{ab}^{sr} |\Phi_{ab}^{sr}\rangle \text{ y } c_{ba}^{sr} |\Phi_{ba}^{sr}\rangle.$$

Ahora, si requerimos que los coeficientes c_{ab}^{rs} sean antisimétricos con respecto al intercambio de a y b ó de r y s tal como las funciones de onda, entonces todos los cuatro términos son iguales. Así el factor de $1/4$ asegura que el determinante se cuente solo una vez. La ecuación (1.52) se reescribe de manera más simple como:

$$\Psi_i = \sum_{j=1}^K c_{ij} \Phi_j. \quad (1.53)$$

Si tenemos $2K$ espín orbitales, N estarán ocupados en $|\Phi_0\rangle$ y $2K - N$ estarán desocupados. Podemos escoger n espín orbitales de aquellos ocupados en $|\Phi_0\rangle$ de $\binom{N}{n}$ maneras. Similarmente podemos escoger n orbitales de los $2K - N$ orbitales virtuales en $\binom{2K-N}{n}$ maneras. Entonces, el número total

de determinantes n -veces excitados es $\binom{N}{n} \binom{2K-N}{n}$. Aún para moléculas pequeñas y conjuntos de bases de un-electrón solo de tamaño moderado, el número de determinantes n -veces excitado es extremadamente grande para toda n excepto 0 y 1. Un número significativo de estos determinantes puede ser eliminado (aunque en la mayoría de los casos no suficiente!) explotando el hecho de que no hay funciones de onda mezcladas con espín diferente (i.e., $\langle \Phi_i | H | \Phi_j \rangle = 0$ si $|\Phi_i\rangle$ y $|\Phi_j\rangle$ tienen espín diferente).

Dada una función de prueba de la ecuación (1.52) podemos encontrar las energías correspondientes usando el método variacional lineal. Esto consiste en formar la matriz de representación del Hamiltoniano en la base de expansión de las funciones de N -electrones (1.52) y entonces encontrar los eigenvalores de esta matriz. Esta es llamada la matriz CI total y el método es referido como CI total. Los eigenvalores más bajos serán una cota superior a la energía del estado base del sistema. Los eigenvalores más grandes serán cotas superiores a estados excitados del sistema. La diferencia entre el eigenvalor más bajo (\mathcal{E}_0) y la energía de Hartree-Fock (E_0) obtenida en la misma base de un electrón es llamada la *energía de correlación del conjunto de bases*. Conforme el conjunto de bases de un electrón tiende a la completitud, la energía de correlación del conjunto de bases tiende a la energía de correlación exacta. La energía de correlación del conjunto de bases obtenida al realizar un CI total es, sin embargo, exacta en el subespacio abarcado por las bases de un-electrón. Para un conjunto de bases de un-electrón dado, CI total es lo mejor que uno puede hacer.

1.1.9 MÉTODOS DE MULTICONFIGURACIÓN Y MULTIREFERENCIA

En el método de campo autoconsistente de multiconfiguración (MCSCF) se optimizan los coeficientes c_{ij} en la ecuación (1.53) y los coeficientes de expansión C_{J_s} en la ecuación (1.33). Al optimizar al mismo tiempo los dos conjuntos de coeficientes de expansión se demanda mucho tiempo de computadora, aunque optimizando los C_{J_s} se pueden obtener resultados más exactos con un número relativamente pequeño de CSF's (configuration state function). Cada determinante o una combinación lineal de un pequeño número de ellos construidos para tener una simetría electrónica correcta se le llama una función de configuración de estado (CSF).

El desarrollo de los métodos eficientes MCSCF está siendo buscado activamente y es muy importante para los estados excitados. Uno de tales esquemas es el método de campo autoconsistente de espacio activo completo

(CASSCF). En este enfoque los espín-orbitales (que también son optimizados durante el cálculo para determinar los valores de los C_{Js}) se dividen en tres clases:

- a) Un conjunto de orbitales inactivos compuestos de los espín-orbitales de energía más baja que son doblemente ocupados en todos los determinantes.
- b) Un conjunto de orbitales virtuales de espín-orbitales de muy alta energía los cuales son desocupados en todos los determinantes.
- c) Un conjunto de orbitales activos que son energéticamente intermedios entre los orbitales inactivos y los virtuales.

Los electrones activos son los electrones que no están en el conjunto de orbitales inactivos doblemente ocupados. Los CSF's incluidos en el cálculo CASSCF son configuraciones (de la simetría y espín apropiados) que se originan de todas las formas posibles de la distribución de los electrones activos sobre los orbitales activos.

Hay tendencias para escoger cuales orbitales incluir como orbitales activos. Una tendencia consiste en tomar los orbitales activos como aquellos orbitales (enlazados, no enlazados y antienlazantes) que se originan en la teoría de orbitales moleculares MO, de los orbitales atómicos de valencia que conforman a la molécula [1].

En los métodos convencionales CI descritos anteriormente, la función de onda SCF de Hartree-Fock Ψ_0 se usa como una configuración de referencia y las funciones del estado de configuración son formadas sacando electrones de los espín-orbitales ocupados de Ψ_0 para incluirlos hacia espín-orbitales desocupados. En la interacción de configuración de multireferencia (MRCI) se origina un conjunto de configuraciones de referencia, a partir del cual se crean los determinantes excitados para su uso en un cálculo CI.

Como ejemplo de lo anterior, se puede hacer un cálculo MCSCF y tener un conjunto de configuraciones de referencia compuesto de aquellos determinantes con un coeficiente c_{ij} mayor que algún valor predeterminado (como 0.05 ó 0.1) [1] en la función de onda final normalizada MCSCF. Para cada uno de los determinantes de referencia los electrones se mueven de espín-orbitales ocupados a espín-orbitales desocupados para crear más determinantes que sean adicionados en la expansión CI de la ecuación (1.53). Posteriormente se realiza el CI, optimizando todos los coeficientes c_{ij} de los

determinantes que han sido incluidos. En los determinantes de referencia, frecuentemente, determinantes simple y doblemente excitados con respecto a Ψ_0 y son incluidas excitaciones simples y dobles de los determinantes de referencia. Por lo tanto, la función de onda MRCI final incluye determinantes que son triple y cuádruplemente excitados de Ψ_0 . Debido a que los cálculos MRCI frecuentemente incluyen los determinantes cuádruplemente excitados, éstos determinantes usualmente reducen significativamente el error de consistencia de tamaño encontrado en cálculos SDCI.

Usualmente, es necesario que la energía de un sistema de N partículas aún en presencia de interacciones sea proporcional al número de estas partículas, lo cual se conoce como la consistencia de tamaño. En particular, la energía del sistema AB calculado cuando los subsistemas A y B están muy separados debe ser igual a la suma de las energías de A y B por separado calculadas usando el mismo método. Ésta es una gran deficiencia del método de cálculos limitado CI.

Frecuentemente una fracción grande de la energía de correlación exacta puede recuperarse de cálculos MRCI con un número mucho menor de determinantes.

1.1.10 TEORÍA DE PERTURBACIÓN DE MUCHOS CUERPOS DE MÖLLER-PLESSET

Los cálculos de interacción de configuración CI proporcionan una aproximación sistemática para ir a un nivel de energía de Hartree-Fock más profundo, debido a la inclusión de determinantes que son excitados simplemente, doblemente, triplemente y así sucesivamente, de una configuración de referencia. Una característica importante del método es que éste es variacional, pero su desventaja es que carece de consistencia de tamaño (exceptuando el CI completo). La teoría de perturbación PT proporciona un acercamiento sistemático alternativo para encontrar la energía de correlación, mientras que sus cálculos son consistentes en tamaño, no son variacionales en el sentido de que, en general, no da las energías que son límites superiores a la energía exacta. La aplicación de PT a un sistema compuesto de muchas partículas interactuantes generalmente se llama teoría de perturbación de muchos cuerpos (MBPT) [2]. Como se requiere encontrar la energía de correlación para el estado base se toma el hamiltoniano de orden cero de los operadores de Fock del método SCF de Hartree-Fock.

En la teoría de perturbación el hamiltoniano real H , y el hamiltoniano del modelo más simple del sistema $H^{(0)}$, difieren por una contribución descrita

a continuación:

$$H = H^{(0)} + H^{(1)}, \quad (1.54)$$

donde $H^{(1)}$ es la perturbación.

C. Möller y M.S. Plesset en 1934 han hecho una selección de $H^{(0)}$, llamada teoría de perturbación de Möller-Plesset (MPPT). Las aplicaciones de MPPT a sistemas moleculares no comenzaron sino hasta 40 años más tarde.

El hamiltoniano de orden cero $H^{(0)}$, denotado como HHF en este contexto, se da por la suma de operadores de Fock de un electrón definida en la ecuación (1.30)

$$H_{HF} = \sum_{i=1}^n f_i. \quad (1.55)$$

La función de onda Ψ_0 del estado base HF es una eigenfunción de HHF con un eigenvalor $E^{(0)}$ dado por la suma de las energías orbitales de todos los espín-orbitales ocupados. La perturbación $H^{(1)}$ está dada por

$$H^{(1)} = H - \sum_{i=1}^n f_i. \quad (1.56)$$

En la ecuación (1.56), H es el hamiltoniano electrónico. La energía HF, E_{HF} , la cual está asociada con la función de onda normalizada Ψ_0 del estado base HF es el valor esperado:

$$E_{HF} = \langle \Psi_0 | H | \Psi_0 \rangle, \quad (1.57)$$

lo que equivale a

$$E_{HF} = \left\langle \Psi_0 | H_{HF} + H^{(1)} | \Psi_0 \right\rangle. \quad (1.58)$$

Es fácil demostrar que E_{HF} es igual a la suma de la energía de orden cero $E^{(0)}$ y de la corrección a la energía de primer orden $E^{(1)}$. Es decir, dado que Ψ_0 es una eigenfunción de H_{HF} se tiene que

$$E^{(0)} = \langle \Psi_0 | H_{HF} | \Psi_0 \rangle, \quad (1.59)$$

y que

$$E^{(1)} = \left\langle \Psi_0 | H^{(1)} | \Psi_0 \right\rangle. \quad (1.60)$$

Entonces, se concluye de las ecuaciones (1.58)-(1.60) que

$$E_{HF} = E^{(0)} + E^{(1)}. \quad (1.61)$$

Por lo tanto, la primera corrección a la energía del estado base está dada por la teoría de perturbación a segundo orden como:

$$E^{(2)} = \sum_{J \neq 0} \frac{\langle \Psi_J | H^{(1)} | \Psi_0 \rangle \langle \Psi_J | H^{(1)} | \Psi_0 \rangle}{E^{(0)} - E_J}. \quad (1.62)$$

Para evaluar la ecuación (1.62), se calculan los elementos de matriz fuera de la diagonal $\langle \Psi_J | H^{(1)} | \Psi_0 \rangle$. Primero, nótese que el elemento de matriz

$$\langle \Psi_J | H_{HF} | \Psi_0 \rangle = 0,$$

dado que Ψ_0 es una eigenfunción de H_{HF} y de los espín-orbitales, entonces los determinantes son ortogonales. Por lo tanto si $\langle \Psi_J | H | \Psi_0 \rangle$, entonces $\langle \Psi_J | H^{(1)} | \Psi_0 \rangle = 0$.

Se concluye del teorema de Brillouin (este teorema dice que determinantes excitados simplemente $|\Psi_a^r\rangle$ no interactuarán directamente con un determinante Hartree-Fock de referencia $|\Psi_0\rangle$, i.e., $\langle \Psi_0 | H | \Psi_a^r \rangle = 0$) que sólo los determinantes doblemente excitados tienen elementos de matriz $H^{(1)}$ diferentes de cero con Ψ_0 y por lo tanto únicamente las excitaciones dobles contribuyen a $E^{(2)}$. La siguiente expresión es resultado de un análisis de estos elementos de matriz no nulos

$$E^{(2)} = \frac{1}{4} \sum_{a,b}^{ocu} \sum_{r,s}^{vir} \frac{(ab||rs)(rs||ab)}{\varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_r - \varepsilon_s}, \quad (1.63)$$

donde:

$$\begin{aligned} (ab||rs) &= \int \chi_a^*(1) \chi_b^*(2) \frac{1}{r_{12}} \chi_r(1) \chi_s(2) dx_1^\rho dx_2^\rho \\ &- \int \chi_a^*(1) \chi_b^*(2) \frac{1}{r_{12}} \chi_s(1) \chi_r(2) dx_1^\rho dx_2^\rho, \end{aligned} \quad (1.64)$$

con Ψ_a y Ψ_b espín-orbitales ocupados, con Ψ_r y Ψ_s espín-orbitales virtuales. La anexión de la corrección a la energía a segundo orden es designada como MP2. Se puede extender el MPPT para anexar correcciones a la energía de tercero y cuarto orden, conocidos como MP3 y MP4. Conforme se mueve a ordenes mayores de la teoría de perturbación, el álgebra involucrada se hace más y más complicada y es común usar técnicas diagramáticas para clasificar y representar los diversos términos que aparecen en las expresiones en serie de perturbación, y se usan para probar que MPPT es consistente en tamaño en todos los órdenes.

Las trayectorias de energía mínima (MEP) correspondientes a cada uno de los estados electrónicos se determinan en cada punto mediante cálculos *ab initio* Hartree-Fock de campo autoconsistente (HF-SCF) con el programa PSHF, usando potenciales relativistas de carozo efectivo (RECP). Estos cálculos son seguidos por cálculos multiconfiguracionales de campo autoconsistente (MCSCF), el cual provee los conjuntos óptimos de orbitales moleculares e integrales para usarse en el esquema de (CI).

Los efectos de correlación electrónica se toman en cuenta usando una interacción de configuración multirreferencial con una función de onda multiconfiguracional de orden cero para perturbación a través del algoritmo iterativo seleccionado para la interacción de configuración (CIPSI) en su versión clase dos. La energía total que provee CIPSI es la suma de la energía variacional en el espacio de referencia y la contribución a la energía de segundo orden Möller-Plesset (MP2) de los determinantes fuera del espacio de referencia.

Detalles computacionales

1.2 METODOLOGÍA PARA CONSTRUIR UNA CURVA DE POTENCIAL

Para esta tesis solamente se construyeron las curvas de potencial para la interacción Al+CH₄ para el estado base y para el primer estado excitado, en el caso de $Hg + GeH_4$ y $Hg + SiH_4$ las curvas fueron obtenidas de la literatura [3]-[4].

El primer paso es dar las coordenadas teta, fi1, fi2, beta, d, d1, d2, d3 que se obtiene de una simetría como la de la figura (3.2), con el carbón en el centro. Se introducen en un programa llamado ncoor. Este programa sirve para traducir las coordenadas del sistema metal-molécula introducidas en coordenadas cartesianas (x, y, z) que la máquina entenderá y podrá utilizar en el programa PSHONDO. Cabe mencionar que el eje principal pasa por el centro del átomo de carbón de la molécula de metano.

En el archivo de entrada de datos construido para la reacción correspondiente (en nuestro caso el archivo de la reacción aluminio-metano *al2smeta.dat*)

localizamos las coordenadas cartesianas que se modificarán por las nuevas coordenadas obtenidas con ncoor.

Una vez modificado el archivo de entrada de datos se corre el programa PSHONDO. Luego se corre el programa IJKL, después se corre el programa GMCP, después se corre el programa FOK y por el último el programa CIPSI. A continuación se describe cada uno de estos programas.

Los puntos de las trayectorias de mínima energía (MEP) correspondientes a cada estado electrónico, se determinan por medio de cálculos *ab initio* Hartree-Fock de campo autoconsistente (HF-SCF), los cuales se obtienen con el código PSHF [5], utilizando potenciales relativistas de carozo efectivo (RECP). Estos cálculos son seguidos por cálculos multiconfiguracionales de campo autoconsistente [6] (MCSCF), los cuales proporcionan los conjuntos óptimos de orbitales moleculares y de integrales que se usan en el esquema de interacción de configuración (CI). La contribución de la energía de correlación electrónica dinámica es obtenida mediante cálculos de interacción de configuraciones multirreferenciales a niveles variacionales y perturbativos de segundo orden en Moller-Plesset (MP2) a través de un algoritmo iterativo CIPSI en su segunda versión [7]. De esta manera la energía total que proporciona el método CIPSI es la suma de la energía variacional en el espacio de referencia y de una contribución a la energía de segundo orden en Moller-Plesset (MP2) de los determinantes exteriores al espacio de referencia.

La metodología aplicada corresponde a los programas acoplados PSHONDO-IJKL-GMCP-FOCK-CIPSI, la cual ha permitido realizar una amplia variedad de estudios de reacciones de átomos metálicos con gases, como los llevados a cabo en esta tesis.

El programa PSHONDO permite llevar a cabo cálculos de Hartree-Fock (HF) utilizando pseudopotenciales para representar las interacciones electrónicas carozo-carozo y carozo-valencia. Los pseudopotenciales que se utilizan en el presente trabajo contienen correcciones relativistas, las cuales son esenciales en los estudios donde participan metales de transición. El uso de pseudopotenciales reduce el esfuerzo computacional sin perder precisión y permite incluir en gran medida correcciones relativistas difíciles de incorporar en los cálculos donde se consideran todos los electrones.

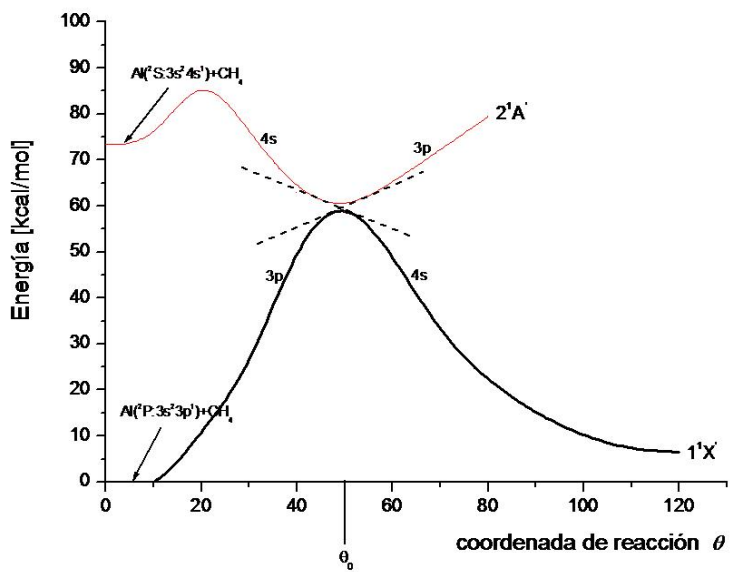
El programa IJKL transforma las integrales mono y bielectrónicas calculadas por PSHONDO en integrales expresadas en una base de orbitales

moleculares. Además ordena los orbitales moleculares de acuerdo a la representación irreducible del grupo puntual de la molécula.

El programa GMCP permite realizar cálculos SCF multiconfiguracionales con los cuales se obtienen los conjuntos óptimos de orbitales moleculares y de integrales que se usan en el esquema de interacción de configuraciones.

El programa FOCK cierra las capas y calcula las energías orbitales, las cuales posteriormente se utilizan en la parte perturbativa del programa CIPSI. Este programa diagonaliza la matriz del operador de Fock para el caso de capa cerrada, es decir, cuando los orbitales están doblemente ocupados. La matriz diagonalizada es una matriz de $m \times m$ donde m es el número de orbitales moleculares del sistema; los primeros n orbitales están ocupados y los restantes $m - n$ son orbitales virtuales. Los elementos diagonales de esta matriz (los eigenvalores) corresponden a las energías orbitales, el eigenvalor ε_i es la energía del orbital molecular (eigenvector) Ψ_i , en este caso la numeración de los orbitales es la del programa IJKL.

El programa CIPSI permite llevar a cabo cálculos de interacción de configuraciones multirreferenciales (MRCI). Este programa permite recuperar en buena medida la energía de correlación electrónica que no se contempla en los cálculos HF. La contribución de la energía de correlación electrónica se calcula a través de interacción de configuraciones con cálculos multirreferenciales (MRCI) a niveles variacionales y perturbativos de segundo orden en Moller-Plesset. En el programa CIPSI se llevan a cabo los cálculos de interacción de configuraciones a partir de un estado de referencia de capa cerrada (determinante de referencia). Los determinantes excitados con respecto a esta referencia se generan al sustituir uno o más espín-orbitales ocupados por un número equivalente de espín-orbitales virtuales compatibles con la simetría del espacio y espín deseado.



CAPÍTULO 2

PROBABILIDADES DE TRANSICIÓN ENTRE SUPERFICIES DE POTENCIAL

2.1 ¿QUÉ ES UNA TRANSICIÓN NO ADIABÁTICA?

Las coordenadas internucleares, denotadas colectivamente como R , pueden ser consideradas como un buen parámetro adiabático. Los estados adiabáticos, i.e., los estados Born-Oppenheimer (que resultan de considerar la aproximación de Born-Oppenheimer), son funciones de R y generalmente describen bien a la molécula. En algunas regiones de R , puede que se acerquen dos o más estados Born-Oppenheimer. En estas posiciones un pequeño cambio en la energía electrónica es suficiente para inducir una transición entre los estados electrónicos adiabáticos y esa transición se puede lograr fácilmente ganando esa energía del movimiento nuclear. Esta transferencia de energía entre los grados de libertad electrónicos y aquellos del núcleo no es nada más que una transición no-adiabática. Esta transición ocurre con mayor eficacia cuando el núcleo se mueve rápido. Esto quiere decir que las transiciones no adiabáticas ocurren con mayor eficacia a altas energías en el movimiento nuclear.

Muchos procesos espectroscópicos moleculares, colisiones moleculares, reacciones químicas y fenómenos como la catálisis pueden ser descritos por este tipo de ideas, las colisiones moleculares son el trabajo de esta tesis. Las ecuaciones básicas son, las ecuaciones de Schrödinger dependientes del tiempo. El cambio “rápido” o “lento” en el parámetro adiabático en este caso significa “alta” o “baja” energía en el movimiento nuclear. Si el parámetro adiabático R es una función explícita del tiempo, i.e., si un campo externo dependiente del tiempo se aplica al sistema, entonces el parámetro del campo dependiente del tiempo se considera que es un parámetro adiabático

R y el problema se describe por las ecuaciones de Schrödinger dependientes del tiempo. Las transiciones no-adiabáticas se inducen por la dependencia de los eigenestados adiabáticos en los parámetros adiabáticos. En el caso de transiciones moleculares-electrónicas, la función de onda electrónica de Born-Oppenheimer depende paramétricamente en la coordenada nuclear R y la derivada de esa función de onda con respecto a la coordenada nuclear causa la transición no-adiabática. En el caso del proceso dependiente del tiempo, la derivada temporal del estado adiabático de la función de onda juega ese papel.

El reciente progreso en tecnologías láser toma el control en procesos moleculares realizables y reconoce la importancia de varios tipos de transiciones no-adiabáticas dependientes del tiempo. Aplicando un campo láser fuerte los niveles de energía molecular o las curvas de potencial pueden cambiar hacia arriba o hacia abajo con la cantidad correspondiente de energía del fotón. Así los cruces de energía potencial pueden ser creados artificialmente y pueden ser allí inducidas las transiciones no-adiabáticas.

2.2 PROBABILIDADES DE TRANSICIÓN EN REACCIONES NO-ADIABÁTICAS

Aquí se define la probabilidad de transición que tiene un sistema molecular de pasar desde una superficie de potencial a otra en la región conocida como 'cruce evitado' entre estas curvas. Además, se calcularán las probabilidades de transición teóricas en los cruces evitados de las curvas que resultan de las interacciones $Hg + SiH_4$ y $Hg + GeH_4$ reportadas por Luna-García et. al. [3]-[4].

Sucede a menudo que en una cierta aproximación dos curvas de potencial de estados con las mismas propiedades de simetría y espín (conocidos como estados de la misma representación irreducible) se intersectan. Sin embargo, de acuerdo con la regla de no-cruzamiento en una aproximación lo suficientemente grande esta intersección es evitada.

La regla de no-cruzamiento fue cuantitativamente formulada en 1929 por von Neumann y Wigner [8] probando un teorema inicialmente propuesto por Hund [9], esta regla establece que: *para un cambio infinitamente lento de la distancia internuclear dos estados electrónicos con las mismas propiedades de simetría y espín no pueden cruzarse entre sí.* Ahora bien, puesto que una

curva de potencial está definida como la curva que representa la energía de un estado electrónico con los núcleos fijos en cada punto (sistema de dos centros), la regla anterior también se formula como: las curvas de potencial de dos estados electrónicos con las mismas propiedades de simetría y espín no pueden cruzarse entre sí.

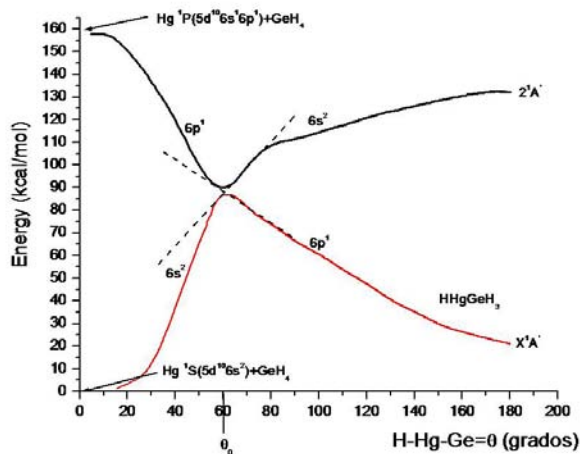


Figura 2.1: Cruzamiento de superficies de energía de la reacción $Hg + GeH_4$

La curva superior en el lado izquierdo del punto de intersección se conecta con la curva superior del lado derecho, y la curva inferior en el lado izquierdo del punto de intersección se conecta con la curva inferior del lado derecho.

En la Figura (2.1) se muestra como un ejemplo de los cruces evitados encontrados en el desarrollo de esta tesis, al cruce evitado que tiene lugar entre la curva de energía potencial $2^1 A'$ (la cual proviene de la interacción $Hg \ ^1P(5d^{10}6s^16p^1) + GeH_4$) y la curva de energía potencial $X^1 A'$ (la que a su vez se origina de la interacción $Hg \ ^1S(5d^{10}6s^2) + GeH_4$). Estas curvas de potencial están dadas en función del ángulo de inserción H-Hg-Ge. Considerando segmentos de curva del lado izquierdo y del lado derecho del punto de cruce, el cruce evitado se manifiesta cuando el segmento de la curva superior izquierda tiene un carácter $6p^1$ y aquel de la curva inferior derecha también tiene un carácter $6p^1$, mientras que el segmento de la curva inferior izquierda tiene un carácter $6s^2$ y aquel de la curva superior derecha

también tiene un carácter $6s^2$.

2.3 FÍSICA-MATEMÁTICA EN UN CRUCE EVITADO

En los desarrollos que a continuación se muestran se trabaja con coordenadas cartesianas en lugar de ángulos, dado que estos desarrollos se pueden llevar a cabo en cualquier sistema de coordenadas (coordenadas generalizadas).

Cuando dos superficies se acercan o hasta parecen cruzarse, en el punto de cruce aparente el sistema es degenerado, ya que las dos diferentes configuraciones tienen la misma energía. Esto introduce una energía de resonancia que separa las superficies ligeramente de tal forma que nunca se intersectan realmente sino que solo se acercan.

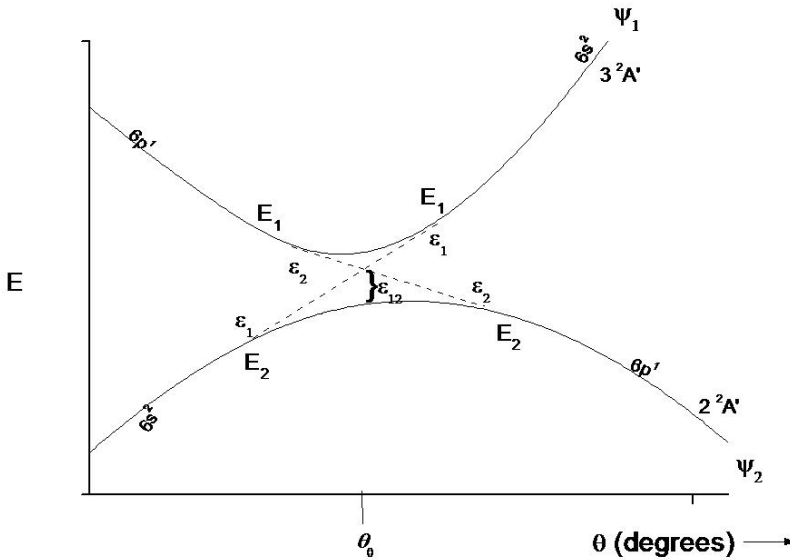


Figura 2.2: Relaciones de energía en el punto de cruce.

Las eigenfunciones electrónicas de los estados E_1 y E_2 son ψ_1 y ψ_2 respectivamente (Figura 2.2). Para $\theta \gg \theta_0$ con respecto a la Fig. 2.1, ψ_1 es de naturaleza $6s^2$ y ψ_2 es a su vez de naturaleza $6p^1$; para $\theta \ll \theta_0$, los papeles se invierten. Si la molécula está inicialmente en el estado ψ_2 ($6p^1$) y el ángulo internuclear θ aumenta infinitamente lento, la molécula permanecerá en el estado ψ_2 para $\theta \gg \theta_0$. Pero si θ cambia con una velocidad finita, habrá una probabilidad finita de que la molécula cambie de ψ_2 ($6p^1$) a ψ_1 ($6s^2$) conforme pasa el punto de cruce $\theta = \theta_0$ tal que su estado electrónico final representado por una combinación lineal

$$\psi = A_1(\theta)\psi_1 + A_2(\theta)\psi_2. \quad (2.1)$$

Por conveniencia en el cálculo de A_1 y A_2 , sin embargo, se expresan ψ_1 y ψ_2 en términos de otras dos funciones de onda φ_1 y φ_2 , definidas tales que φ_1 es igual a ψ_1 para $\theta \gg \theta_0$, la cual es, $6s^2$ en este ejemplo, sin embargo φ_1 sigue de carácter $6s^2$ para toda θ . Análogamente, φ_2 es igual a ψ_2 ($6p^1$) para θ grande y sigue de carácter $6p^1$ para toda θ . Las energías ϵ_1 y ϵ_2 correspondientes a φ_1 y φ_2 se intersectan cuando son graficadas como funciones del ángulo internuclear θ (Figura 2.2). Consecuentemente φ_1 y φ_2 no son eigenfunciones exactas del Hamiltoniano completo para el sistema, y sus eigenvalores ϵ_1 y ϵ_2 son sólo aproximados; realmente son eigenvalores para el Hamiltoniano que no incluyen la energía de interacción ϵ_{12} entre los dos estados ϵ_1 y ϵ_2 . En el punto de cruce se tiene $E_1 = \epsilon_1 - \epsilon_{12}$ y $E_2 = \epsilon_2 + \epsilon_{12}$, donde ϵ_{12} es la diferencia entre los eigenvalores exactos E_1 , E_2 y los eigenvalores aproximados ϵ_1 , ϵ_2 . Si elegimos que φ_1 , φ_2 , ψ_1 , ψ_2 sean normalizadas y ortogonalizadas, se tiene que

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_1 + \varphi_2), \quad \psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_1 - \varphi_2). \quad (2.2)$$

Entonces, dado que

$$H\psi_1 = E_1\psi_1, \quad H\psi_2 = E_2\psi_2, \quad (2.3)$$

y substituyendo las ecuaciones (2.2) en (2.3) se tiene que

$$\frac{1}{\sqrt{2}}H(\varphi_1 + \varphi_2) = E_1 \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_1 - \varphi_2), \quad \frac{1}{\sqrt{2}}H(\varphi_1 - \varphi_2) = E_2 \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_1 - \varphi_2)$$

sumando y restando ambas expresiones se obtiene

$$2H\varphi_1 = (E_1 + E_2)\varphi_1 + (E_1 - E_2)\varphi_2, \quad 2H\varphi_2 = (E_1 - E_2)\varphi_1 + (E_1 + E_2)\varphi_2$$

como $E_1 = \epsilon_1 - \epsilon_{12}$ y $E_2 = \epsilon_2 + \epsilon_{12}$, entonces

$$2H\varphi_1 = (\epsilon_1 - \epsilon_{12} + \epsilon_2 + \epsilon_{12})\varphi_1 + (\epsilon_1 - \epsilon_{12} - \epsilon_2 - \epsilon_{12})\varphi_2,$$

$$2H\varphi_2 = (\epsilon_1 - \epsilon_{12} - \epsilon_2 - \epsilon_{12})\varphi_1 + (\epsilon_1 - \epsilon_{12} + \epsilon_2 + \epsilon_{12})\varphi_2$$

simplificando y reacomodando términos se obtiene

$$H\varphi_1 = \frac{(\epsilon_1 + \epsilon_2 + \epsilon_{12})}{2}\varphi_1 + \frac{(\epsilon_1 - 2\epsilon_{12} - \epsilon_2 - \epsilon_{12})}{2}\varphi_2,$$

$$H\varphi_2 = \frac{(\epsilon_1 - \epsilon_2 - 2\epsilon_{12})}{2}\varphi_1 + \frac{(\epsilon_1 - \epsilon_{12} + \epsilon_2)}{2}\varphi_2,$$

en el punto de cruce $\epsilon_1 = \epsilon_2$ como puede verse en la Figura 2.2, entonces se encuentra que

$$H\varphi_1 = \epsilon_1 \varphi_1 - \epsilon_{12} \varphi_2 \tag{2.4}$$

$$H\varphi_2 = \epsilon_2 \varphi_2 - \epsilon_{12} \varphi_1.$$

Lo cual corresponde a una resonancia forzada. Ahora considérese el estado del sistema en términos de φ_1 y φ_2 conforme pasan a través de $\theta = \theta_0$. Supóngase que inicialmente están en el estado ψ_2 . El estado final estará dado por la ecuación (2.1). No obstante, esto también puede expresarse en términos de φ_1 y φ_2 , si consideramos que el estado del sistema varía con el tiempo más bien que con el ángulo internuclear θ , φ_1 y φ_2 no son funciones de t ; sin embargo, φ_1 y φ_2 no representan estados estacionarios puesto que los sistemas están saltando de φ_1 a φ_2 en el punto de cruce. Se debe por lo tanto escribir para el estado final del sistema la expresión

$$\psi = c_1(t)e^{\frac{2\pi i}{h}\epsilon_1 t}\varphi_1(\theta) + c_2(t)e^{\frac{2\pi i}{h}\epsilon_2 t}\varphi_2(\theta). \tag{2.5}$$

En cualquier tiempo t_0 , hay $|c_1(t_0)|^2$ sistemas en el estado φ_1 y $|c_2(t_0)|^2$ en el estado φ_2 . Entonces, es necesario considerar la tasa de cambio en el tiempo de c_1 y c_2 en cualquier posición fija θ_1 conveniente. Dado que se sabe la relación de φ_1 a ψ_1 y de φ_2 a ψ_2 para $\theta \gg \theta_0$, es conveniente tomar $\theta_1 \gg 0$. Ahora se analizará la variación del tiempo de ψ dada por la ecuación (2.5), usando la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo:

$$\left(H - \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial t}\right) \left\{ c_1(t)e^{\frac{2\pi i}{h}\epsilon_1 t}\varphi_1(\theta) + c_2(t)e^{\frac{2\pi i}{h}\epsilon_2 t}\varphi_2(\theta) \right\} = 0, \tag{2.6}$$

desarrollando esta expresión se obtiene

$$c_1(t)e^{\frac{2\pi i}{h}\epsilon_1 t}H\varphi_1(\theta)+c_2(t)e^{\frac{2\pi i}{h}\epsilon_2 t}H\varphi_2(\theta)-\frac{h}{2\pi i}c_1(t)e^{\frac{2\pi i}{h}\epsilon_1 t}\frac{2\pi i}{h}\epsilon_1\varphi_1(\theta)-\frac{h}{2\pi i}e^{\frac{2\pi i}{h}\epsilon_2 t}\varphi_1(\theta)\frac{\partial c_1(t)}{\partial t}-\frac{h}{2\pi i}c_2(t)e^{\frac{2\pi i}{h}\epsilon_2 t}\frac{2\pi i}{h}\epsilon_2\varphi_2(\theta)-\frac{h}{2\pi i}e^{\frac{2\pi i}{h}\epsilon_2 t}\varphi_2(\theta)\frac{\partial c_2(t)}{\partial t}=0,$$

simplificando los términos $\frac{h}{2\pi i}\frac{2\pi i}{h}$ y sustituyendo la ecuación (2.4) satisfecha por $H\varphi_1$ y $H\varphi_2$ en esta última ecuación, se tiene que

$$c_1(t)e^{\frac{2\pi i}{h}\epsilon_1 t}(\epsilon_1\varphi_1(\theta)-\epsilon_{12}\varphi_2(\theta))+c_2(t)e^{\frac{2\pi i}{h}\epsilon_2 t}(\epsilon_2\varphi_2(\theta)-\epsilon_{12}\varphi_1(\theta))-c_1(t)e^{\frac{2\pi i}{h}\epsilon_1 t}\epsilon_1\varphi_1(\theta)-\frac{h}{2\pi i}e^{\frac{2\pi i}{h}\epsilon_1 t}\varphi_1(\theta)\frac{\partial c_1(t)}{\partial t}-c_2(t)e^{\frac{2\pi i}{h}\epsilon_2 t}\epsilon_2\varphi_2(\theta)-\frac{h}{2\pi i}e^{\frac{2\pi i}{h}\epsilon_2 t}\varphi_2(\theta)\frac{\partial c_2(t)}{\partial t}=0,$$

los términos que contienen $\epsilon_1\varphi_1(\theta)$ se cancelan dado que son iguales pero de signo opuesto. Lo mismo sucede con los términos que contienen $\epsilon_2\varphi_2(\theta)$. Factorizando las φ 's se llega a la ecuación

$$-\left(c_1(t)e^{\frac{2\pi i}{h}\epsilon_1 t}\epsilon_{12}+\frac{h}{2\pi i}e^{\frac{2\pi i}{h}\epsilon_2 t}\frac{\partial c_2(t)}{\partial t}\right)\varphi_2(\theta)-\left(c_2(t)e^{\frac{2\pi i}{h}\epsilon_2 t}\epsilon_{12}+\frac{h}{2\pi i}e^{\frac{2\pi i}{h}\epsilon_1 t}\frac{\partial c_1(t)}{\partial t}\right)\varphi_1(\theta)=0.$$

Esta es una ecuación algebraica que se satisface haciendo los coeficientes de φ_1 y φ_2 igual a cero.

$$\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial c_1(t)}{\partial t}=-\epsilon_{12}e^{-\frac{2\pi i}{h}(\epsilon_1-\epsilon_2)t}c_2(t).$$

Por lo tanto

$$\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial c_2(t)}{\partial t}=-\epsilon_{12}e^{-\frac{2\pi i}{h}(\epsilon_1-\epsilon_2)t}c_1(t).$$

Considerando a $c_1(t)$ y $c_2(t)$ como funciones impares ($-c(t)=c(-t)$), se obtiene el siguiente problema de frontera en el sistema de ecuaciones diferenciales acopladas:

$$\begin{aligned}\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial c_1}{\partial t} &= \epsilon_{12}e^{-\frac{2\pi i}{h}(\epsilon_1-\epsilon_2)t}c_2 \\ \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial c_2}{\partial t} &= \epsilon_{12}e^{-\frac{2\pi i}{h}(\epsilon_1-\epsilon_2)t}c_1\end{aligned}\tag{2.7}$$

que deben ser resueltas simultáneamente, sujetas a las condiciones de frontera

$$c_1(-\infty) = 0 \quad |c_2(-\infty)| = 1, \quad (2.8)$$

las cuales corresponden a nuestro conocimiento de que inicialmente para $t = -\infty$ cuando $\theta \gg \theta_0$, el sistema está en el estado φ_2 equivalente a ψ_2 . La probabilidad de una transición no-adiabática es $|A_1(\theta \gg \theta_0)|^2$ en la ecuación (2.1). Denotando ésta por P se tiene

$$P = |A_1(\theta \gg \theta_0)|^2 = |c_2(\infty)|^2 = 1 - |c_1(\infty)|^2. \quad (2.9)$$

Las ecuaciones (2.7) necesitan ser resueltas sólo para sus valores asintóticos de c_1 y c_2 . Eliminando c_2 de (2.7) da

$$\frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{1}{\epsilon_{12}} e^{\frac{2\pi i}{\hbar}(\epsilon_1 - \epsilon_2)t} \frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial c_1}{\partial t} \right) = \epsilon_{12} e^{\frac{2\pi i}{\hbar}(\epsilon_1 - \epsilon_2)t} c_1,$$

derivando respecto al tiempo se llega a la expresión

$$\begin{aligned} \frac{\hbar^2}{4\pi^2 i^2} \left[\frac{1}{\epsilon_{12}} e^{\frac{2\pi i}{\hbar}(\epsilon_1 - \epsilon_2)t} \frac{d^2 c_1}{dt^2} + \frac{dc_1}{dt} \left\{ \frac{\epsilon_{12} e^{\frac{2\pi i}{\hbar}(\epsilon_1 - \epsilon_2)t} \frac{2\pi i}{\hbar} (\epsilon_1 - \epsilon_2)}{\epsilon_{12}^2} \right\} \right. \\ \left. - \frac{dc_1}{dt} \left\{ \frac{e^{\frac{2\pi i}{\hbar}(\epsilon_1 - \epsilon_2)t} \frac{\partial \epsilon_{12}}{\partial t}}{\epsilon_{12}^2} \right\} \right] = \epsilon_{12} e^{\frac{2\pi i}{\hbar}(\epsilon_1 - \epsilon_2)t} c_1, \end{aligned}$$

eliminando las exponenciales se reduce a

$$\frac{1}{\epsilon_{12}} \frac{d^2 c_1}{dt^2} + \left\{ \frac{2\pi i}{\hbar} \frac{(\epsilon_1 - \epsilon_2)}{\epsilon_{12}} - \frac{1}{\epsilon_{12}^2} \frac{\partial \epsilon_{12}}{\partial t} \right\} \frac{dc_1}{dt} = \frac{4\pi^2 i^2}{\hbar^2} \epsilon_{12} c_1,$$

de donde se encuentra la siguiente ecuación diferencial

$$\frac{d^2 c_1}{dt^2} + \left\{ \frac{2\pi i}{\hbar} (\epsilon_1 - \epsilon_2) - \frac{1}{\epsilon_{12}} \frac{\partial \epsilon_{12}}{\partial t} \right\} \frac{dc_1}{dt} + \left(\frac{2\pi \epsilon_{12}}{\hbar} \right)^2 c_1 = 0. \quad (2.10)$$

Ahora esta ecuación se simplifica por medio de las siguientes suposiciones:

- (a) $\epsilon_{12}(\theta_0)$ es mucho menor que la energía cinética relativa de los dos sistemas. Cuando esto se cumple, el movimiento de los centros de gravedad de los dos átomos es tan rápido que este movimiento tendría un efecto despreciable en ϵ_{12} durante un cruce.

- (b) La región de transición es tan pequeña que se puede tratar a $\epsilon_1 - \epsilon_2$ como una función lineal del tiempo y ϵ_{12} , φ_1 , y φ_2 como independientes del tiempo. Esto se cumple si ϵ_{12} es suficientemente pequeño. Por lo tanto se escribe

$$\frac{2\pi}{h} (\epsilon_1 - \epsilon_2) = \alpha t \quad (2.11)$$

$$\frac{\partial \epsilon_{12}}{\partial t} = \frac{\partial \varphi_1}{\partial t} = \frac{\partial \varphi_2}{\partial t} = 0.$$

Esto significa que $\epsilon_1(\theta)$ y $\epsilon_2(\theta)$ son las asíntotas a las curvas $E_1(\theta)$ y $E_2(\theta)$ en la región del cruzamiento. La separación más pequeña de E_1 y E_2 es

$$E_1(\theta_0) - E_2(\theta_0) = 2 \epsilon_{12}(\theta_0). \quad (2.12)$$

Las suposiciones (2.11) junto con las substituciones

$$f = \frac{2\pi \epsilon_{12}}{h}; \quad c_1 = e^{-\frac{\pi i}{h} \int (\epsilon_1 - \epsilon_2) dt} U_1 \quad (2.13)$$

conducen a las siguientes expresiones de las derivadas de c_1 en la ecuación (2.10):

$$\begin{aligned} \frac{dc_1}{dt} &= e^{-\frac{\pi i}{h} \int (\epsilon_1 - \epsilon_2) dt} \frac{dU_1}{dt} + U_1 e^{-\frac{\pi i}{h} \int (\epsilon_1 - \epsilon_2) dt} \left(-\frac{\pi i}{h} \right) \int d(\epsilon_1 - \epsilon_2) \\ &= e^{-\frac{\pi i}{h} \int (\epsilon_1 - \epsilon_2) dt} \frac{dU_1}{dt} + U_1 e^{-\frac{\pi i}{h} \int (\epsilon_1 - \epsilon_2) dt} U_1 \left(-\frac{1}{2} i \alpha t \right) \\ \frac{d^2 c_1}{dt^2} &= e^{-\frac{\pi i}{h} \int (\epsilon_1 - \epsilon_2) dt} \frac{d^2 U_1}{dt^2} + \frac{dU_1}{dt} e^{-\frac{\pi i}{h} \int (\epsilon_1 - \epsilon_2) dt} \left(-\frac{1}{2} i \alpha t \right) + U_1 e^{-\frac{\pi i}{h} \int (\epsilon_1 - \epsilon_2) dt} \\ &\quad \left(-\frac{1}{2} i \alpha t \right) + \left(-\frac{1}{2} i \alpha t \right) \left[U_1 e^{-\frac{\pi i}{h} \int (\epsilon_1 - \epsilon_2) dt} \left(-\frac{1}{2} i \alpha t \right) + \frac{dU_1}{dt} e^{-\frac{\pi i}{h} \int (\epsilon_1 - \epsilon_2) dt} \right] \end{aligned}$$

substituyendo en la ecuación (2.10) se obtiene la siguiente ecuación

$$\begin{aligned} &\left\{ \frac{d^2 U_1}{dt^2} + (-i \alpha t) \frac{dU_1}{dt} + \left[\left(-\frac{1}{2} i \alpha \right) + \frac{1}{4} i^2 \alpha^2 t^2 \right] U_1 \right\} e^{-\frac{\pi i}{h} \int (\epsilon_1 - \epsilon_2) dt} \\ &+ \left\{ \frac{2\pi i}{h} (\epsilon_1 - \epsilon_2) - \frac{1}{\epsilon_{12}} \frac{\partial \epsilon_{12}}{\partial t} \right\} \left(\frac{dU_1}{dt} - \frac{1}{2} i \alpha t U_1 \right) e^{-\frac{\pi i}{h} \int (\epsilon_1 - \epsilon_2) dt} \end{aligned}$$

$$+ \left(\frac{2\pi \epsilon_{12}}{h} \right)^2 e^{-\frac{\pi i}{h} \int (\epsilon_1 - \epsilon_2) dt} U_1 = 0$$

en ésta ecuación es evidente que las exponenciales se cancelan, además con la ecuación (2.11) se reduce el segundo término del lado izquierdo de la igualdad, y con la ecuación (2.13) se simplifica el tercer miembro del lado izquierdo de la igualdad de la siguiente manera

$$\frac{d^2 U_1}{dt^2} - i\alpha t \frac{dU_1}{dt} + i\alpha t \frac{dU_1}{dt} + \left(-\frac{1}{2}i\alpha + \frac{1}{4}t^2\alpha^2 - \frac{1}{2}i^2\alpha^2 t^2 + f^2 \right) U = 0$$

por lo tanto, se deduce la siguiente ecuación diferencial

$$\frac{d^2 U_1}{dt^2} + \left(f^2 - \frac{i\alpha}{2} + \frac{\alpha^2 t^2}{4} \right) U_1 = 0, \quad (2.14)$$

donde $f = \frac{2\pi\epsilon_{12}}{h}$, $\alpha = \frac{2\pi}{\hbar t}(\epsilon_1 - \epsilon_2)$, y $U_1 = c_1 e^{\frac{\pi i}{h}(\epsilon_1 - \epsilon_2)t}$. La ecuación (2.14) puede volver a escribirse como

$$\frac{d^2 U_1}{dt^2} + \left(f^2 i(-i) + \frac{1}{2}\alpha(-i) - \frac{\alpha^2 t^2}{4}(-1) \right) U_1 = 0,$$

del teorema de Euler $e^{\pm i\theta} = \cos \theta - i \sin \theta$ se tiene que

$$\begin{aligned} e^{-i\pi} &= \cos \pi - i \sin \pi = -1 \\ e^{-i\pi/2} &= \cos \frac{\pi}{2} - i \sin \frac{\pi}{2} = -i \end{aligned}$$

entonces la ecuación (2.14) se escribe como

$$\frac{d^2 U_1}{dt^2} + \left(f^2 i e^{-i\pi/2} + \frac{1}{2}\alpha e^{-i\pi/2} - \frac{\alpha^2 t^2}{4} e^{-i\pi} \right) U_1 = 0,$$

dividiendo entre $\alpha e^{-i\pi/2}$ introduciendo este término en la diferencial dt^2 se tiene

$$\frac{d^2 U_1}{d(\alpha e^{-i\pi/2} t^2)} + \left(\frac{f^2 i}{\alpha} + \frac{1}{2} - \frac{1}{4}\alpha e^{-i\pi/2} t^2 \right) U_1 = 0,$$

definiendo $z = \alpha^{1/2} e^{-i\pi/4} t \rightarrow z^2 = \alpha e^{-i\pi/2} t^2$ y $n = i f^2 / \alpha$, finalmente se encuentra la siguiente ecuación estándar (Zener [11], 1932)

$$\frac{d^2 U_1}{dz^2} + \left(n + \frac{1}{2} - \frac{1}{4} z^2 \right) U_1.$$

La función de Weber $D_{-n-1}(iz)$ es una solución particular de ésta ecuación que desaparece para z infinita a lo largo de las direcciones $\infty \exp(-\frac{3}{4}\pi i)$ y $\infty \exp(-\frac{1}{4}\pi i)$. En consecuencia la solución

$$U_1(z) = A_{\pm} D_{-n-1}(miz), \quad \alpha \neq 0$$

satisface la condición de frontera $c_1(-\infty) = 0$. Las constantes A_{\pm} son determinadas de los valores de asintóticos [11]

$$D_{-n-1}\left(iRe^{-\frac{3}{4}\pi i}\right) \stackrel{R \rightarrow \infty}{\equiv} e^{\frac{\pi}{4}(n+1)i} e^{iR^2/4} R^{-n-1}$$

$$D_{-n-1}\left(iRe^{-\frac{1}{4}\pi i}\right) \stackrel{R \rightarrow \infty}{\equiv} e^{\frac{\pi}{4}(n+1)i} e^{iR^2/4} R^{-n-1}$$

por medio de la segunda condición de frontera $|c_2(-\infty)| = 1$. Se encuentra

$$|A_+| = |A_-| = \gamma^{\frac{1}{2}} e^{-\pi\gamma/4}$$

donde $\gamma = f^2/|\alpha|$. Abreviando,

$$\begin{aligned} e^{i\frac{\pi\alpha t}{t}} L_{t \rightarrow \infty} c_1(t) &= L_{z \rightarrow \alpha^{1/2} \infty \exp(-i\frac{3}{4}\pi)} U_1(z) \\ &= \begin{cases} \gamma^{1/2} e^{-\pi\gamma/4} L_{R \rightarrow \infty} D_{-n-1}\left(iRe^{\frac{3}{4}\pi i}\right), & \alpha > 0 \\ \gamma^{1/2} e^{-\pi\gamma/4} L_{R \rightarrow \infty} D_{-n-1}\left(iRe^{\frac{1}{4}\pi i}\right), & \alpha < 0 \end{cases} \end{aligned}$$

Por el uso de los valores asintóticos

$$R \xrightarrow{L} \infty D_{-n-1}\left(iRe^{\frac{3}{4}\pi i}\right) = e^{\frac{3}{4}\pi(n+1)} e^{-iR^2/4} R^{-n-1} + \frac{\sqrt{2\pi}}{\Gamma(n+1)} e^{\frac{1}{4}\pi ni} e^{iR^2/4} R^n$$

y

$$R \xrightarrow{L} \infty D_{-n-1}\left(iRe^{\frac{1}{4}\pi i}\right) = e^{\frac{3}{4}\pi(n+1)} e^{-iR^2/4} R^{-n-1} + \frac{\sqrt{2\pi}}{\Gamma(n+1)} e^{\frac{1}{4}\pi ni} e^{iR^2/4} R^n$$

se obtiene

$$|c_1(\infty)|^2 = \frac{2\pi\gamma e^{-\pi\gamma}}{\Gamma(i\gamma+1)\Gamma(-i\gamma+1)} = 2e^{-\pi\gamma} \sinh \pi\gamma = 1 - e^{-2\pi\gamma}$$

En resumen, la solución de la ecuación diferencial (2.14) sujeta a las condiciones de frontera (2.8) da el resultado del valor asintótico de $|c_1(\infty)|^2$

$$|c_1(-\infty)|^2 = 1 - e^{-2\pi\gamma}.$$

Como la probabilidad de una transición P no adiabática es $|A_1(\theta \gg \theta_0)|^2 = |c_2(\infty)|^2$ por la ecuación (2.9) se obtiene por lo tanto,

$$P = 1 - |c_1(\infty)|^2$$

consecuentemente dicha probabilidad está dada por

$$P = e^{-2\pi\gamma} \quad (2.15)$$

donde

$$\gamma = \frac{2\pi}{h} \frac{in_{12}^2}{\left| \frac{d}{dt} (\epsilon_1 - \epsilon_2) \right|}. \quad (2.16)$$

Usando la regla de la cadena, el denominador¹ se puede expresar como

$$\left| \frac{d}{dt} (\epsilon_1 - \epsilon_2) \right| = \omega \left| \frac{\partial \epsilon_1}{\partial \theta} - \frac{\partial \epsilon_2}{\partial \theta} \right| = \omega |s_1 - s_2|, \quad (2.17)$$

donde $\omega = \frac{d\theta}{dt}$ es la velocidad angular con la cual un sistema cruza $\theta = \theta_0$; y $|s_1 - s_2|$ es la diferencia de las dos pendientes (de las dos superficies de potencial) que cruzan en $\theta = \theta_0$. Finalmente, se tiene

$$\mathbf{P} = e^{-\frac{4\pi^2 \epsilon_{12}^2}{\hbar \omega |s_1 - s_2|}} \quad (2.18)$$

para la probabilidad de transición que es de conducta no adiabática. La probabilidad de que un sistema permanezca en la superficie de energía inicial es entonces

$$\mathbf{P}' = 1 - e^{-\frac{4\pi^2 \epsilon_{12}^2}{\hbar \omega |s_1 - s_2|}} \quad (2.19)$$

Para el cálculo de probabilidades de transición de conducta no adiabática utilizando la ecuación (2.1), se necesita calcular la velocidad angular ω , la energía ϵ_{12} , y las pendientes s_1 y s_2 correspondientes que se cruzan en el punto de transición, ya que los demás valores son constantes de valor bien conocido. La energía ϵ_{12} en el punto de cruce donde $\epsilon_1 = \epsilon_2$ está dada por la ecuación (2.12), es decir:

$$\epsilon_{12}(\theta_0) = \frac{E_1(\theta_0) - E_2(\theta_0)}{2} \quad (2.20)$$

¹Nótese que Rosenkewitsch [10] argumenta que Landau obtuvo la fórmula

$$P \approx e^{-\frac{\pi}{2\hbar\nu} \frac{\Delta^2}{F_1 - F_2}}$$

donde $\Delta = 2\epsilon_{12}$, ν es la velocidad lineal relativa, y F_1, F_2 son las “fuerzas” que actúan sobre los dos estados. Si se hace la identificación $\frac{d}{dt}(\epsilon_1 - \epsilon_2) = \nu(F_1 - F_2)$, el exponente de la fórmula de Landau también tiene un factor de 2π .

donde E_1 y E_2 deben ser leídos directamente de las gráficas de E vs θ .

La probabilidad de transición P se ha encontrado con esta teoría, al tomar como parámetro de reacción al ángulo θ . Nótese que para encontrar el problema de valor de frontera de las ecuaciones (2.7) y (2.8) se ha considerado que el estado del sistema varía con respecto al tiempo, de tal manera que las funciones que dependen de la coordenada de reacción se consideran constantes. Este argumento se fortalece con la suposición (b) mencionada anteriormente, de la cual se derivaron las ecuaciones (2.11).

Ahora bien, la velocidad angular ω se obtiene a partir de la energía cinética, la cual está dada por la suma de las energías cinéticas traslacional T_{tras} y rotacional T_{rot}

$$E = T = T_{tras} + T_{rot} = \frac{1}{2}m\nu^2 + \frac{1}{2}I\omega^2,$$

como el parámetro de reacción es la coordenada θ en este caso, y se considera que la molécula de gelano está girando alrededor del átomo de mercurio, entonces no hay energía de traslación y por lo tanto la energía cinética está dada por

$$E = \frac{1}{2}I\omega^2$$

donde ω es la velocidad angular $\omega = \frac{d\theta}{dt}$ e I es el momento de inercia del producto intermediario.. Esto se expresa del siguiente modo

$$\omega = \sqrt{\frac{2E}{I}} \quad (2.21)$$

donde $I = \sum_i m_i r_i^2$, con $m = \frac{W}{N_0}$, en el cual W es el peso molecular, y $N_0 = 6.0225 \times 10^{23} \left[\frac{\text{moleculas}}{\text{gramol}} \right]$. La energía E de la ecuación (2.21) se calcula directamente de la diferencia entre la energía del estado excitado de referencia y la energía mínima del pozo en el que sucede el cruce evitado.

Entonces, con todo esto, se ha obtenido la ecuación para calcular la probabilidad de transición entre superficies de energía, en función de la velocidad angular y en consecuencia del momento de inercia. A continuación se procederá a aplicar esta ecuación para calcular los cruces evitados obtenidos en las reacciones mercurio-silano, mercurio-gelano, aluminio-metano.

De la ecuación (2.17) $|s_1 - s_2|$ es la diferencia de pendientes (de las dos superficies de potencial) que cruzan en $\theta = \theta_0$. Las pendientes s_1 y s_2 se obtienen trazando dos líneas que sean tangentes a las curvas y unan los

puntos de cruce, y se leen directamente de la gráfica en estudio. Las energías E_1 y E_2 en la ecuación (2.20) también deben ser leídas directamente de las gráficas de E vs θ en estudio.

CAPÍTULO 3

IMPORTANCIA DE LOS CRUCES EVITADOS

3.1 ANTECEDENTES EN CRUCES EVITADOS

Platino, paladio, níquel, cobre, zinc, galio, rutenio y otros metales de transición interactuando con hidrógeno, etileno, metano, nitrógeno, y otras pequeñas moléculas han sido analizadas por Novaro (director de esta tesis) et. al. Han sido estudiados utilizando cálculos ab-initio LCAO-MO-SCF incluyendo extensos estudios de millones de configuraciones de interacción variacionales y perturbativas. Los cálculos fueron realizados utilizando la secuencia de programas PSHONDO-CIPSI que permiten el cálculo de muchos estados excitados simultáneamente.

La importancia de los estados de máxima ocupación de capa d es evidente para todos estos metales, un hecho sistemáticamente confirmado por experimentos de matriz aislada. Usualmente estos estados están altamente excitados comparados con el estado base de los átomos de metales de transición pero se involucran en los estados base para cada uno de los complejos molécula-metal de transición.

Una consecuencia necesaria es la aparición (con una excepción) de múltiples cruces de simetría evitada para las curvas de energía potencial que trazan las interacciones de las moléculas con los estados base y estados excitados de los átomos metálicos. La imagen derivada por estos cálculos es bastante valiosa para poder predecir barreras de activación, calores de reacción y la distribución relativa de diferentes productos de reacción con buena precisión. Todo esto apoyado por resonancia visible-ultravioleta, infrarroja, electrón-espín y otras técnicas espectroscópicas.

Como mencionamos en el capítulo anterior el principio de simetría evitada fue establecido por von Newmann y Wigner y utilizado en aplicaciones

tempranas de mecánica cuántica a estructura molecular. Los estados de la misma simetría no se pueden cruzar sino repelerse entre ellos y una curva descendente de interacción de un estado superior se acercará a una curva ascendente de un estado inferior solamente para repelerse entre ellas antes de que se encuentren. Esto no se aplica a estados pertenecientes a diferentes simetrías, cuyas curvas se pueden cruzar libremente.

Moléculas diatómicas cuyas curvas de energía potencial son calculadas con la aproximación de Born-Oppenheimer (exceptuando el caso de un electrón como H_2^+) obedecen la regla de cruce evitado rigurosamente.

Para moléculas más grandes el creciente número de grados de libertad permite intersecciones, se pueden intersectar superficies de energía de muchas dimensiones (por ejemplo, entre dos secciones cónicas para el caso tridimensional, entre hipersuperficies $n-2$ dimensiones para el caso n -dimensional). Es necesario aclarar que cuando aplicamos la regla de no cruzamiento para sistemas poliatómicos, en realidad estamos escaneando un sector particular de la hipersuperficie asociada con un solo grado de libertad a la vez, sin la optimización simultánea de todos los demás grados de libertad.

Novaro et al. presentaron resultados para las interacciones de las pequeñas moléculas con los átomos de metales de transición Ru, Pt, Ni, Pd, Cu, Ag, Zn y Ga mostrando que los estados excitados siempre (con excepción de Pd) son responsables de la captura y activación de los reactantes moleculares. Estos estados excitados son generalmente los de máxima ocupación de capa d y son muy atractivos y a través de cruces evitados con estados inferiores que originalmente eran repulsivos inducen la formación de profundos pozos de energía potencial.

Por ejemplo, la estabilidad del estado base RuH_2 , se debe originalmente a un estado excitado del Ru, el cual a través de un cruce evitado revierte la tendencia del estado base del Ru para repeler al H_2 , alcanzando un pozo profundo después de sobremontar una barrera de activación.

A continuación se discutirá el comportamiento de varios átomos metálicos en su estado base y sus estados excitados más relevantes enfatizando la importancia de los últimos en la captura y activación de pequeñas moléculas. Existen tres hechos establecidos por el grupo de Novaro que no tienen precedentes y no habían sido reportados previamente que discutiremos.

- i) Que siempre es el estado de máxima ocupación d el responsable de la atracción que tienen los metales por moléculas tan estables como el hidrógeno o el metano.

- ii) Que estos estados usualmente caen muy por arriba en energía en comparación a los estados base y por lo tanto las curvas de energía potencial de estos estados que caen por arriba interactuando con el estado base de las moléculas sufren repetidos cruces evitados.
- iii) Que los estados base del complejo metal-molécula están altamente contaminados por estos estados de máxima ocupación d .

3.1.1 SISTEMA $Ru - H_2$

Todos los estados del Ru que tienen valores de espín igual a dos son repulsivos (incluyendo al estado base $Ru(^5F : 4d^7 5s^1)$) al acercarse a una molécula de H_2 . El primer estado excitado es $Ru(^3F : 4d^7 5s^1)$, que es el mejor estado excitado estudiado. Cuando se estudia la reacción $Ru - H_2$ el estado $Ru(^3F : 4d^8 5s^0)$ que es un estado un poco más allá en energía es ignorado, véase Balasubramanian y Wang [12]. Este último estado juega un papel importante en el que las representaciones irreducibles (RI) del grupo de simetría C_{2v} para la aproximación “side-on” de H_2 con Ru son descritas. Estas RI son 3A_1 , 3A_2 , 3B_1 , 3B_2 y dan curvas para los estados tripletes de $Ru(^3F : 4d^7 5s^1)$ y $Ru(^3F : 4d^8 5s^0)$.

Las curvas para el primer estado excitado $^3F(4d^7 5s^1)$ son esencialmente repulsivas a grandes distancias mientras que para el estado de máxima ocupación de capa d $^3F(4d^8)$ son siempre atractivas sin importar sus RI. A una separación de $\sim 3\text{\AA}$ de la molécula $Ru - H_2$ estas cuatro curvas descendentes $^3F(4d^8)$ sufren cruces evitados con $^3F(4d^7 5s^1)$ en sus correspondientes RI. Estos cuatro cruces evitados independientes forzan las curvas originalmente repulsivas $^3F(4d^7 5s^1)$ a descender abruptamente y todas ellas (excepto 3B_1) alcanzan asintóticamente al valor referido del estado base $^5F(d^7 s^1) + H_2$.

Las curvas muestran la atracción del Ru a la molécula no relajada H_2 , eventualmente al relajar la distancia $H - H$ se forma el complejo más estable $Ru - H_2$. El primer estado excitado $Ru(^3F : d^7 s^1)$ produce importantes atracciones C_{2v} en la molécula H_2 , con pozos de potencial cayendo entre 15 y 25 Kcal/mol bajo el valor asintótico $Ru(^5F : d^7 s^1) + H_2$. Esto había sido reportado por Balasubramanian y Wang [12] omitiendo cualquier referencia al estado $^3F(d^8)$, que sin su presencia estos pozos no existirían. Las curvas $^3F(d^7 s^1)$ se vuelven atractivas después de sufrir el cruce evitado, donde estas curvas fueron repelidas por su contraparte, las mismas curvas de simetría provenientes de estados superiores $^3F(d^8)$. El estado superior, el de máxima ocupación de capa d determina la estabilización del complejo $Ru - H_2$.

Esto es originado por el carácter d_8 de los orbitales moleculares de este complejo, el pozo más profundo con simetría 3A_2 tiene una configuración SCF $1a_1^2, 1b_1^2, 2a_1^2, 1b_2^2, 1a_2^1, 3a_1^1$. A grandes separaciones el orbital $1a_1$ esta asociado con el enlace σ en H_2 mientras que $2a_1, 3a_1, 1a_2, 1b_1, 1b_2$ vienen de la subcapa d del Ru mientras que $4a_1$ viene de la capa s del Ru. El orbital $1b_2$ esta asociado con el d_{yz} de la interacción Ru con el orbital repulsivo σ^* en H_2 . El esquema de interacción de configuraciones (CI) apenas altera el hecho de que el estado de máxima ocupación de capa d es dominante.

3.1.2 INTERACCIONES $Pt - H_2$

El platino es el metal de transición más conocido por su versátil actividad catalítica. El átomo de Pt tiene 10 electrones en su capa de valencia y su estado base tiene la configuración $Pt({}^3D : 5d^96s^1)$. Sin embargo tiene muchos estados excitados bajos con muy pequeñas separaciones de energía.

Novaro y su grupo estudiaron la aproximación C_{2v} a H_2 y la interacción lineal Pt-H-H con C_∞ . La aproximación C_{2v} del Pt al centro de H_2 muestra que el estado base del Pt simplemente repele la molécula H_2 y solamente si se forza a que el ángulo entre H-Pt-H sea de 180° (a un costo de 100 Kcal/mol) la energía comienza a descender, aunque no alcance el valor asintótico $Pt + H_2$. De nuevo el estado base no es responsable por la activación del metal con H_2 .

Por otro lado la curva singulete 1A_1 proveniente del estado excitado $Pt({}^1S^1 : 5d^{10}6s^0)$ desciende suavemente a un mínimo profundo. En contraste, como otra curva singulete 1A_1 proveniente de otro estado excitado (capa abierta) $Pt({}^1S^1 : 5d^96s^1)$ es repulsivo. Solamente los estados de máxima ocupación de capa d ${}^1S^1(5d^{10})$ son atractivos, y esto continua siendo verdad para otras representaciones irreducibles C_{2v} . Más aún, hasta en una aproximación lineal C_∞ que es evidentemente menos favorable, el estado $Pt({}^1S : 5d^{10})$ es capaz de capturar H_2 en un pozo de potencial poco profundo a 3.2\AA de separación de Pt cerca de H precedido por los ya familiares cruces evitados que produce un segundo y menos atractivo pozo a 3.5\AA [13]. Así que, ya sea para la aproximación C_{2v} para H_2 que es más favorable, para la cual se tiene un pozo de potencial muy profundo en un ángulo bastante grande H-Pt-H (i.e. un enlace H-H fácilmente separable) o para la aproximación C_∞ de Pt al átomo más cercano H que es menos favorable, para la cual se tiene un pozo de potencial poco profundo y una pequeña relajación H-H [13], el estado del Pt responsable por la captura del H_2 es el estado excitado de capa cerrada ${}^1S(d^{10})$, sin duda el estado

de máxima ocupación de capa d . Se tiene un estado que cae un poquito más arriba que el estado base (18Kcal/mol), y aunque los estados d^{10} se encontraran más arriba o más abajo se comportarían igual.

Un estudio más reciente [62] indica que el estado electrónico singulete $^1S(5d^{10})$ del Pt de capa cerrada es el responsable de la captura del H_2 . El proceso de adsorción en el pozo de potencial corresponde a una fisorción donde los dos átomos de hidrógeno aun forman una molécula de hidrógeno. Por un lado la energía en el punto de cruce (0.8 eV) está cerca del estado antienlazante (0.3 eV) para hidrógeno fuertemente adsorbido en Pt, y por otra parte la diferencia de energías entre el punto de cruce y el punto mínimo del pozo de potencial es 26.88 Kcal/mol lo cual se compara muy bien con el valor de extinción experimental de 26.52 Kcal/mol (1.15 eV). Además la distancia 2.487Å en el punto de cruce es comparable con el valor experimental 2.07Å de la disociación del hidrógeno. Entonces el punto de cruce corresponde al proceso de quimisorción de la reacción $Pt - H_2$. La probabilidad de transición del estado d^{10} al d^9 en el punto de cruce que se calculó es $P = 0.977$. Toda esta información es útil en el diseño de celdas de combustible que usan al Pt como catalizador y al H_2 como combustible.

3.1.3 INTERACCIÓN $Ni - H_2$

El Níquel cae dos renglones arriba del Pt (en el primer periodo de la Tabla), así que tiene 10 electrones de valencia también. Pero el estado de máxima ocupación de capa d $Ni(^1S^1 : 3d^{10}4s^0)$ cae mucho más arriba que el estado base $Ni(^3F : 3d^84s^2)$. Dado que es un metal mucho más ligero ha sido estudiado extensivamente. Por ejemplo, Blomberg y Siegbahn [14] estudiaron las curvas de interacción del $Ni - H_2$ para los estado más bajos tripletes y singuletes del níquel. Encontraron que el estado base $Ni(^3F : 3d^84s^2)$ es inicialmente muy repulsivo con C_{2v} para H_2 . Solamente cuando el ángulo H-Ni-H es bastante grande la energía baja. Un estado excitado que cae abajo es $Ni(^1D : 3d^94s^1)$ que es atractivo con la simetría 1A_1 [14], sin embargo un par de hechos desconcertaron a los autores: al principio esta curva de energía potencial era repulsiva y después invierte su tendencia y se vuelve atractiva y además al fondo del pozo la configuración dominante ya no es $^1D(3d^94s^1)$, lo que parecía extraño. Los cálculos de Novaro et al. [15] que involucran varios estados excitados dieron respuesta a este extraño hecho. Al incluir estados como el $^1S(3d^94s^1)$ y el $^1S(3d^{10}4s^0)$ cayendo de 30-40 Kcal/mol arriba del $^1D(3d^94s^1)$ se encontró que todas las curvas eran repulsivas al principio (como Blomberg y Siegbahn encontraron para el estado base).

La única excepción es la curva para la simetría $C_{2\nu}$ de H_2 proveniente del estado superior de capa cerrada $Ni^1S(3d^{10}4s^0)$. De nuevo este estado de máxima ocupación de capa cerrada d desciende hasta encontrarse el estado ascendente $Ni^1S(3d^84s^2)$. Es el cruce evitado el que evidentemente invierte las curvas y el estado (d^8s^2) empieza a descender hasta que encuentra un estado ascendente (d^9s^1). De esta manera el estado (d^9s^1) encontrado por Blomberg y Siegbahn como originalmente repulsivo de pronto se volvió atractivo después de haber encontrado las curvas descendientes de los estados excitados. Luego cambió su inflexión y bajó al profundo pozo encontrado por estos autores. De nuevo el estado de máxima ocupación de capa d , excepto que aparece sorprendentemente alto en energía, es el responsable por la actividad del átomo metálico.

3.1.4 ACTIVIDAD DEL CU FOTOEXCITADO

Jaime García-Prieto y Geoffrey Ozin mostraron experimentalmente que si co-depositaban átomos de Cu y moléculas de H_2 en matrices de gas noble a temperaturas criogénicas no ocurría ninguna reacción entre ellos. No era sorprendente, el Cu es un metal común que difícilmente tendría la gran actividad o versatilidad del platino o rutenio. Sin embargo si este sistema se irradiaba con fotones de 320 nm inmediatamente los átomos de cobre se adherían a las moléculas de hidrógeno tan eficientemente como un metal noble [16]-[17]. Los fotones de 320 nm enviaban al átomo de Cu de su estado base 1S al estado excitado 2P , es decir, $3d^{10}4p^1(^2P) \leftarrow 3d^{10}4s^1(^2S)$. Ellos originalmente pensaron que para la nueva actividad que había adquirido el Cu después de su fotoactivación, una transición no radiativa del estado 2P al estado $3d^94s^2(^2D)$ que se encontraba debajo era necesaria [17]. Quizá eran influenciados por la creencia de que al abrir una capa cerrada (en este caso una subcapa d) uno aumenta su actividad; en cualquier caso ellos pidieron al grupo de Novaro realizar cálculos teóricos para confirmar este hecho. Al hacerlos confirmaron que el estado base que presenta el cobre tiene una barrera de activación muy alta para permitir la reacción $Cu + H_2$ a temperaturas muy bajas de los experimentos y también la fotoactivación era necesaria y suficiente para provocar la reacción [18]-[20]. Sin embargo el detalle de este proceso difiere notablemente de lo esperado.

Se graficaron tres superficies de energía potencial de los tres estados ($^2S, ^2D$ y 2P) de Cu implicado en la activación de H_2 . Después de la fotoactivación de Cu^* las tres superficies describen la misma historia, tres coordenadas de reacción eficientes conduciendo al intermediario de CuH_2

(el cual es inestable a la disociación $H+Cu \rightarrow H+Cu$ mostrado en la referencia [20]). El estado 2P es capaz de atraer H_2 espontáneamente porque no tiene barrera de activación, el estado 2D presenta una pequeña barrera pero si ocurre una transición no radiativa del estado 2P la energía cinética ganada por él evidentemente sobrepasaría esta barrera. Y aún si el estado 2P emite un fotón de 320 nm y alcanza el estado base $2S$ esta gran ganancia de energía permite al sistema superar las 20 Kcal/mol que impedían la reacción a bajas temperaturas antes de la fotoactivación. El estado de reacción 2P tiene una curva descendiente $Cu(^2P) + H_2$ que eventualmente llega a un cruce evitado con la curva ascendente del estado 2D . Esto no frena a la reacción porque una transición adiabática de la curva superior a la inferior es posible como fue probado usando la teoría Landau-Zener [19]. Así que los tres canales de reacción finalmente llegan a los productos observados. Pero el principal culpable es el estado 2P que era el único canal originalmente atractivo y sin barrera. Así que no es el estado 2D de capa d abierta sino el estado 2P de capa d cerrada el que provoca la reacción. Su ventaja sobre 2S recae en que al excitar un electrón de $4s$ a $4p$ la capa d está expuesta. ¡Así el Cu^* se comporta como un metal noble!

Hubo una colaboración teórico-experimental en la actividad del cobre fotoexcitado. El descubrimiento [21] de que el Cu activa al CH_4 eficientemente tuvo alto impacto por su potencial para futuras aplicaciones energéticas. Estos [21] experimentos de matriz aislada fueron seguidos por cálculos de los calores de reacción del proceso [22] y finalmente fueron obtenidas todas las coordenadas de la reacción $Cu^* + CH_4$ para los tres estados 2S , 2D y 2P [23]. La característica más importante de estos estudios es el descenso después de la fotoactivación de la atracción de Cu^* a H_2 por su canal 2P después de que los fotones de 320 nm permitieran que este estado se volviera activo. La gran estabilidad del intermediario $H-Cu-CH_3$ explica porque la activación del metano es un proceso de dos fotones como reportaron Ozin et al. Las probabilidades de transición se obtienen [34] a través de cuatro cruces evitados vía las siguientes curvas de transición en la reacción $Cu + CH_4 : 5^2A' \rightarrow 4^2A' \rightarrow 3^2A' \rightarrow 2^2A' \rightarrow 1^2A'$, cuyas probabilidades de cruce son: $P=0.68$, $P=0.61$, $P=0.65$ y $P=0.62$ respectivamente.

También estudiaron la reacción $Cu^* + N_2$ y encontraron que la reacción conducía a un complejo lineal $Cu-N-N$. De nuevo la reacción es controlada por el canal 2P después de la fotoactivación, un hecho confirmado por espectroscopías infrarrojas, ópticas y epr [24].

Tanto la teoría cuántica como los experimentos criogénicos conducen al hecho de que mientras el cobre en su estado base, con su subcapa $3d^{10}$

fuertemente y simétricamente protegido por el electrón $4s^1$ es inactivo a bajas temperaturas, la fotoactivación del Cu^* permite exponer esta capa d^{10} lo suficiente para permitir al cobre activar moléculas muy estables (H_2 , CH_4 y N_2) tan eficientemente como un metal noble. Basta con enviar al electrón $4s$ al estado más separado $4p$ con su nodo cónico, facilitando la polarizabilidad d^{10} .

3.1.5 EL CASO DE LA PLATA

Para este caso construyeron dos curvas de energía potencial para el sistema $Ag + H_2$ en la simetría C_{2v} , con configuraciones 2A_1 (correlacionadas con el átomo de plata en su estado base) y 2B_2 (correlacionadas con el primer estado excitado (2P) de Ag). Sus estudios pretendían reproducir todas las características ya estudiadas para el $Cu + H_2$ pero para el sistema $Ag + H_2$, una diferencia notable entre Cu y Ag es que en el espectro atómico del Ag el estado 2D está más arriba que el estado 2P , el cual es el estado excitado más bajo por arriba del estado base 2S . Por lo tanto no se encuentra un cruce evitado $^2P - ^2D$ como en el sistema $Cu + H_2$. Después de todo sabemos que el único estado que es atractivo para $^1\Sigma^+ H_2$ será uno de capa d^{10} expuesta como siempre, y esta es 2P . Así que el estado 2P desciende por debajo del estado 2D en Ag por lo que no se encuentra rastro del estado 2D en el estado base del producto AgH, porque obviamente su cruce no es posible. Sin embargo si se encontró un cruce evitado de la curva descendente del estado 2P con la curva ascendente del estado base 2S . Para la aproximación de $Ag + H_2$ el estado 2P pertenece a la configuración 2A_1 y el estado 2S pertenece a la configuración 2B_2 de la simetría C_{2v} por lo que al pertenecer a diferentes representaciones irreducibles de este grupo, tienen permitido cruzarse libremente. El grupo de Novaro estableció un acoplamiento vibrónico Herzberg-Teller que ya habían observado para el caso CuH_2 [17]. Los modos vibracionales de Ag H_2 incluyeron un modo de estiramiento antisimétrico b_2 y un modo de respiración simétrico a_1 . Estos modos asociados a las curvas electrónicas 2A_1 y 2B_2 introducen acoplamientos vibrónicos que conducen a perturbaciones mutuas entre las curvas las cuales se evitan entre ellas en la zona del punto de cruce.

La validez de las curvas encontradas por el grupo de Novaro pudo ser establecida mediante la comparación de experimentos fotoquímicos de matriz aislada donde Ozin et al. [25] mezclaron átomos de Ag, de H_2 y Kr condensado a 12° K produciendo un sólido en el cual Ag y H_2 reaccionaban si y sólo si se irradiaba a una longitud de onda que correspondía a la separación

entre los estados 2S y 2P . El espectro del Ag es inmediatamente reducido y se obtiene Ag H (todo esto verificado por espectroscopias de emisión y absorción uv-visible, infrarroja, epr y Raman). Como en la reacción $Cu + H_2$, el estado 2P captura espontáneamente a H_2 pero un decaimiento eventual al estado 2S también permite al sistema superar la barrera de activación. Solamente el estado 2D está ausente en el caso de Ag pero presente en el caso de Cu. La reacción $Ag + H_2$ es menos eficiente [25], esto es porque la barrera de activación está mucho más arriba en Ag (65 Kcal/mol), también el valle de los productos Ag H+H cae sustancialmente más arriba que para el cobre. Esto se compara muy bien con los resultados experimentales. Estos nuevos resultados no son definitivos: los acoplamientos espín-órbita todavía deben ser incluidos y también los efectos de localización que probaron ser importantes para el estudio de cúmulos de plata [26] .

3.1.6 EL CASO DEL ZINC

El Zinc puede activar al metano [27] pero solamente a través de su primer estado excitado. El estado base $^1S(3d^{10}4s^2)$ repele al CH_4 mientras que el estado excitado $^1P(3d^{10}4s^14p^1)$ lo atrae. Las curvas para la simetría de aproximación Cs de Zn con CH_4 en la configuración 1A_1 se repelen en el sistema $H - Zn - CH_3$ cuando los ángulos entre las dos ligaduras del Zn llegan a 60° . Este cruce evitado invierte la curva rápidamente ascendente del estado base el cual tiende a una configuración mínima de energía en 180° , cayendo por encima del límite asintótico de energía $Zn(^2S) + H_2$. Esto forma una simetría C_{3v} estable, el producto lineal $HZnCH_3$ cuyo análisis de población Mulliken [27] no corresponde al estado base del Zn $^2S(3d^{10}4s^2)$ sino al estado $^2P(3d^{10}4s^14p^1)$ como se esperaba. Este cruce evitado proveniente de la capa expuesta d^{10} es confirmado. Es decir, la probabilidad de transición de las superficies de potencial $\rightarrow 1^2A'$ de la reacción $Zn(^2P : 3d^{10}4s^14p^1) + CH_4 \rightarrow Zn(^2S : 3d^{10}4s^2) + CH_4$ para el producto intermediario $HZnCH_3$ es $P=0.81$ de cruzar hacia la curva $1^2A'$ y una probabilidad $P=0.19$ de seguir en la misma curva $2^2A'$.

John MacCaffrey obtuvo espectros experimentales del sistema $Zn - N_2$ bajo condiciones criogénicas y decidió pedir al grupo de Novaro un respaldo teórico. Ellos [28] encontraron curvas de energía potencial para las simetrías C_{2v} y C_∞ , la segunda simetría era la más atractiva para ZnN_2 , i.e., Zn-N-N lineal es más estable. Esto proviene del par solitario de electrones de N interactuando con Zn, pero el Zn no está en su estado base. El estado $^1S(d^{10}s^2)$ es repulsivo con N_2 . La participación del estado excitado $P(d^{10}s^1p^1)$ se requiere para obtener curvas atractivas con N_2 tanto como singulete como

tripleto. Estas curvas son cruciales para entender el efecto de extinción encontrado en los experimentos de matriz aislada de McCaffrey en el cual la fotoexcitación del estado 1P del Zn en la presencia del N_2 se desexcita via la configuración $^3\pi$ con su pozo profundo permitiendo la transferencia de un electrón de Zn a N_2 , extinguiendo el sistema. Varios cruces evitados provenientes del descenso $^1\pi_1$, explican la extinción del zinc atómico por medio del nitrógeno via una serie de cruces singulete-singulete pero también cruces singulete-tripleto [28]. Esto requiere el uso de la teoría de Landau para calcular la “probabilidad de salto” que permite el proceso diabático de esta extinción, y ciertamente explica los principales hechos experimentales del estudio de matriz aislada [28].

3.1.7 EL CASO DEL GALIO

El átomo de Ga para el estado base $^2P(3d^{10}4s^24p^1)$ es repulsivo al ser aproximado por una molécula de H_2 . Los dos primeros estados excitados son $^2S(3d^{10}4s^25s^1)$ y $^2P(3d^{10}4s^25p^1)$, el primero también repulsivo pero el último es atractivo y a través de una serie de cruces evitados permite que el sistema GaH_2 alcance un pozo de energía potencial que cae por arriba [29].

La interacción del Ga con H_2 no es eficiente, pero los iones de Ga son interesantes: el Ga^+ captura al H_2 solamente por la actividad de su estado $^1P(3d^{10}4s^24p^1)$ el cual es el que también es activo para el caso del Zn. El Ga^{++} es activo en la activación de H_2 también a través de un estado excitado $^2P(3d^{10}4p^1)$ de una manera muy similar a la reacción $Cu + H_2$, incluyendo los cruces evitados de simetría múltiple y los acoplamientos Herzberg-Teller que llevan al estado base del $Ga^{++}H_2$ a través de saltos diabáticos [29]. Aquí se tiene otro caso del papel importante de los estados excitados de los metales para la activación de pequeñas moléculas, también para el caso de iones metálicos.

La interacción de Ga con CH_4 muestra la importancia de la atracción inicial del estado $^2P(3d^{10}4s^24p^1)$ a la molécula. Las probabilidades de transición calculadas resultaron estar de acuerdo con mediciones experimentales. La medición experimental por medio de extinción para el cruce del producto intermediario $HGaCH_3$ entre las superficies $4^2A' \rightarrow 3^2A'$ es menor de 0.1 para la fracción de ramaleo mientras que la probabilidad de transición calculada es de 0.4 [32]. La medición de la fracción de ramaleo por extinción para el cruce $3^2A' \rightarrow 2^2A'$ es 0.73, mientras que el cálculo de la probabilidad de transición es de 0.715. La medición experimental en el cruce $^2A' \rightarrow X^2A'$ es desconocida, de modo que se predijo que la probabilidad de transición es de 0.46.

3.1.8 PD; LA EXCEPCIÓN REALMENTE PRUEBA LA REGLA

Entre todos los elementos conocidos Pd es una excepción en el sentido de ser el único átomo que tiene una capa cerrada d^{10} en sus órbitas electrónicas exteriores. Este estado $^1S(4d^{10})$ es el único de capa cerrada fuera de los gases nobles: He $^1S(1s^2)$ y Ne, Ar, Kr, Xe, etc con capas exteriores $^1S(ns^2np^6)$. Todos estos gases son inertes por su configuración de capa cerrada. En contraste el Pd es un metal noble no un gas noble y por lo tanto es un catalizador muy versátil y activo. Algunas personas consideran sospechosa a la capa cerrada d^{10} . Cuando Novaro y su grupo calcularon la superficie de energía de reacción, la cual muestra que en la parte derecha de la aproximación H_2 a Pd no hay barrera de activación, de esto se concluyó que la atracción del metal a la molécula sería eficiente a temperaturas cerca del cero absoluto. El Prof. Ozin del Laboratorio Lash Millar en Toronto se mostraba renuente al hacer un estudio criogénico para ver la atracción entre los átomos de Pd con moléculas de H_2 depositadas en matrices de gas noble, no lo creía. Un colaborador del mismo grupo de Novaro fue a Toronto a realizar este experimento e inmediatamente se confirmaron experimentalmente sus predicciones [19]. Hasta la predicción de que el complejo $Pd-H_2$ podría cambiar de una geometría $C_{\infty v}$ a C_{2v} fue confirmada por Ozin y García-Prieto, usando deuterio con protones para formar moléculas H-D y mostrando que todas las geometrías predichas teóricamente eran realmente confirmadas a temperaturas muy bajas (8 °K).

Quizá estos hechos aparentan no tener que ver con cruces evitados. Ningún cruce evitado ocurrió ya que el estado base del Pd simplemente desciende suavemente mientras que la molécula de H_2 se acerca. Como la coordenada de reacción no tiene barrera, cualquier energía cinética por pequeña que fuera capturaría al H_2 por medio del Pd muy eficientemente. El enlace $Pd-H_2$ es muy especial, no es totalmente direccional. El estado electrónico que provoca las incisiones entre H_2 y Ni y Pt es el estado d^{10} , este estado desciende en energía y produce una cascada de cruces evitados con estados inferiores. Cuando los enlaces finales del sistema metal- H_2 se forman tienen características asociadas a todos los estados que estaban involucrados en los cruces evitados, especialmente del estado base, que originalmente repelían a H_2 . El enlace en el Pd involucra sólo su estado d^{10} que es el estado base y no puede provocar cruces evitados. Así que la capa d^{10} altamente atractiva y polarizable define el enlace, un enlace no-direccional que absorbe H_2 físicamente no químicamente como lo harían Ni y Pt. Consideremos esta excepcionalidad del Pd, el único átomo que tiene un estado base de capa expuesta d^{10} . Aún así esta capa d^{10} desciende cuando interacciona con H_2

como lo hacen las capas d^{10} (estados excitados) del Pt y Ni. Así que el Pd es la excepción que confirma la regla general: las capas d^{10} expuestas siempre descenderán y colisionarán con estados inferiores.

3.2 APLICACIONES DEL ROMPIMIENTO DE LOS ENLACES SI-H, GE-H, C-H

El rompimiento de los enlaces Si-H, Ge-H, Al-H de las moléculas SiH_4 , GeH_4 y CH_4 respectivamente es un tema importante en la producción de películas delgadas amorfas hidrogenadas. La dehidrogenación del metano, silano y germano en la fase gaseosa es una de las maneras más comunes usadas para obtener carbono amorfo hidrogenado (a-C:H), silicón amorfo hidrogenado (a-Si:H) [36] y películas delgadas semiconductoras de germano amorfo hidrogenado (a-Ge:H). Las películas delgadas amorfas semiconductoras tienen una amplia variedad de aplicaciones como lo son los transistores, fotorreceptores, celdas solares y mecanismos de imágenes. El silicio amorfo hidrogenado (a-Si:H) y el germanio amorfo hidrogenado (a-Ge:H) pueden ser depositados por muchas técnicas, como el sputtering, deposición por medio del plasma de descomposición del gas, ésta se realiza por medio de una descarga incandescente producida por radiofrecuencia, método que es conocido como PECVD.

El método PECVD consiste en tres etapas consecutivas [37]: la primera es la creación de las especies reactivas en el plasma; la segunda es la interacción de las especies formadas con la superficie de la película en crecimiento; y la tercera es la conversión de la capa superficial en parte del volumen del sólido. De lo anterior se hace necesario entender el mecanismo de deposición tanto del carbono amorfo hidrogenado (a-C:H) como del silicio amorfo hidrogenado (a-Si:H) como del germanio amorfo hidrogenado (a-Ge:H), con el propósito de mejorar las condiciones de depósito; para optimizar los defectos de densidad y las inestabilidades que aún limitan sus aplicaciones en celdas solares y en transistores de películas delgadas.

Hay muchos estudios de modelación de la formación de a-Si:H por SiH_4 [37]-[39] y la simulación numérica del estudio del rompimiento del GeH_4 [40]. Y se han desarrollado técnicas eficaces para estudiar la activación de los enlaces C-H de metano y de alcanos. Entre estas técnicas se puede mencionar la bien conocida fotoexcitación de átomos metálicos atrapados en matrices criogénicas de alcanos [41]-[53].

Entre los estudios experimentales que se llevan a cabo sobre la activación de CH_4 por átomos metálicos excitados se puede señalar en primer lugar a aquellos que se realizan en matrices a muy baja temperatura (4-15 K) [41]-[53]. La reacción es generada en una matriz de metano que contiene átomos metálicos, los cuales son excitados mediante la radiación de fotones cuya longitud de onda corresponde a la resonancia del estado base del átomo metálico a un cierto estado excitado permitido por transición bipolar.

Los procesos de plasma están razonablemente bien caracterizados. Está generalmente aceptado que el crecimiento de las especies en PECVD de mayor calidad a-Si:H es el monoradical SiH_3 [54]-[56]. La superficie a-Si:H está cubierta por átomos de H. Se dice que la molécula de SiH_3 se fisorbe en la superficie, y se difumina por toda la superficie, antes de ser incorporada a la película. La superficie creciente es rica en hidrógeno comparada al agregado a-Si:H. La etapa final del crecimiento consiste en la eliminación del hidrógeno de la capa superficial para convertirse en el agregado a-Si:H, mientras que cada capa superficial es cubierta por la siguiente.

Usando ésta última técnica, se han preparado películas delgadas de germanio amorfo principalmente por la descomposición de germano (GeH_4) altamente diluido en hidrógeno molecular [57], sin embargo esta sustancia puede ser también formada a altas potencias de radiofrecuencia usando germano puro sin diluir hidrógeno [58]. Dependiendo de las condiciones iniciales, las especies responsables por el crecimiento de partículas Ge son: GeH_2 y GeH_3 . Para germano a bajas temperaturas, GeH_3 es un candidato posible de ser responsable de iniciar el crecimiento [40].

La dehidrogenación simultánea de SiH_4 y GeH_4 es un tema importante en la producción de películas amorfas hidrogenadas. Las aleaciones germanio-silicio amorfas hidrogenadas (a-SiGe:H) son ampliamente usadas como material para celdas solares multi-unión, porque la brecha de banda óptica se mueve a energías menores al incrementar el contenido de germano [59]. Las descargas de radio frecuencia germano-silano son usadas en CVD plasma de películas de germanio-silicón amorfas hidrogenadas (a-SiGe:H) [60]. Sin embargo, es necesario mencionar que la gran diferencia en las condiciones óptimas de deposición para a-Ge:H y a-Si:H dificultan la deposición de la aleación (a-SiGe:H) de buena calidad [61]. Esta dificultad hace necesario considerar otros métodos alternativos para alcanzar la dehidrogenación simultánea de silano y germano en la fase gaseosa para poder obtener películas de a-SiGe:H de alta calidad.

3.3 RESULTADOS TEÓRICOS NUEVOS

3.3.1 CÁLCULO DE LA PROBABILIDAD DE TRANSICIÓN DE LA REACCIÓN $Hg + GeH_4$

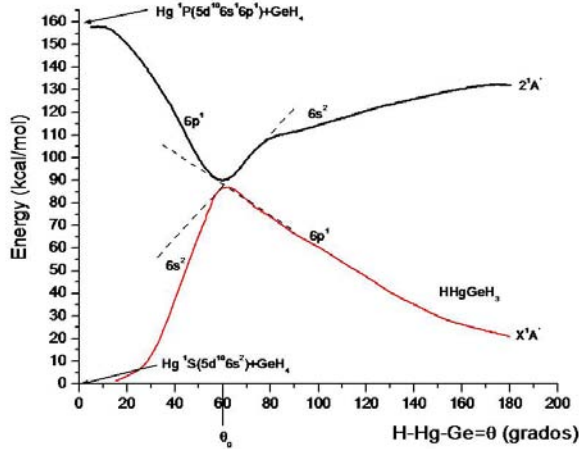


Figura 3.1: Cruzamiento de superficies de energía de la reacción $Hg + GeH_4$

A continuación se analizará el cruce evitado que se encontró para las superficies de potencial de la reacción $Hg + GeH_4$. Estas curvas fueron reportadas por Luna-García et. al. [31]. El cálculo de la probabilidad de transición $2^1A' \rightarrow X^1A'$ se logra a través de un cruce evitado. Debido a que la molécula intermediaria $HHgGeH_3$, formada en el punto de adsorción de la curva de energía potencial, se considera un cuerpo rígido a lo largo de la trayectoria, el momento de inercia es calculado considerando tanto las masas atómicas de $Hg(3.33 \times 10^{-25} kg)$, $Ge(1.21 \times 10^{-25} kg)$ y $H(1.67 \times 10^{-27} kg)$ como la geometría de la molécula intermediaria más estable $HHgGeH_3$ en la interacción $Hg + GeH_4$ cuando el eje principal se fija en el átomo de Ge (Fig. 3.2). Esta geometría corresponde a los valores de los parámetros reportados en la Tabla IV de la Referencia [31].

Sin embargo, proponemos que el valor correcto del momento de inercia se calcule fijando el eje principal Z en el átomo de Hg . Esto se debe a que

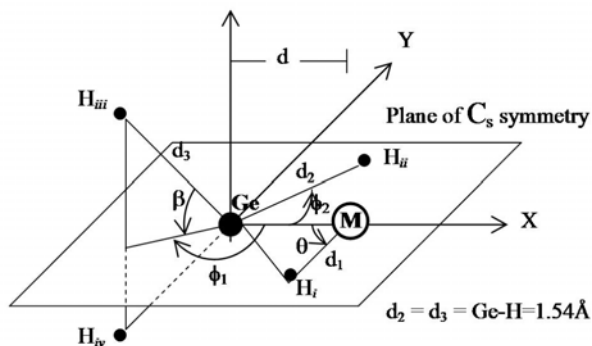


Figura 3.2: Arreglo con Ge en el centro

previamente [32]-[34] se han encontrado mejores resultados teóricos comparados con resultados experimentales al fijar el eje principal en el átomo del metal lo que nos incentiva a seguir este camino.

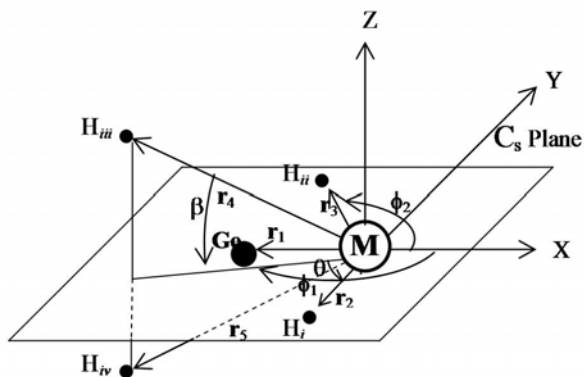


Figura 3.3: Arreglo con el metal (Hg) en el centro.

Los valores para la nueva geometría son $\theta = 60$, $\phi_1 = 168.26$, $\phi_2 =$

138.78, $\beta = 22.15$, $d = 2.8$, $d_1 = 2.55$, $d_2 = 3.72$, $d_3 = 3.53$ del producto intermedio $HHgGeH_3$ cuyas coordenadas cartesianas de los vectores de posición son: $\mathbf{r}_1 = Hg - Ge = (-5.29, 0, 0)$, $\mathbf{r}_2 = Hg - H_i = (2.88, -4.17, 0)$, $\mathbf{r}_3 = Hg - H_{ii} = (-5.29, 4.63, 0)$, $\mathbf{r}_4 = Hg - H_{iii} = (-6.05, -1.26, 2.51)$, $\mathbf{r}_5 = Hg - H_{iv} = (-6.05, -1.25, -2.51)$ (ver la Fig. 3.3). Sus magnitudes son $r_1 = 5.29$, $r_2 = 5.07$, $r_3 = 7.03$, $r_4 = 6.67 = r_5$ en u.a. Por lo tanto el momento de inercia es $I = m_{Ge}r_1^2 + m_H(r_2^2 + r_3^2 + r_4^2 + r_5^2) = 3.65 \times 10^{-24}kg(u.a)^2 = 9.94 \times 10^{-25}kg\text{\AA}^2$.

Procediendo de esta manera y usando las rectas de cruzamiento (líneas punteadas) de la Figura 3.1, el cálculo de la probabilidad de transición de la curva $2^1A'$ a la curva X^1A' es el siguiente. Para el caso del numerador tenemos los siguientes valores.

$$4\pi^2 = 39.4784176$$

$$E_1 = 87.8035714$$

$$E_2 = 87.6071429$$

y como

$$\epsilon_{12} = \frac{E_1 - E_2}{2} = \frac{87.8035714 - 87.6071429}{2} = 0.09821425$$

por lo que $\epsilon_{12}^2 = 0.00964660389$

La manera en la que encontramos E_1 y E_2 es localizando el punto de cruce ϵ_{12} y tomando el valor del punto superior en la curva como E_1 y el punto inferior en la curva como E_2 , justo como se muestra en la siguiente figura.

Para el caso del denominador tenemos los siguientes valores.

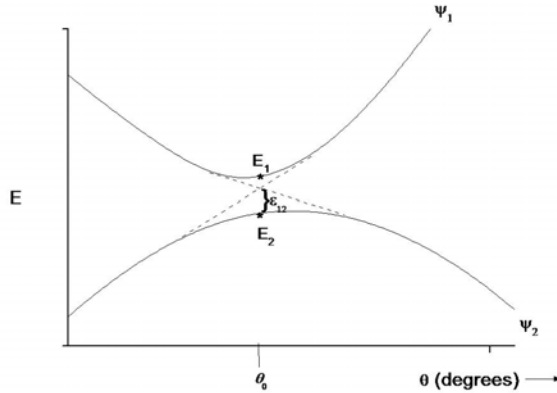
$$h = 9.537986677 \times 10^{-14}Kcal/mol$$

$$I = 9.942009641 \times 10^{-25}kg$$

$$E = 157.142857 - 87.8035714 = 69.3392856$$

donde $\omega = \sqrt{\frac{2E}{I}} = \sqrt{\frac{2(69.3392856)}{9.942009641 \times 10^{-25}}} = 1.181048111 \times 10^{13}$

$$h\omega = 1.126482115$$



E es la diferencia entre el valor de energía cuando $\theta = 0$ encontrado en la curva para el primer estado excitado y el mínimo en la curva de energía potencial del primer estado excitado en el cruce evitado.

$$s_1 = \frac{115.598214 - 61.5803571}{85.7408268 - 38.2721784} = 1.137969138$$

$$s_2 = \frac{67.2767857 - 105.580357}{89.3636786 - 38.2721784} = -0.701255009$$

por otro lado,

$$|s_1 - s_2| = 1.839224147$$

Para obtener s_1 y s_2 utilizamos la siguiente ecuación bien conocida $m = \frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1}$ para la pendiente de una recta donde $m = s_1$ ó s_2 , los valores de y_2, y_1, x_2, x_1 se encuentran en los valores de las líneas punteadas que marcan el cruce. Sustituyendo todos los valores,

$$\frac{4\pi^2 \epsilon_{12}^2}{h\omega} = \frac{0.380810352}{2.071853106} = 0.18380181$$

por lo tanto $P = e^{-0.18380181} = 0.832100701$ de donde la probabilidad de que haya cruce de la curva $2^1A'$ a la X^1A' es

$$\mathbf{P=0.832100701}$$

y la probabilidad de que salga por la misma curva $2^1A'$ es

$$\mathbf{P'=0.167899299}$$

La probabilidad de transición entre las superficies de potencial ($2^1A' \rightarrow X^1A'$) ha sido obtenida para la reacción: $\text{Hg } ^1P(5d^{10}6s^16p^1) + \text{GeH}_4 \rightarrow \text{Hg } ^1S(5d^{10}6s^2) + \text{GeH}_4$. A través del cruce evitado mostrado en la figura 3.1 se obtuvieron los productos H , HgGeH_3 , HgH y GeH_3 de la reacción. Esto sucede cuando el mercurio es fotoexcitado al primer estado excitado $\text{Hg } (^1P : 5d^{10}6s^16p^1)$, ésto permite que el átomo de mercurio se inserte en la molécula de gelano (GeH_4). Este efecto se observa en el mínimo de la curva $2^1A'$ formando el producto intermediario HHgGeH_3 , el cual al continuar su camino tiene una probabilidad de $P=0.83$ de cruzar hacia la curva X^1A' y una probabilidad de $P=0.17$ de continuar por la misma curva $2^1A'$. Cuando se continua en la dirección del estado X^1A' , se lleva a cabo el rompimiento del producto intermediario en el mínimo de la curva, consecuentemente existe formación de los productos ya mencionados anteriormente.

3.3.2 CÁLCULO DE LA PROBABILIDAD DE TRANSICIÓN DE LA REACCIÓN $\text{Hg} + \text{SiH}_4$

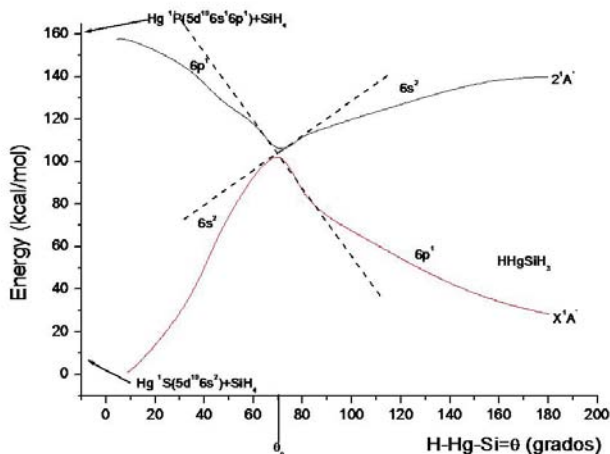


Figura 3.4: Cruzamiento de superficies de energía de la reacción $\text{Hg} + \text{SiH}_4$

A continuación se analizará el cruce evitado que se encontró para las superficies de potencial de la reacción $\text{Hg} + \text{SiH}_4$. Estas curvas fueron reportadas por Luna-García et. al. [35]. En la figura 3.4 se muestra el cruce evitado

que tiene lugar entre la curva de energía potencial $2^1A'$ (la cual proviene de la interacción $Hg\ ^1P(5d^{10}6s^16p^1) + SiH_4$) y la curva de energía potencial X^1A' (la que a su vez se origina de la interacción $Hg\ ^1S(5d^{10}6s^2) + SiH_4$). Estas curvas de potencial están dadas en función del ángulo de inserción H-Hg-Si. El cruce evitado se debe a que el segmento de la curva superior izquierda tiene un carácter $6p^1$ y aquel de la curva inferior derecha también tiene un carácter $6p^1$, mientras que el segmento de la curva inferior izquierda tiene un carácter $6s^2$ y aquel de la curva superior derecha también tiene un carácter $6s^2$.

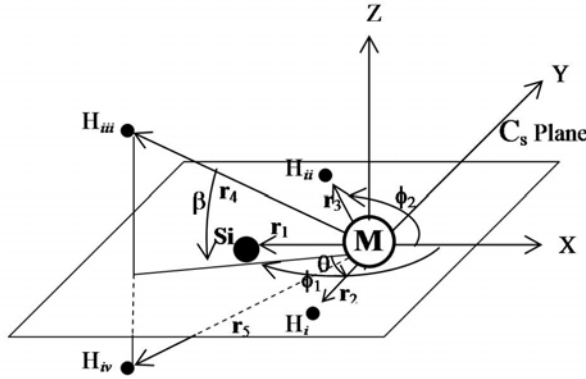


Figura 3.5: Arreglo con el metal (Hg) en el centro.

Las masas atómicas son: $Hg(3.33 \times 10^{-25} kg)$, $Si(4.66 \times 10^{-26} kg)$ y $H(1.67 \times 10^{-27} kg)$. Los valores para la nueva geometría son $\theta = 70$, $\varphi_1 = 168.16$, $\varphi_2 = 136.82$, $\beta = 22.54$, $d = 2.48$, $d_1 = 2.15$, $d_2 = 3.4$, $d_3 = 3.29$ del producto intermedio $HHgSiH_3$ cuyas coordenadas cartesianas de los vectores de posición son: $\mathbf{r}_1 = Hg - Ge = (-4.69, 0, 0)$, $\mathbf{r}_2 = Hg - H_i = (3.29, -3.82, 0)$, $\mathbf{r}_3 = Hg - H_{ii} = (-4.69, 4.39, 0)$, $\mathbf{r}_4 = Hg - H_{iii} = (-5.62, -1.18, 2.38)$, $\mathbf{r}_5 = Hg - H_{iv} = (-5.62, -1.18, -2.38)$ (ver la Fig. 3.5). Sus magnitudes son $r_1 = 4.69$, $r_2 = 5.04$, $r_3 = 6.42$, $r_4 = 6.22 = r_5$ en u.a. Por lo tanto el momento de inercia es $I = m_{Si}r_1^2 + m_H(r_2^2 + r_3^2 + r_4^2 + r_5^2) = 1.31 \times 10^{-24} kg(u.a)^2 = 3.56 \times 10^{-25} kg\text{\AA}^2$.

El cálculo de la probabilidad de transición de la curva $2^1A'$ a la curva X^1A' es el siguiente.

$$4\pi^2 = 39.4784176$$

$$E_1 = 104.640965$$

$$E_2 = 104.33196$$

y como

$$\epsilon_{12} = \frac{E_1 - E_2}{2} = \frac{104.640965 - 104.33196}{2} = 0.1545025$$

por lo que

$$\epsilon_{12}^2 = 0.023871022$$

Para el caso del denominador tenemos los siguientes valores.

$$h = 9.537986677 \times 10^{-14} \text{ Kcal/mol}$$

$$I = 3.563284391 \times 10^{-25} \text{ kg}$$

$$E = 157.789876 - 104.743967 = 53.045909$$

donde

$$\omega = \sqrt{\frac{2E}{I}} = \sqrt{\frac{2(53.045909)}{3.563284391 \times 10^{-25}}} = 1.725502938 \times 10^{13}$$

$$h\omega = 1.645782403$$

$$s_1 = \frac{162.218952 - 38.6168334}{33.06266 - 110.127877} = -1.603730829$$

$$s_2 = \frac{73.4314303 - 139.35256}{32.4296675 - 112.723785} = 0.820995756$$

por otro lado,

$$|s_1 - s_2| = 2.424726578$$

entonces

$$\frac{4\pi^2 \epsilon_{12}^2}{h\omega |s_1 - s_2|} = \frac{0.942390175}{3.990572334} = 0.236154139$$

por lo tanto

$$P = e^{-0.236154139}$$

de donde la probabilidad de que haya cruce de la curva $2^1A'$ a la X^1A' es

$$\mathbf{P=0.789658947}$$

y la probabilidad de que salga por la misma curva $2^1A'$ es

$$\mathbf{P'=0.210341053}$$

La probabilidad de transición de las superficies de potencial ($2^1A' \rightarrow X^1A'$) ha sido obtenida para la reacción: $\text{Hg } ^1P(5d^{10}6s^16p^1) + \text{SiH}_4 \rightarrow \text{Hg } ^1S(5d^{10}6s^2) + \text{SiH}_4$. A través del cruce evitado mostrado en la figura 3.4 se obtienen los productos H , HgSiH_3 , HgH y SiH_3 de la reacción. Esto sucede cuando el mercurio es fotoexcitado al primer estado excitado $\text{Hg } (^1P : 5d^{10}6s^16p^1)$, éste permite que el átomo de mercurio se inserte en la molécula de silano (SiH_4). Este efecto se observa en el mínimo de la curva $2^1A'$ formando el producto intermedio HHgSiH_3 , el cual al continuar su camino tiene una probabilidad de $P=0.78$ de cruzar hacia la curva X^1A' y una probabilidad de $P=0.21$ de continuar por la misma curva $2^1A'$. Cuando se continua hacia el estado X^1A' , se lleva a cabo la formación del producto en el mínimo de la curva.

3.3.3 CÁLCULO DE LA PROBABILIDAD DE TRANSICIÓN DE LA REACCIÓN $\text{Al} + \text{CH}_4$

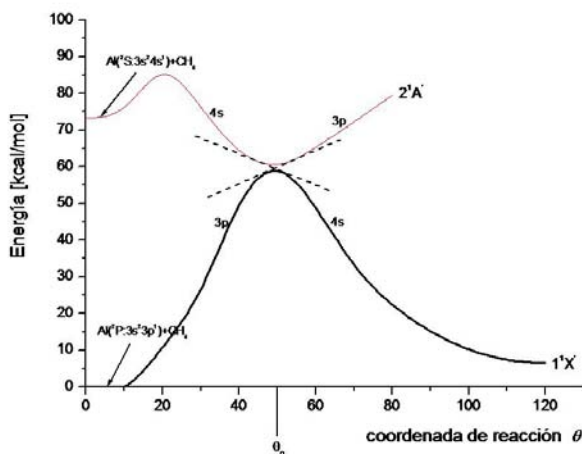


Figura 3.6: Cruzamiento de superficies de energía de la reacción $\text{Al} + \text{CH}_4$

Esta curva fue calculada para fines de esta tesis por medio de cálculos ab-initio HF-SCF para obtener las trayectorias de reacción por medio de la secuencia de programas PSHONDO-IJKL-GMCP-FOK-CIPSI, el lector puede referirse al capítulo 1 para mayor detalle del cálculo. En la figura

3.6 se muestra el cruce evitado que tiene lugar entre la curva de energía potencial $2^1A'$ (la cual proviene de la interacción $Al\ 2S(2s^24s^1) + CH_4$) y la curva de energía potencial $1^1X'$ (la que a su vez se origina de la interacción $Al\ 2P(3s^23p^1) + CH_4$). Estas curvas de potencial están dadas en función del ángulo de inserción $H - Al - C = \theta$. El cruce evitado se debe a que el segmento de la curva superior izquierda tiene un carácter $4s$ y aquel de la curva inferior derecha también tiene un carácter $4s$, mientras que el segmento de la curva inferior izquierda tiene un carácter $3p$ y aquel de la curva superior derecha también tiene un carácter $3p$.

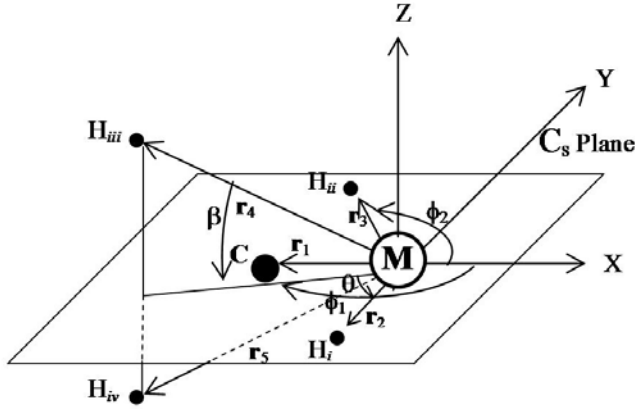


Figura 3.7: Arreglo con el metal (Al) en el centro

Las masas atómicas son: $Al(4.48 \times 10^{-26} kg)$, $C(1.99 \times 10^{-26} kg)$ y $H(1.67 \times 10^{-27} kg)$. Los valores para la nueva geometría son $\theta = 50$, $\varphi_1 = 166.49$, $\varphi_2 = 138.52$, $\beta = 18.82$, $d = 2.3$, $d_1 = 1.6$, $d_2 = 3.07$, $d_3 = 2.73$ del producto intermedio $HAlCH_3$ cuyas coordenadas cartesianas de los vectores de posición son: $\mathbf{r}_1 = Al - C = (-4.35, 0, 0)$, $\mathbf{r}_2 = Al - H_i = (2.40, -2.32, 0)$, $\mathbf{r}_3 = Al - H_{ii} = (-4.35, 3.84, 0)$, $\mathbf{r}_4 = Al - H_{iii} = (-4.75, -1.14, 1.67)$, $\mathbf{r}_5 = Al - H_{iv} = (-4.75, -1.14, -1.67)$ (ver la Fig. 3.7). Sus magnitudes son $r_1 = 4.35$, $r_2 = 3.34$, $r_3 = 5.8$, $r_4 = 5.16 = r_5$ en u.a. Por lo tanto el momento de inercia es $I = m_C r_1^2 + m_H (r_2^2 + r_3^2 + r_4^2 + r_5^2) = 5.41 \times 10^{-25} kg(u.a.)^2 = 2.82 \times 10^{-25} kg \text{Å}^2$.

El cálculo de la probabilidad de transición de la curva $2^1A'$ a la curva $1^1X'$ es el siguiente.

$$4\pi^2 = 39.4784176$$

$$E_1 = 59.6722271$$

$$E_2 = 59.5551653$$

y como

$$\epsilon_{12} = \frac{E_1 - E_2}{2} = \frac{59.6722271 - 59.5551653}{2} = 0.0585309$$

por lo que $\epsilon_{12}^2 = 3.4259 \times 10^{-3}$

Para el caso del denominador tenemos los siguientes valores.

$$h = 9.537986677 \times 10^{-14} \text{Kcal/mol}$$

$$I = 2.823473931 \times 10^{-25} \text{kg}$$

$$E = 73.4 - 59.67 = 13.73$$

donde

$$\omega = \sqrt{\frac{2E}{I}} = \sqrt{\frac{2(13.73)}{2.823473931 \times 10^{-25}}} = 9.861849608 \times 10^{12}$$

$$h\omega = 0.940621901$$

$$s_1 = \frac{67.4078408 - 54.2129901}{31.0099481 - 62.2166955} = -0.422820441$$

$$s_2 = \frac{66.676419 - 52.6623757}{65.0843426 - 33.5683391} = 0.444664352$$

por otro lado,

$$|s_1 - s_2| = 0.867484793$$

entonces

$$\frac{4\pi^2 \epsilon_{12}^2}{h\omega |s_1 - s_2|} = \frac{0.13524911}{0.815975195} = 0.165751496$$

por lo tanto

$$P = e^{-0.165751496}$$

de donde la probabilidad de que haya cruce de la curva $2^1A'$ a la $1^1X'$ es

$$\mathbf{P=0.887143}$$

y la probabilidad de que salga por la misma curva $2^1A'$ es $P'=0.112857$. La probabilidad de transición de las superficies de potencial ($2^1A' \rightarrow 1^1X'$) ha sido obtenida para la reacción: $Al\ 2S(3s^24s^1) + CH_4 \rightarrow Al\ 2P(3s^23p^1) + CH_4$. A través del cruce evitado mostrado en la figura 3.6 se espera obtener los productos H , $AlCH_3$, AlH y CH_3 de la reacción. Esto sucede cuando el aluminio es fotoexcitado al *segundo* estado excitado $Al\ 2D(3s^2(1S)3d^1)$, esto permite que el átomo de aluminio se inserte en la molécula de metano (CH_4). Este efecto se observa en el mínimo de la curva $2^1A'$ formando el producto intermediario $HAlCH_3$, el cual al continuar su camino tiene una probabilidad de $P=0.89$ de cruzar hacia la curva $1^1X'$ y una probabilidad de $P=0.11$ de continuar por la misma curva $2^1A'$. Cuando se continua via el estado $1^1X'$, se lleva a cabo la formación de productos en el mínimo de la curva.

3.4 CONCLUSIONES

Hemos reportado las probabilidades que llevan a la formación de los productos en las reacciones $Hg + GeH_4$, $Hg + SiH_4$ y $Al + CH_4$ via una versión modificada de la teoría Landau-Zener de cruces evitados para transiciones no-adiabáticas.

Las probabilidades de transición de una curva de potencial a otra fueron obtenidas para los estados más bajos del mercurio-germano, mercurio-silano y aluminio-metano, esto usando la teoría Landau-Zener extendida a una coordenada de reacción angular. En los casos mercurio-germano y mercurio-silano solo hay un cruce evitado y sus probabilidades de transición son $P=0.832100701$ y $P=0.789658947$ respectivamente. En el caso de aluminio-metano la probabilidad de transición en el cruce evitado entre las superficies $2^1A' \rightarrow 1^1X'$ es $P=0.887143$. Estos resultados son predicciones, y aun no se han encontrado mediciones experimentales.

Dos eigenestados de un sistema se aproximan cercanamente cuando se varía adiabáticamente el parámetro de reacción, después se repelen mutuamente, mientras intercambian las características de sus eigenfunciones correspondientes. Si este parámetro se varía con una velocidad finita, el sistema pasa de un estado a otro sin pasar a través de un cambio de carácter.

Una metodología geométrica y gráfica es propuesta y aplicada para lograr predicciones de las interacciones mercurio-germano, mercurio-silano y aluminio-metano. Esta metodología está basada en cálculos ab-initio y la teoría Landau-Zener.

El átomo de Hg en su estado base $^1S(ns^2)$ no es capaz de activar espontáneamente a las moléculas SiH_4 y GeH_4 y necesita ser fotoexcitado a su primer estado excitado $^1P(ns^1np^1)$, el cual resultó ser el responsable de la activación de los enlaces Ge-H y Si-H y de los procesos de relajación relacionados en la formación de los productos intermedarios $HHgGeH_3$ y $HHgSiH_3$. En ambas reacciones la formación del producto intermedio toma lugar a través de dos cruces evitados entre las superficies de potencial. Las probabilidades de transición moleculares electrónicas calculadas en estos casos dan certidumbre de que los productos intermedarios pueden disociarse sin barrera de activación hacia los productos $HgH + SiH_3$ ó $H + HgSiH_3$ para la reacción con silano o $HgH + GeH_3$ ó $H + HgGeH_3$ para la reacción con germano.

Este trabajo indica que el átomo de Hg en su primer estado excitado en presencia de moléculas de silano o germano en fase gaseosa conduce a la formación de radicales SiH_3 , GeH_3 , de átomos de H, de moléculas de HgH, así como de moléculas de silícido de mercurio y de germano. Por otra parte si se llevan a cabo experimentos de la activación de SiH_4 o GeH_4 por átomos de Hg fotoexcitados en matrices a muy baja temperatura, es posible predecir la formación de los productos $HHgGeH_3$ y $HHgSiH_3$.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] P.W. Atkins and R.S. Friedman, *Molecular Quantum Mechanics*, Third Edition, Oxford University Press, (1997).
- [2] J.A. Pople, J.S. Binkley and R. Seeger, *Int.J. Quant. Chem.*, Symp 1, 10, (1976).
- [3] H. Luna-García, A. Ramírez-Solís, S. Castillo, *J. Chem. Physics*, 114, 2647 (2001).
- [4] H. Luna-García and S. Castillo, A. Ramírez-Solís, *J. Chem. Phys.*, 110, 11315, (1999).
- [5] J.P. Daudey, *PSHF, a HF- SCF RECP Program based on the original HONDO-76*, Q CPE program No. 338 by M. Dupuis, J. Rys y H.F. King, (1977).
- [6] R. Carbó, M. Péliasser, J.P. Daudey y J. Rubio, *GMCP Program based on the Elementary Jacobi Rotation algorithm*, (1993).
- [7] B.H. Huron, J.P. Malrieu y P. Rancurel, *J. Chem. Phys.*, 58, 5745, (1973). CI PSI code written by J.P. Daudey, M. Péliasser, J.P. Malrieu, S. Evangelisti, F. Spiegelmann y D. Maynau.
- [8] J. Von Neumann and E.P. Winger, *Z. Physik*, 30, 467 (1929).
- [9] F. Hund, *Z. Physik*, 40, 742 (1927).
- [10] Rosenkewitsch, *Phys Z*, USSR, vol. 1, 426 (1932).
- [11] Zener, *Proc. R. Soc. London Ser. A* 137, 696 (1932).
- [12] K. Balasubramanian and J.Z. Wang, *J. Chem. Phys.*, 91, 7761 (1989).

- [13] E. Poulain, J. García-Prieto, M.E. Ruíz and O. Novaro, *Internat. J. Quantum Chem.*, 29, 1181, (1986)
- [14] M.R.E. Blomberg and P.E.M. Siegbahn, *J. Chem. Phys.*, 90, 1942 (1986)
- [15] C. Jarque, O. Novaro, M.E. Ruíz and J. García-Prieto, *J. Amer. Chem. Soc.*, 108, 3507 (1986)
- [16] G.A. Ozin, S.A. Mitchell and J. García-Prieto, *J. Phys. Chem.*, 86, 705 (1982)
- [17] G.A. Ozin, S.A. Mitchell and J. García-Prieto, *J. Phys. Chem.*, 86, 473 (1982)
- [18] M.E. Ruíz, J. García-Prieto and O. Novaro, *J. Phys. Chem.*, 80, 1592 (1984)
- [19] J. García-Prieto, M.E. Ruíz, E. Poulain, G.A. Ozin and O. Novaro, *J. Phys. Chem.*, 81, 5920 (1984)
- [20] M.E. Ruíz, J. García-Prieto, E. Poulain, G.A. Ozin, R.A. Poirier, S.M. Mattar, I.G. Csizmadia, C. Gracie and O. Novaro, *J. Phys. Chem.*, 90, 279 (1986)
- [21] G.A. Ozin, D.F. McIntosh, S.A. Mitchell and J. García-Prieto, *J. Amer. Chem. Soc.*, 103, 1574 (1981)
- [22] J. García-Prieto, M.E. Ruíz and O. Novaro, *J. Amer. Chem. Soc.*, 107, 5636 (1985)
- [23] S. Castillo, E. Poulain and O. Novaro, *Internat. J. Quantum Chem.*, 25, 577 (1991)
- [24] R.A. Poirier, G.A. Ozin, D.F. McIntosh, I.G. Csizmandia and R. Daudel, *Chem. Phys. Lett.*, 101, 201 (1983)
- [25] S.A. Mitchell, J. Farrell, G.A. Kennedy and G.A. Ozin, *J. Amer. Chem. Soc.*, 102, 7702 (1980)
- [26] A. Ramírez-Solís, J.P. Daudey, O. Novaro and M.E. Ruíz, *Zeits. Phys.*, D15, 71 (1990)
- [27] V.A. Bracken, P. Gurtler and J.G. McCaffrey, *J. Chem. Phys.*, 107, 5290 (1997)

- [28] F.Colmenares, J.G. McCaffrey and O. Novaro, *J. Chem. Phys.*, 114, 9911 (2002)
- [29] J.M. Martínez-Magadán, A. Ramírez-Solís and O. Novaro, *Internat. J. Quantum Chem.*, 26, 781 (1992)
- [30] G.A. Ozin and J. García-Prieto, *J. Amer. Chem. Soc.*, 108, 3909 (1986)
- [31] H. Luna-García, A. Ramírez-Solís, S. Castillo, *J. Chem. Physics*, 114, 2647 (2001)
- [32] J.H. Pacheco-Sánchez, S. Castillo, H. Luna-García, O. Novaro, *J. Chem. Phys.*, 126, 106103 (2007)
- [33] J.H. Pacheco-Sánchez, S. Castillo, H. Luna-García, O. Novaro, *Internat. J. Quantum Chem.*, 107, 3053 (2007)
- [34] J.H. Pacheco-Sánchez, O. Novaro, *Internat. J. Quantum Chem.*, 108, 1646 (2008)
- [35] H. Luna-García and S. Castillo, A. Ramírez-Solís, *J. Chem. Phys.*, 110, 11315 (1999)
- [36] A.H. Mahan, L.M. Gedvilas and J.D. Webb, *J. Appl. Phys.*, 87, 1650 (2000)
- [37] J. Robertson, *J. Appl. Phys.*, 87, 2608 (2000)
- [38] K. Nakajima, K. Miyazaki, H. Koina and K. Sato, *J. Appl. Phys.*, 84, 606 (1998)
- [39] S. Ramalingam, P. Mahalingam, E.S. Aydil and D. Maroudas, *J. Appl. Phys.*, 86, 5497 (1999)
- [40] A.V. Potapov, L.K. Orloy and S.V. Ivin, *Thin Solid Films*, 336, 191 (1998)
- [41] W.E. Billups, M.M. Konarski, R.H. Hauge and J.L. Margrave, *J. Amer. Chem. Soc.*, 102, 7394 (1980)
- [42] G.A. Ozin, J.G. McCaffrey and D.F. McIntosh, *Pure Appl. Chem.*, 56, 111 (1984)
- [43] J.M. Parnis, S.A. Mitchell, J. García-Prieto and G.A. Ozin, *J. Am. Chem. Soc.*, 107, 8469 (1985)

- [44] G.A. Ozin, J.G. McCaffrey and J.M. Parnis Angnew, *Chem. Int. Ed. Engl.*, 25, 1072 (1986)
- [45] J.M. Parnis and G.A. Ozin, *J. Phys. Chem.*, 93, 1204 (1989).
- [46] J.M. Parnis and G.A. Ozin, *J. Phys. Chem.*, 93, 1215 (1989).
- [47] J.M. Parnis and G.A. Ozin, *J. Phys. Chem.*, 93, 1220 (1989).
- [48] J.M. Parnis and G.A. Ozin, *J. Phys. Chem.*, 93, 4023 (1989).
- [49] R.D. Laflleur, J.M. Parnis, *J. Phys. Chem.*, 93, 2429 (1992).
- [50] Z.L. Xiao, R.H. Hauge and J.L. Margrave, *Inorg. Chem.*, 32, 642 (1993)
- [51] L.B. Knight Jr., J.J. Banisaukas III, R. Babb, E.R. Davison, *J. Chem. Phys.*, 105, 6607 (1996)
- [52] H.J. Himmel, A.J. Downs, T.M. Greene,, *J. Chem. Soc. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 2243, (1999)
- [53] H.J. Himmel, A.J. Downs, T.M. Greene, L. Andrews, *Organometallics*, 19, 1060 (2000)
- [54] R. Robertson, D. Hills, H. Chatham and A. Gallegher, *Appl. Phys. Lett.*, 43, 544 (1983)
- [55] J. Perrin, O. Leroy, M.C. Bordage, *Contrib. Plasma Phys.*, 36, 3 (1996)
- [56] F.C. Marques, P. Wickboldt, D. Pang, J.H. Chen and W. Paul, *J. Appl. Phys.*, 84, 3118 (1998)
- [57] S. Veprek, F. Glatz and R. Knonwitschny, *J. Non-Cryst. Solids*, 137 & 138, 779 (1991)
- [58] J. Zimmer, H. Stiebig and H. Wagner, *J. Appl. Phys.*, 84, 611 (1998)
- [59] H. Kawasaki, J. Kida, K. Sakamoto, T. Fukuzawa, M. Shiratani and Y. Watanabe, *J. Appl. Phys.*, 84, 3386 (1998)
- [60] P.R. Poulsen, M. Wang, J.Xu, W. Li, K. Chen, G. Wang and D. Feng, *J. Appl. Phys.*, 84, 3386 (1998)
- [61] J.H. Pacheco, A. Bravo, O. Novaro, *Revista Mexicana de Física*, 52, 394, (2006)