



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

ESTUDIO TEÓRICO DE LAS REACCIONES $M^+ + H_2O$

(M= Sr, Ba, La y Hf)

T E S I S

PARA OBTENER EL TÍTULO DE

Q U Í M I C A

P R E S E N T A

GUADALUPE CASTRO GONZÁLEZ



MÉXICO, D.F.

AÑO 2012



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: JORGE RAFAEL MARTÍNEZ PENICHE

VOCAL: FERNANDO COLMENARES LANDÍN

SECRETARIO: CARLOS AMADOR BEDOLLA

1er. SUPLENTE: ANA MARÍA MARTÍNEZ VÁZQUEZ

2° SUPLENTE: JORGE MARTÍN DEL CAMPO RAMÍREZ

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

Departamento de Física y Química teórica

Facultad de Química

Universidad Nacional Autónoma de México.

ASESOR DEL TEMA: DR. FERNANDO COLMENARES LANDÍN

SUSTENTANTE: GUADALUPE CASTRO GONZÁLEZ

AGRADECIMIENTOS.

A la Facultad de Química que me otorgó los conocimientos necesarios para mi desarrollo profesional y humano.

Se agradece a DGAPA-UNAM el apoyo otorgado como beca de licenciatura mediante el proyecto PAPIIT IN114512-2

Agradezco al Dr. Fernando Colmenares Landín por su excelente labor como mi asesor en la elaboración de mi tesis. Además de haberme brindado su apoyo y guía a lo largo de toda mi formación, la cual ha sido de vital importancia en mi vida.

Agradezco a la M. en C. Ana Elizabeth Torres por su aportación y guía en este trabajo.

Los resultados de este trabajo se presentaron en el congreso:

- 44° Congreso Mexicano de Química y 28° Congreso Nacional de Educación Química, Puebla, 26 al 30 de septiembre del 2009.

y en el artículo:

- G. Castro, A.E. Torres, F. Colmenares, *Theoretical study of the reactions $M^+ + H_2O$ (M= Sr, Ba, La, Hf)*, Chemical Physics Letters, 504 (2011) 113-117.

Dedicatoria

Ciertamente este momento se veía tan lejano, y ahora que cierro un ciclo de mi vida quiero dedicar este trabajo (y el que desarrollo día a día) a mi pequeño hijo Adrián Mendoza Castro, mi motivo para ser mejor, y al cual amo profundamente.

También lo dedico a mi madre Guadalupe González y mis hermanos Benjamín y Nancy que me han brindado su apoyo, comprensión y amor.

De una manera especial lo dedico al Dr. Fernando Colmenares que ha sido mi tutor, maestro, asesor y amigo. Y me ha enseñado tanto de cuestiones académicas como de la vida.

Este trabajo es un pequeño granito de arena en ese inmenso mar que es la Química.

CONTENIDO

RESUMEN-----	1
Capítulo 1 INTRODUCCIÓN-----	2
1.1 Justificación-----	2
1.2 Objetivos-----	4
Capítulo 2. QUÍMICA CUÁNTICA -----	5
2.1 Principios generales-----	5
2.2 La ecuación de Schrödinger-----	7
2.3 Orbitales moleculares-----	13
2.4 Principio variacional-----	14
2.5 Método de Hartree-Fock-----	17
2.5.1 Ecuaciones de Hartree-----	18
2.5.2 Ecuaciones de de Hartree-Fock-----	19
2.6 Energía de correlación-----	22
2.7 Teoría de perturbaciones-----	23
2.8 Método multiconfiguracionales SCF-----	29
Capitulo 3. METODOLOGÍA-----	30
3.1 Cálculo de las curvas de energía potencial MCSCF-MRMP2 --	30
3.2 Bases utilizadas-----	32
Capítulo 4. ANTECEDENTES-----	33
4.1 Estudios teóricos y experimentales sobre las reacciones de	
$M^+ + H_2O$ (M= Sr, Ba, La y Hf) -----	33

Capítulo 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN-----	37
5.1 Consideraciones generales -----	37
5.2 Análisis de las reacciones $M^+ + H_2O$ ($M = Sr, Ba$) -----	38
5.3 Análisis de las reacciones $M^+ + H_2O$ ($M = La$ y Hf) -----	47
5.3.1 Análisis del canal triplete para la interacción	
$La^+ + H_2O$ -----	50
5.3.2 Análisis del canal singlete para la interacción	
$La^+ + H_2O$ -----	50
5.3.3 Análisis del acoplamiento de los estados triplete y	
singlete en la interacción $La^+ + H_2O$ -----	54
5.3.4 Análisis de la interacción de $Hf^+ + H_2O$ -----	57
Capítulo 6. CONCLUSIONES-----	61
BIBLIOGRAFÍA-----	63

RESUMEN

Se realizó un estudio químico cuántico de las reacciones de la molécula de H₂O con los iones atómicos Sr⁺, Ba⁺, La⁺ y Hf⁺, con la finalidad de apoyar las investigaciones experimentales realizadas para estas interacciones mediante espectrometría de masas.¹

Para cada reacción se calcularon los perfiles de reacción a nivel MCSCF-MRMP2 correspondientes a los estados electrónicos de menor energía que se correlacionan con el estado basal y el primer estado excitado de los reactivos.

Para las interacciones de la molécula de agua con los iones Sr⁺ y Ba⁺, se encontró un canal que emerge del estado basal de los reactivos que conduce a la formación del producto de adición electrostática (M⁺H₂O). Asimismo, para cada una de estas interacciones se detectaron trayectorias que unen a la especie electrostática con los productos MOH⁺ + H detectados experimentalmente.

Para las reacciones de La⁺ y Hf⁺, se encontraron canales favorables para la inserción del ion atómico en el enlace O-H de la molécula de agua para formar la especie OH-M-H⁺. No obstante, para cada una de estas interacciones se encontró un canal energéticamente viable que conecta a la estructura de inserción con los productos de eliminación de hidrogeno MO⁺ + H₂ detectados mediante espectrometría de masas.

Capítulo 1. INTRODUCCIÓN

1.1 Justificación

El estudio de la interacción de la molécula de agua con iones atómicos de elementos representativos y de transición ha sido objeto de diferentes investigaciones teóricas y experimentales¹⁻¹⁴. Además de la relevancia que pueden tener en diferentes procesos químicos y biológicos, estas interacciones constituyen modelos simples que permiten analizar teóricamente algunos de los factores electrónicos que pueden ser relevantes en la competencia entre las trayectorias de reacción asociadas a los diferentes productos detectados mediante espectrometría de masas para las mismas⁸⁻¹⁴.

En particular, Cheng et al. publicaron resultados obtenidos mediante espectrometría de masas para la reacción de la molécula de D₂O con 46 diferentes cationes atómicos (de elementos representativos y de transición).¹ De acuerdo con este estudio, la mayoría de los iones que reaccionan con D₂O siguen alguno de los siguientes procesos:

- La adición del ion metálico a la molécula de agua para generar la especie $M^+(D_2O)$.
- La transferencia del fragmento O-D, que conduce a la formación de MOD^+ .
- La eliminación de D₂, obteniendo como producto MO^+ .

No obstante, para algunas reacciones se detecta más de un producto. En particular, la distribución de productos determinados para Ba^+ , Sr^+ y La^+ contiene diferentes porcentajes del producto MOD^+ (100%, 50% y 20%, respectivamente). Para la reacción con Sr^+ se detecta también el producto de adición $\text{Sr}^+\text{D}_2\text{O}$, mientras que en el caso correspondiente a lantano se detectan, además del producto del LaOD^+ , las especies de eliminación $\text{LaO}^+ + \text{D}_2$.

Cabe mencionar que los iones de Sr^+ y Ba^+ se encuentran en el mismo grupo dentro de la tabla periódica, por lo que resulta interesante analizar teóricamente los factores que conducen a las diferentes distribuciones de productos detectadas experimentalmente para las reacciones de estos iones con la molécula de agua deuterada. Por otra parte, La^+ es el único ion de transición para el que se detecta el producto del tipo MOD^+ cuando reacciona con D_2O . Se consideró importante estudiar la reacción $\text{Hf}^+ + \text{D}_2\text{O}$ debido a que se han publicado dos distribuciones de productos diferentes para esta reacción^{1,2}. Debido a las razones expuestas anteriormente, se consideró que el estudio de los perfiles de reacción de estos sistemas podría apoyar las investigaciones experimentales realizadas sobre las mismas.

1.2 Objetivos

En este trabajo, se investigó la interacción de la molécula de H₂O con los iones atómicos Sr⁺, Ba⁺, La⁺ y Hf⁺ a través cálculos MCSCF-MRMP2, con el objetivo de analizar la competencia entre los canales que conducen a los diversos productos detectados experimentalmente para estas reacciones.¹ Se incluye en este estudio la interacción de la molécula de H₂O con Hf⁺ con la finalidad de tratar de explicar las distribuciones de productos diferentes que han sido publicadas para esta reacción.^{1,2}

Capítulo 2. QUÍMICA CUÁNTICA.

2.1 Principios generales^{15, 16}

A principios del siglo XX se encontró que la *mecánica clásica* no describe correctamente el comportamiento de partículas microscópicas como los electrones, los núcleos de los átomos y moléculas. El comportamiento de estas partículas se explica por medio de la *mecánica cuántica*.

La aplicación de los principios de la mecánica cuántica a sistemas de interés químico constituye a la *Química Cuántica*. Esta última tiene como uno de sus objetivos fundamentales explicar y predecir la estructura molecular y la reactividad química.

El origen y desarrollo de la Mecánica Cuántica está vinculado al comportamiento dual onda-partícula que exhiben los electrones. Fue en 1923 cuando Louis de Broglie sugirió que un electrón de masa m y velocidad v tendría asociados una longitud de onda λ y un momento lineal p relacionados por la ecuación:

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{h}{p} \quad (1)$$

Una de las consecuencias de este comportamiento dual es el principio de incertidumbre de Heisenberg, el cual establece que es

imposible conocer simultáneamente al momento (P) y la posición (X) de una partícula con exactitud¹⁷. Este principio se puede expresar matemáticamente de la siguiente forma:

$$\Delta X \Delta P \geq \frac{\hbar}{2} \quad (2)$$

2.2 La ecuación de Schrödinger¹⁷

El primer postulado de la mecánica cuántica establece que cualquier sistema microscópico de n partículas está descrito por una función de onda Ψ que depende de las coordenadas de las n partículas y del tiempo, la cual contiene toda la información que es posible conocer del sistema. Esta función debe ser monovaluada, continua y cuadráticamente integrable y se obtiene al resolver la ecuación de Schrödinger para dicho sistema. Para una partícula que se mueve en una dimensión esta ecuación se expresa como:

$$\frac{-\hbar}{i} \frac{\partial \Psi(x,t)}{\partial t} = \frac{-\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(x,t)}{\partial x^2} + V(x,t)\Psi(x,t) \quad (3)$$

En muchos sistemas de interés físico y químico el potencial V no depende del tiempo, lo que permite escribir la ecuación 3 como:

$$\frac{-\hbar}{2m} \frac{d^2 \Psi(x)}{dx^2} + V(x)\Psi(x) = E\Psi(x) \quad (4)$$

Que se conoce como ecuación de Schrödinger independiente del tiempo. En términos de operadores, esta ecuación se puede escribir como:

$$\hat{H}(x)\Psi(x) = E\Psi(x) \quad (5)$$

Donde el operador Hamiltoniano (\hat{H}) contiene los operadores de la energía cinética \hat{T} y la energía potencial \hat{V} :

$$\hat{H}(x) = \hat{T}(x) + \hat{V}(x) \quad (6)$$

Es importante resaltar la importancia del segundo postulado de la mecánica cuántica que establece que a todo observable físico le corresponde un operador. La ecuación (5) es un problema de valores propios, ya que los valores de la energía E son valores propios del operador Hamiltoniano y las funciones de onda $\Psi(x)$ que la satisfacen son funciones propias de este operador.

La función de onda $\Psi(x)$ no posee un significado físico directo. Sin embargo, el postulado de Born establece que el cuadrado de la función de onda $|\Psi|^2$ representa la función de densidad de probabilidad de encontrar al electrón en cierta región del espacio. Dado que $|\Psi(x)|^2$ no depende del tiempo cuando el potencial V no depende del tiempo, los estados definidos por $\Psi(x)$ se denominan estados estacionarios. La interpretación anterior implica la condición de normalización, que se expresa como:

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\Psi(x)|^2 dx = 1 \quad (7)$$

Las funciones que se obtienen al resolver la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo no contienen información sobre el espín. Así, el espín del electrón debe ser considerado en los diferentes estados que describen el sistema como una hipótesis adicional. En la teoría cuántica relativista desarrollada por Pauli, se establece la existencia de dos tipos de partículas que se comportan de la siguiente forma:

- Fermiones. Son partículas con espín semientero, por ejemplo el electrón. Estos se describen por funciones de onda antisimétricas al intercambio de coordenadas.
- Bosones. Son partículas con espín entero, por ejemplo los fotones. Estos se describen por funciones de onda simétricas ante el intercambio de coordenadas.

Para que la función de probabilidad $\Psi(x)^2$ sea invariante ante el intercambio de coordenadas espaciales y de espín de un par electrónico, $\Psi(x)$ debe ser simétrica o antisimétrica ante el intercambio de las coordenadas de los dos electrones. Esta propiedad se cumple si:

$$\hat{P}\Psi = \pm\Psi \quad (8)$$

En donde \hat{P} es el operador de intercambio de coordenadas.

Una función de onda antisimétrica se puede expresar como un *determinante de Slater*, el cual tiene la siguiente forma:

$$\Psi = (n!)^{-\frac{1}{2}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1)\alpha(1) & \varphi_2(1)\beta(1) & \dots \varphi_n(1)\alpha(1) \\ \varphi_1(2)\alpha(2) & \varphi_2(2)\beta(2) & \dots \varphi_n(2)\alpha(2) \\ \dots \varphi_1(n)\alpha(n) & \varphi_2(n)\beta(n) & \dots \varphi_n(n)\alpha(n) \end{vmatrix} \quad (9)$$

Debido a los términos de repulsión interelectrónica del Hamiltoniano, la ecuación de Schrödinger para átomos polielectrónicos y para moléculas no se puede resolver de manera exacta. Para estos sistemas se utilizan diversas aproximaciones¹⁸.

Para resolver la ecuación de Schrödinger para una molécula diatómica, el operador hamiltoniano es:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha} \frac{1}{m_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_{\alpha} \sum_{\beta > \alpha} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{r_{\alpha\beta}} - \sum_{\alpha} \sum_i \frac{Z_{\alpha} e^2}{r_{i\alpha}} + \sum_i \sum_{i > j} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (10)$$

Donde α y β denotan los núcleos, e i y j representa los electrones. El primer término de la ecuación anterior es el operador de la energía cinética de los núcleos, el segundo término es el operador de energía cinética de los electrones, el tercer término es la energía potencial de las repulsiones entre los núcleos, el cuarto término es la energía potencial de las atracciones entre los electrones y los núcleos, el último término es la energía potencial asociada a la interacción entre los electrones.

Para resolver la ecuación de Schrödinger de un sistema molecular frecuentemente se utiliza la aproximación de Born-Oppenheimer, la cual supone:

- Los núcleos y los electrones son masas puntuales.
- Se desprecian las interacciones relativistas.
- Dado que los electrones se mueven mucho más rápido que los núcleos, se puede considerar que los núcleos se encuentran fijos y los electrones se mueven alrededor de ellos.

En el caso de átomos polielectrónicos el hamiltoniano para la parte electrónica se expresa de la siguiente manera:

$$\hat{H}_{el}(1,2,3,\dots,n) = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^n \frac{kZe^2}{r_i} + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \frac{ke^2}{r_{ij}} \quad (11)$$

En particular, para el átomo de helio toma la forma

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \frac{1}{2} \nabla_2^2 - \frac{k2e^2}{r_1} - \frac{k2e^2}{r_2} + \frac{ke^2}{r_{12}} = \hat{h}_1 + \hat{h}_2 + \frac{ke^2}{r_{12}} \quad (11a)$$

El hamiltoniano de este sistema se puede expresar en función de la suma de los hamiltonianos hidrogenoides y el término asociado a la interacción entre los electrones. El último término de la ecuación anterior complica la solución de la ecuación de Schrödinger. Una primera aproximación consiste en no considerar este término, lo que conduce a la aproximación de electrones independientes, la cual permite obtener soluciones de partida para la ecuación de onda que pueden ser mejoradas mediante tratamientos más sofisticados. Dentro de esta aproximación el operador hamiltoniano para el átomo de helio se expresa como:

$$\hat{H}^{approx} = \hat{h}_1 + \hat{h}_2 \quad (13)$$

Las funciones propias de este hamiltoniano aproximado pueden expresarse como el producto de dos funciones monoeléctricas:

$$\Psi^{approx} = \Psi_1(x_1)\Psi_2(x_2) \quad (13)$$

Donde $\Psi_n(x_n)$ son soluciones a la ecuación de Schrödinger para el átomo de hidrogeno, estas suelen denominarse orbitales atómicos por que describen a un electrón en un átomo polielectrónico. Por lo tanto la energía aproximada se puede expresar como:

$$E^{approx} = E_1 + E_2 \quad (14)$$

Esta aproximación puede utilizarse para cualquier átomo polielectrónico.

2.3 Orbitales moleculares¹⁹.

En la teoría de orbitales moleculares la función de onda para una molécula consiste en un producto antisimetrizado de orbitales.

$$\Psi = A\Psi \quad (15)$$

Donde

$$\Psi = \phi_1\phi_2 \dots \phi_n \quad (16)$$

En este producto cada ϕ_i representa un espín-orbital y A es el operador que asocia un determinante de Slater a este producto de espín orbitales.

La parte espacial de cada uno de los orbitales moleculares se puede expresar como una combinación lineal de orbitales atómicos.

Para la parte espacial;

$$\phi_1 = \sum_p c_{1p}x_p \quad (17)$$

Donde x_p son orbitales atómicos. El conjunto de orbitales atómicos $\{x_p\}$ es llamado conjunto base. Por lo tanto, se deben determinar los coeficientes de la combinación lineal de orbitales atómicos y así obtener la función de onda.

2.4 Principio variacional¹⁷

El principio variacional establece que dado un sistema cuyo operador Hamiltoniano \hat{H} es independiente del tiempo, y cuyo valor propio de la energía más bajo es E_0 , si Ψ es una función dependiente de las coordenadas del sistema, que posea un buen comportamiento y que satisfice las condiciones límite del problema, entonces:

$$\int \frac{\Psi^* \hat{H} \Psi d\tau}{\Psi^* \Psi} \geq E_0 \quad (18)$$

Este principio nos permite obtener una aproximación a la energía del estado fundamental del sistema. La función Ψ se denomina *función variacional de prueba* y la integral correspondiente a la ecuación (18) se denomina integral variacional. Para obtener una aproximación a la energía del estado fundamental E_0 , utilizamos diferentes funciones variacionales de prueba, buscando la que proporcione el valor más bajo de la integral variacional. Mientras el valor de la integral variacional sea menor, mejor será la aproximación. Por lo tanto al aplicar la integral variacional a la función de onda exacta se obtendrá la energía E_0 .

En la práctica, se introducen varios parámetros en la función de prueba Ψ y se varían estos parámetros de tal forma que minimicen la integral variacional.

Para el estudio de diversos sistemas químicos se utiliza el método de variaciones lineales, en el cual se escoge la función de prueba Ψ a partir de un conjunto de funciones reales fijas $\{\phi_i\}_N$, y de establecer combinaciones lineales de estas n funciones linealmente independientes x_1, x_2, \dots, x_n :

$$\phi = c_1x_1 + c_2x_2 + \dots + c_nx_n = \sum_{j=1}^n c_jx_j \quad (19)$$

Donde ϕ es la función variacional de prueba, y los coeficientes c_j son los parámetros variacionales y el conjunto x_n son las funciones bases; los coeficientes c_j se determinan minimizando la integral variacional.

Para funciones variacionales lineales se tiene que:

$$\int \phi^* \phi d\tau = \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n c_j c_k \int x_j^* x_k d\tau \quad (20)$$

Definiendo la integral de solapamiento o traslape S_{jk} como

$$S_{jk} = \int x_j^* x_k d\tau \quad (21)$$

El numerador de la ecuación de (18) para funciones variacionales lineales se expresa como:

$$\int \phi^* \hat{H} \phi d\tau = \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n c_j c_k \int x_j^* \hat{H} x_k d\tau \quad (22)$$

Abreviando

$$H_{ij} = \int x_j^* \hat{H} x_k d\tau \quad (23)$$

Debido a que el operador Hamiltoniano \hat{H} es hermitico y real, al igual que las funciones x_i son reales, por lo tanto se cumple que:

$$H_{ji} = H_{ij}^* = H_{ij} \quad (24)$$

Por lo tanto la integral variacional W se expresa como:

$$W = \int \frac{\phi^* \hat{H} \phi d\tau}{\phi^* \phi d\tau} \quad (25)$$

Para minimizar W se requiere cumplir la siguiente condición

$$\frac{\partial W}{\partial c_i} = 0, \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (26)$$

Para resolver este sistema minimizando el valor la integral variacional W y determinando los parámetros variacionales c_i , se emplea el determinante secular, el cual se expresa de la siguiente manera:

$$\det(H_{ij} - S_{ij}W) = 0 \quad (27)$$

Para representar la función de onda se requiere una base infinita; al utilizar una base finita, aunque esta sea grande, implica la obtención una solución aproximada. La calidad de la aproximación mejora al aumentar el tamaño de la base, pero esto implica un aumento en el costo computacional.

2.5 Método Hartree-Fock²⁰

Esta aproximación es de utilidad para expresar la función de onda y calcular la energía para un sistema ya sea atómico o molecular, en donde el sistema se describe por medio de espín orbitales. Las características generales de este método son:

- Se basa en el principio variacional
- La función de onda se expresa como un determinante de Slater.
- Toma en cuenta el movimiento de cada electrón en el campo promedio que generan los electrones restantes.

Así, mediante esta aproximación se parte de una función de onda monodeterminantal y se busca el conjunto de orbitales χ_j que minimicen el valor esperado del Hamiltoniano electrónico del átomo. Para esto:

1- Se selecciona un primer conjunto aproximado de funciones orbitales.

2- Se calcula el efecto que tienen los demás electrones sobre un electrón i . Para ello se sustituyen las funciones orbitales χ_j y se resuelve la ecuación de Fock.

El nuevo conjunto de orbitales obtenidos es mejor que el anterior. El segundo paso se repite cuantas veces sea necesario hasta que el

conjunto de orbitales de salida y de entrada sean idénticos, es decir, cuando se alcance la autoconsistencia.

2.5.1 Ecuaciones Hartree

Las ecuaciones de la teoría de campo autoconsistente Hartree se basan en que la función de onda de una molécula se expresa como un producto de espín-orbitales, por lo tanto la energía se obtiene como la suma de las energías monoeléctricas y las interacciones coulómbicas entre las nubes electrónicas de todos los pares de electrones i y j , lo cual se expresa en la siguiente ecuación.

$$E = \sum_i \epsilon_i^N + \sum_{i < j} \int \phi_i^2(1) \frac{1}{r_{12}} \phi_j^2(2) dv_1 dv_2 \quad (28)$$

Para minimizar la energía es necesario aplicar el principio variacional (18), además se debe tomar en cuenta las siguientes condiciones auxiliares:

$$\int \phi_i \phi_j dv_i dv_j = \delta_{ij} \quad (29)$$

Estas condiciones dan lugar a las ecuaciones de Hartree para los orbitales:

$$\left\{ H^N + \sum_{j=1} \left(\int \phi_j^2(2) \frac{1}{r_{12}} dv_2 \right) \right\} \phi_i(1) = \sum_j \epsilon_{ij} \phi_i(1) \quad (30)$$

Donde cada orbital ϕ_i es una combinación lineal de funciones χ (17).

El Hamiltoniano contiene términos que involucran a las ϕ_i por lo que se debe resolver iterativamente.

Las ecuaciones de Hartree normalmente no se utilizan debido a que se encuentran basadas en la idea de que la función de onda para una molécula es un producto simple de orbitales monoeléctricos y, por tanto, no cumple con el principio de exclusión de Pauli.

2.5.2 Ecuaciones de Hartree-Fock

Dado que definimos la función de onda como un producto antisimétrico, la mejor solución del determinante de Slater se obtiene iterativamente. Si se incluye la condición de antisimetría, entonces la energía total del sistema es la suma de las energías monoeléctricas (la energía que posee cada electrón sin considerar la presencia de los demás electrones en la molécula), más la integral coulombica (la cual considera la interacción entre las nubes electrónicas) para cada par de electrones, menos la integral de intercambio para todos los pares electrónicos en la molécula que tienen el mismo espín. Por lo cual la energía total del sistema se expresa de la siguiente forma:

$$E = \sum_i \epsilon_i^N + \sum_{i < j} \int \phi_i^2(1) \frac{1}{r_{12}} \phi_j^2(2) dv_1 dv_2 - \sum_{i < j} \int \phi_i(1) \phi_j(1) \frac{1}{r_{12}} \phi_i(2) \phi_j(2) dv_1 dv_2 \quad (31)$$

Los primeros dos términos se pueden entender a partir de las ideas de la electrostática clásica, sin embargo el tercer término denominado de intercambio es un efecto puramente cuántico éste no posee un equivalente a nivel macroscópico ya que es consecuencia del principio de Pauli, en el cual se pide que la función de onda sea antisimétrica (9).

Usando la notación de Dirac, para moléculas de capa cerrada, la ecuación (31) puede ser escrita como:

$$E = 2 \sum_k \epsilon_k^N + 2 \sum_{kl} \left[\langle \phi_k \phi_l | \frac{1}{r} | \phi_k \phi_l \rangle - \frac{1}{2} \langle \phi_k \phi_l | \frac{1}{r} | \phi_l \phi_k \rangle \right]$$

Donde k y l ahora se mueven sobre los espín orbitales de la molécula que están doblemente ocupados.

Para las moléculas de capa cerrada, donde todos los electrones están apareados con otros de espín opuesto, se tiene que:

$$E = 2 \sum_k \epsilon_k^N + 2 \sum_{kl} (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (33)$$

Donde i y j identifican a los orbitales

Las ecuaciones Hartree-Fock son obtenidas a partir de la condición de mínima energía $\delta E=0$, bajo esta condición los orbitales moleculares obtenidos son ortonormales, lo cual se expresa matemáticamente de la siguiente forma:

$$\langle \phi_i | \phi_j \rangle = \delta_{ij} \quad (34)$$

Las ecuaciones resultantes son:

$$\left\{ H^N + \sum_{j=1} \int \phi_j^2(2) \frac{1}{r} dv_2 \right\} \phi_j(1) - \left\{ \sum_{j=1}^n \int \phi_j(2) \phi_i(2) \frac{1}{r_{12}} dv_2 \right\} \phi_j(1) = \epsilon_i^{SCF} \phi_i(1) \quad (35)$$

De forma simplificada la expresión anterior se puede expresar como:

$$\left\{ H^N + \sum_j J_j - \sum_j K_j \right\} \phi_i(1) = \epsilon_i^{SCF} \phi_i(1) \quad (36)$$

En la ecuación (36) se utilizan los operadores de Coulomb J y el de intercambio K , los cuales se definen como:

$$J_i \phi_i(1) = \left(\int \phi_j^2(2) \frac{1}{r} dv_2 \right) \phi_i(1) \quad (37)$$

$$K_i \phi_i(1) = \left(\int \phi_j(2) \phi_i(2) \frac{1}{r_{12}} dv_2 \right) \phi_i(1) \quad (38)$$

Resumiendo las ecuaciones anteriores, se puede expresar la ecuación (36) de la siguiente forma:

$$H^{SCF} \phi_i(1) = \epsilon_i^{SCF} \phi_i(1) \quad (39)$$

En donde se define el operador H^{SCF} como el operador de Fock.

2.6 Energía de correlación¹⁷

Las funciones de onda obtenidas a nivel Hartree-Fock toman en cuenta las interacciones de los electrones sólo de forma promediada. Es decir, esta aproximación no considera las interacciones instantáneas entre los electrones. Aunque para muchos sistemas de interés se obtiene una descripción adecuada mediante el esquema Hartree-Fock, para otros es importantes incluir una mejor descripción de estas interacciones instantáneas, con las cuales se asocia el concepto de correlación electrónica.

Aun cuando las funciones de onda Hartree-Fock contienen cierto grado de correlación electrónica, debido a que toman cuenta el principio de Pauli, se define la energía de correlación como la diferencia entre la energía exacta (no relativista) y la energía Hartree-Fock obtenida en el límite en que la base de funciones atómicas es infinita.

Aunque la energía de correlación representa un pequeño porcentaje de la energía total es de gran importancia para una descripción adecuada de muchos sistemas de interés químico.

Algunos de los métodos para calcular la energía de correlación están basados en el teorema variacional o en la teoría de perturbaciones. En este trabajo se utilizó el esquema MRMP2 (tratamiento perturbativo multireferencial a segundo orden).

2.7 Teoría de perturbaciones¹⁷.

La teoría de perturbaciones es de utilidad cuando el problema a tratar es muy semejante a un sistema para el cual se conocen las soluciones de la ecuación de Schrödinger. De acuerdo con esta teoría se define un problema de orden cero que posee una solución conocida.

$$\hat{H}^0 \Psi_m^0 = E_m^0 \Psi_m^0 \quad (40)$$

Y se desea resolver el sistema:

$$\hat{H} \Psi_m = E_m \Psi_m \quad (41)$$

Donde el operador Hamiltoniano \hat{H}^0 (del sistema sin perturbar) es suficientemente parecido a \hat{H} (del sistema perturbado) y por lo tanto las funciones propias y valores propios de ambos operadores no diferirán mucho entre sí. La diferencia entre estos dos Hamiltonianos se denomina perturbación \hat{H}' :

$$\hat{H}' \equiv \hat{H} - \hat{H}^0 \quad (42)$$

$$\hat{H} = \hat{H}^0 + \hat{H}' \quad (43)$$

Para relacionar las funciones propias y valores propios de ambos sistemas se aplica gradualmente la perturbación, produciendo un cambio continuo del sistema no perturbado al sistema que se desea investigar. Matemáticamente esto implica introducir el factor λ de siguiente manera:

$$\hat{H} = \hat{H}^0 + \lambda \hat{H}' \quad (44)$$

Donde Ψ_m y E_m se desarrollan en series de potencias de λ . Es decir,

$$\Psi_m = \sum_{n=0}^{\infty} \lambda^n \Psi_m^{(n)} \quad (45 a)$$

$$E_m = \sum_{n=0}^{\infty} \lambda^n E_m^{(n)} \quad (45 b)$$

Esta aproximación puede resultar adecuada en la medida en que la perturbación es pequeña, ya que en este caso estas series pueden converger más fácilmente. En la práctica, se espera que el cálculo de unos pocos términos de las mismas permita una mejor aproximación de la función de onda y la energía.

Así, es necesario evaluar las correcciones a la energía E_m a primer orden, segundo orden, etcétera, así como las correspondientes correcciones a la función Ψ_m . De acuerdo con la ecuación (45 b), $E_m^{(1)}$ es la corrección de primer orden a la energía de orden cero $E_m^{(0)}$, $E_m^{(2)}$ la corrección a segundo orden, y así sucesivamente.

Para evaluar estos coeficientes, utilizamos las ecuaciones (45) y la (44) para obtener:

$$\begin{aligned} (\hat{H}^0 + \lambda \hat{H}') (\Psi_m^0 + \lambda \Psi_m^{(1)} + \lambda^2 \Psi_m^{(2)} + \dots) \\ = (E_m^0 + \lambda E_m^{(1)} + \lambda^2 E_m^{(2)}) (\Psi_m^0 + \lambda \Psi_m^{(1)} + \lambda^2 \Psi_m^{(2)} + \dots) \end{aligned} \quad (46)$$

Agrupando términos de acuerdo con las potencias de λ , resulta

$$\begin{aligned} \hat{H}^0 \sum_{n=0}^{\infty} \lambda^n \Psi_m^{(n)} + \hat{H}' \sum_{n=0}^{\infty} \lambda^n \Psi_m^{(n)} \\ = E_m^0 \Psi_m^0 + \lambda (E_m^1 \Psi_m^0 + E_m^0 \Psi_m^{(1)}) + \lambda^2 (\dots) + \dots \end{aligned} \quad (47)$$

Si Ψ_m y E_m son funciones continuas de la variable λ , para que se cumpla la ecuación (32) para todos los valores de λ , los coeficientes de cada potencia de λ en ambos lados de la ecuación deben ser iguales, por lo que:

$$\hat{H}^0 \Psi_m^0 = E_m^0 \Psi_m^0 \quad (48a)$$

$$\hat{H}^0 \Psi_m^{(1)} + \hat{H}' \Psi_m^0 = E_m^{(1)} \Psi_m^0 + E_m^0 \Psi_m^{(1)} \quad (48b)$$

Y así sucesivamente

Las ecuaciones (48) representan las perturbaciones de orden cero y de primer orden, respectivamente. Dado que se ha postulado que las soluciones de orden cero son conocidas, éstas se pueden utilizar para encontrar las correcciones de primer orden a la energía $E_m^{(1)}$ y a la función de onda $\Psi_m^{(1)}$.

Reordenando la ecuación (48b) tenemos:

$$(\hat{H}^0 - E_m^0) \Psi_m^{(1)} + \hat{H}' \Psi_m^0 = E_m^{(1)} \Psi_m^0 \quad (49)$$

Multiplicando por los dos lados de la ecuación por Ψ_m^{0*} e integrando, se obtiene:

$$(\Psi_m^0 | \hat{H}^0 - E_m^0 | \Psi_m^1) + (\Psi_m^0 | \hat{H}' | \Psi_m^0) = E_m^{(1)} \quad (50)$$

En la ecuación (50) el primer término es cero debido a que \hat{H}^0 es hermitiano y por lo tanto la corrección de primer orden a la energía es:

$$E_m^1 = (\Psi_m^0 | \hat{H}' | \Psi_m^0) = \hat{H}'_{mm} \quad (51)$$

Para obtener la función $\Psi_m^{(1)}$, ésta se escribe como una combinación lineal de las funciones de onda de orden cero. Por lo tanto:

$$\Psi_m^{(1)} = \sum_i a_i \Psi_i^0 \quad (52)$$

Donde a_{im} son coeficientes que se deben determinar para poder especificar $\Psi_m^{(1)}$. Sustituyendo la ecuación (52) en la (48b), e integrando después de multiplicar el lado izquierdo por Ψ_m^{0*} , se obtiene:

$$\left(\Psi_k^0 | \hat{H}^0 - E_m^0 | \sum_i a_i \Psi_i^0 \right) + \left(\Psi_k^0 | \hat{H}' | \sum_i a_i \Psi_i^0 \right) = E_m^{(1)} (\Psi_k^0 | \Psi_m^0) \quad (53)$$

Para $k=m$, se tiene la ecuación (51). Para cualquier otro valor de k , el lado derecho de la ecuación (53) se anula, debido a que las funciones Ψ_k^0 forman un conjunto ortonormal. El único término que se no se anula en el lado izquierdo de la ecuación es $a_{km} \Psi_k^0$, por lo tanto se expresa como:

$$(\Psi_k^0 | a_{km} (E_k^0 - E_m^0) | \Psi_k^0) = (\Psi_k^0 | \hat{H}' | \Psi_m^0) \quad (54a)$$

o

$$a_{km} = -\frac{(\Psi_k^0 | \hat{H}' | \Psi_m^0)}{(E_k^0 - E_m^0)} \quad (54b)$$

$$= -\frac{\hat{H}'_{km}}{(E_k^0 - E_m^0)} \quad k \neq m \quad (54c)$$

La ecuación (54c) determina todos los a_{km} , excepto el a_{mm} . Normalizando y conservando solamente el primer orden en λ , se puede demostrar $a_{mm} = 0$. Finalmente para E_m y Ψ_m corregidos hasta el primer orden se expresan como:

$$E_m = E_m^0 + \lambda \hat{H}'_{mm} \quad (55a)$$

$$\Psi_m = \Psi_m^0 + \lambda \sum'_k \frac{\hat{H}'_{km}}{E_m^0 - E_k^0} \Psi_k^0 \quad (55b)$$

Donde la prima sobre la suma de la ecuación (55b) significa que el termino $k=m$ se omite. La perturbación \hat{H}' se considera pequeña si las integrales \hat{H}'_{km} son notablemente menores que la diferencia de energías $E_m^0 - E_k^0$. Lo cual implica que los coeficientes de participación a_{km} deben de ser del orden de 0.1 o menores.

Las correcciones de segundo orden a la energía pueden obtenerse sustituyendo las ecuaciones (55) en la ecuación para la perturbación de segundo orden, para obtener:

$$E_m^{(2)} = \sum_k' \frac{\hat{H}'_{km} \hat{H}'_{km}}{E_m^0 - E_k^0} \quad (56)$$

Las correcciones de segundo orden para la función de onda y las de orden mayor para la E_m y la Ψ_m se utilizan en pocas ocasiones.

La deducción anterior sólo aplica para los casos en los que no hay niveles energéticos degenerados.

2.8 Métodos multiconfiguracionales SCF²⁰

En esta investigación se utilizó el método MCSCF. Dentro de esta aproximación se considera una expansión multideterminantal de la función de onda, generada con base en la definición de un espacio activo. El espacio activo se define como los determinantes que generan n electrones distribuidos en m orbitales moleculares, el cual está restringido por la simetría y por la multiplicidad de espín. La elección del espacio activo se hace tratando de incluir dentro del mismo el mayor número de electrones de valencia, dependiendo de la capacidad computacional de que se disponga, y aquellos orbitales moleculares que participan de la formación y rompimiento de enlaces. Al aplicar el método al estudio de una interacción, se divide el total de orbitales en tres conjuntos:

- Los *orbitales inactivos*, que se consideran siempre doblemente ocupados.
- Los *orbitales activos*, a partir de los cuales se construye el *espacio activo*, consistente en un espacio de determinantes que describe e incluye al número de electrones y orbitales que participan con mayor importancia en el fenómeno de interés, y cuya ocupación promedio será fraccionaria, entre cero y dos.
- Los *orbitales virtuales*, que se encuentran originalmente vacíos en el determinante de referencia Hartree-Fock.

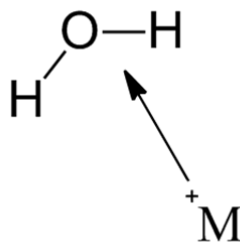
Capítulo 3. METODOLOGÍA

3.1 Cálculo de las curvas de energía potencial MCSCF-MRMP2

Para cada una de las interacciones investigadas se calcularon las curvas de energía potencial MCSCF-MRMP2 sin restricciones de simetría para los estados electrónicos de menor energía que emergen de los reactivos.

En particular, para el estudio de las reacciones de adición y transferencia del fragmento O-H, se investigó el ataque del ion atómico al enlace O-H de la molécula de agua como se muestra en la Figura 1.

Figura 1



La curva de energía potencial asociada con esta aproximación se construyó a partir de cálculos de optimizaciones de geometría realizados para los valores seleccionados del ángulo H-M-O (cada 10° entre 0° y 180°). Este corte de la superficie de energía potencial permite detectar los canales que conducen a la formación de los siguientes productos:

- M^+H_2O , que proviene de la reacción de adición electrostática.
- $MOH^+ + H$, resultantes de la transferencia del fragmento O-H.
- $HO-M-H^+$, que se origina mediante la inserción del metal en la molécula de agua.

Para aquellas interacciones para las que se detectaron mínimos energéticos para el intermediario de la adición oxidante $HO-M-H^+$ (en particular las correspondientes a La^+ y Hf^+) se investigó en una segunda etapa el canal de reacción que conduce a los productos $MO^+ + H_2$ detectados experimentalmente para las mismas¹. Esta curva de energía potencial fue obtenida mediante cálculos de optimización de geometría parciales para diferentes valores del ángulo H-O-H (cada 10 grados) como se muestra en la figura 2.

Figura 2



En los mínimos locales detectados en las curvas de energía potencial calculadas como se mencionó anteriormente se llevaron a cabo cálculos de optimización de geometría globales. Todos los puntos estacionarios fueron caracterizados a nivel MCSCF como mínimos energéticos o estructuras de transición, mediante análisis de los modos normales de vibración.

3.1 Bases utilizadas

Para el átomo de oxígeno se utilizó la base gaussiana DEF2TZVP desarrollada por Weigend y Ahlrichs.²¹⁻²³ Para los iones de Sr^+ , Ba^+ , La^+ y Hf^+ se utilizaron las bases gaussianas optimizadas por los mismos autores en conjunción con los pseudopotenciales desarrollados por Dolg et al.²⁴⁻²⁶ Los átomos de hidrógeno fueron descritos usando la base estándar 6-31++G^{**}.²⁷⁻²⁹

La elección de los espacios activos para los cálculos MCSCF se hizo tomando como criterio para los estados electrónicos investigados de las diferentes interacciones fuera semejante el número de determinantes de Slater usados en la expansión MCSCF (aproximadamente 500). Por cada interacción, se mantuvo fijo el espacio activo a lo largo de los diferentes puntos de la superficie de energía potencial calculados. Para los cálculos MRMP2 los orbitales activos de MCSCF son usados como el espacio activo.

Todos los cálculos se realizaron utilizando el programa para el cálculo de propiedades atómicas y moleculares GAMESS^{30,31}

Capítulo 4. ANTECEDENTES

4.1 Estudios teóricos y experimentales sobre las reacciones de $M^+ + H_2O$ (M= Sr, Ba, La y Hf)

Entre los trabajos experimentales realizados sobre la interacción de la molécula de agua con iones atómicos se encuentra la contribución de Cheng et al.¹. Estos autores publicaron resultados obtenidos mediante espectrometría de masas para las reacciones de la molécula de agua pesada (D_2O) con 46 diferentes cationes atómicos de elementos representativos y de transición del cuarto, quinto y sexto periodo de la tabla periódica. La distribución de productos detectados para estas interacciones en el estudio mencionado se reportan en la referencia 1. Debido a la técnica utilizada en estas reacciones¹, se generan los iones atómicos en un plasma a 5000 K, empleando helio como buffer para termalizar el sistema.

En la mayoría de los iones que reaccionan con D_2O se encuentra favorecida la formación del producto de adición $M^+(D_2O)$. Es importante mencionar que debido al método de detección (basado en la relación entre masa y carga) no es posible definir para estas interacciones si la especie es un producto de adición electrostática o consecuencia de una adición oxidante.

Para algunas de las interacciones estudiadas mediante espectrometría de masas se detectó el producto $MO^+ + D_2$ que

corresponde a la transferencia del átomo de oxígeno, y para otras más el producto de transferencia del fragmento OD.

La distribución de productos determinada para Ba^+ , Sr^+ y La^+ contiene diferentes porcentajes de la reacción de transferencia del fragmento OD asociada con el producto MOD^+ (100%, 50% y 20%, respectivamente). Es interesante mencionar que ninguna de las reacciones restantes conduce a la formación del hidróxido catiónico. Aunque Cheng et al. realizan algunos análisis de los factores importantes para determinar los patrones de reactividad de estas tres interacciones, hay aspectos que no se pueden explicar completamente en términos de los datos experimentales disponibles. Por ejemplo, los diferentes porcentajes de la especie MOD^+ en la distribución de los productos detectados para estas reacciones.

Los cálculos teóricos pueden proveer información adicional que puede ser útil para lograr una mejor comprensión de los mecanismos que obedecen estas reacciones. En esta contribución se estudió la interacción de la molécula de H_2O con los iones atómicos Sr^+ , Ba^+ , La^+ y Hf^+ por medio de cálculos MCSCF seguido por una corrección de segundo orden mediante teoría de perturbaciones (MRMP2), con el propósito de analizar la competencia entre los canales que conducen a los diferentes productos detectados para estas reacciones. Se incluyó en este

estudio la interacción de la molécula de H_2O con Hf^+ , debido a que para esta reacción se han publicado dos distribuciones de productos diferentes.^{1,2} En la referencia 1 el óxido catiónico HfO^+ es el único producto detectado, mientras que en la referencia 2 se reporta la formación de las especies HfO^+ y HfOD^+ . Se pretende mediante el estudio teórico realizado analizar las posibles causas de las diferencias entre las distribuciones de productos publicadas para esta interacción.

Cabe mencionar que el producto de adición electrostático derivado de la interacción entre los fragmentos $\text{Sr}^+ + \text{H}_2\text{O}$ fue previamente investigado teóricamente por Bauschlicher et al.³ Aunque los resultados de la presente investigación para esta interacción son similares a los que se reportaron en la referencia 3, en esta contribución se discuten algunos de los factores que pueden explicar la mezcla de productos $\text{Sr}^+\text{H}_2\text{O}/\text{SrOH}^+$ detectada experimentalmente para esta reacción.¹

Se plantea que el estudio teórico de las reacciones de la molécula de agua con los iones atómicos de Ba^+ , Sr^+ , La^+ y Hf^+ puede apoyar las investigaciones experimentales realizadas sobre las mismas. En particular, se considera que el estudio de los canales de reacción que emergen de los reactivos puede permitir explicarla distribución de productos y los rendimientos enlistados en la tabla 1 para cada una de las reacciones estudiadas en este trabajo.

Tabla 1

Distribución de productos para las reacciones estudiadas experimentalmente

Reacción	Producto	Rendimiento
Sr⁺ +H₂O	SrOD ⁺ +D	50%
	Sr ⁺ (D ₂ O)	50%
Ba⁺ +H₂O	BaOD ⁺ +D	100%
La⁺ +H₂O	LaOD ⁺ +D	20%
	LaO ⁺ +D ₂	80%
Hf⁺ +H₂O	HfO ⁺ +D ₂	100%

Capítulo 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 Consideraciones generales.

Como se mencionó en la sección de metodología, para las reacciones estudiadas se calcularon las curvas de energía potencial a nivel MCSCF-MRMP2, asociadas con los estados de menor energía que emergen de los reactivos. Para el caso de Ba^+ y Sr^+ el primer estado excitado no es accesible energéticamente, por lo cual no se realizó el estudio de estos mismos.

Tabla 2

Estados electrónicos estudiados

Catión	Estado Basal	Estado Excitado
Sr⁺	Doblete	
Ba⁺	Doblete	
La⁺	Triplete	Singulete
Hf⁺	Doblete	Cuadruplete

5.2 Análisis de las reacciones $M^+ + H_2O$ ($M = Sr, Ba$)

Los valores de la energía relativa de los puntos estacionarios detectados para la interacción de la molécula de H_2O con Sr^+ y Ba^+ son mostrados en la tabla 3. Como se puede observar en la tabla 4 el ángulo H-O-H y la distancia O-H para los productos de adición correspondientes a estas interacciones no varían en gran medida con los parámetros geométricos reportados experimentalmente para el agua, por lo tanto se puede inferir que este producto de adición posee solamente una interacción electrostática, ya que si existiera una reacción de adición oxidante en estos parámetros se debería observar una diferencia geométrica importante con respecto a la estructura del agua. Como se muestra en la Tabla 3, para las dos interacciones el producto de adición es estable.

La energía informada en la Tabla 3 para el producto Sr^+H_2O es de 25.2 kcal/mol la cual es cercana al valor de 24.8 kcal/mol previamente publicado por Bauschlicher et al.³ Asimismo, la distancia Sr-O que se informa en la Tabla 4 difiere sólo ligeramente del valor de 2.56 Å encontrado por estos autores

Tabla 3

Energías relativas MRMP2 (kcal/mol) para los puntos estacionarios de las reacciones de H₂O con los iones estroncio y bario.

Reacción	Estado electrónico	Producto de adición electrostático	Barrera Energética	Canal de salida MOH ⁺ +H	Canal de salida MO ⁺ +H ₂
Sr ⁺ +H ₂ O	² A	-25.2	19.0	17.5	51
Ba ⁺ +H ₂ O	² A	-24.6	11.1	9.1	27

Tabla 4

Parámetros geométricos para las especies resultantes de la reacción de Sr⁺ y Ba⁺ con H₂O.

Especies	Angulo H-O-H (deg)	Distancia Å	
		M-O	O-H
Sr ⁺ H ₂ O	106.3	2.52	0.97
SrOH ⁺	-	2.05	0.95
Ba ⁺ H ₂ O	100.8	2.69	0.97
BaOH ⁺	-	2.15	0.97
H ₂ O _(experimental)	104.5		0.96

Para la interacción con bario se encuentra también un mínimo energético de 24.6 kcal/mol por debajo de los reactivos para el producto de la adición electrostática Ba^+H_2O .

De acuerdo con la distribución de productos reportada en la referencia 1 para estas interacciones, para el caso de la reacción con Ba^+ se detecta como producto sólo al catión $BaOD^+$, mientras que para la reacción de Sr^+ se encuentra una mezcla de los productos Sr^+D_2O y $SrOD^+$ en un mismo porcentaje.

De acuerdo con la información presentada en la Tabla 3, para la interacción $Sr^+ + H_2O$ la asíntota Sr^+H_2O y $SrOH^+$ se encuentra 17.5 kcal/mol por encima de los reactivos, mientras que para la reacción correspondiente con bario esta asíntota está localizada 9.1 kcal/mol arriba de la energía de referencia.

La información más relevante para estas interacciones se presenta esquemáticamente en los perfiles de reacción mostrados en las Figuras 3 y 4.

Figura 3.

Representación esquemática del perfil energético para los estados electrónicos que emergen de la reacción de $Ba^+ + H_2O$.

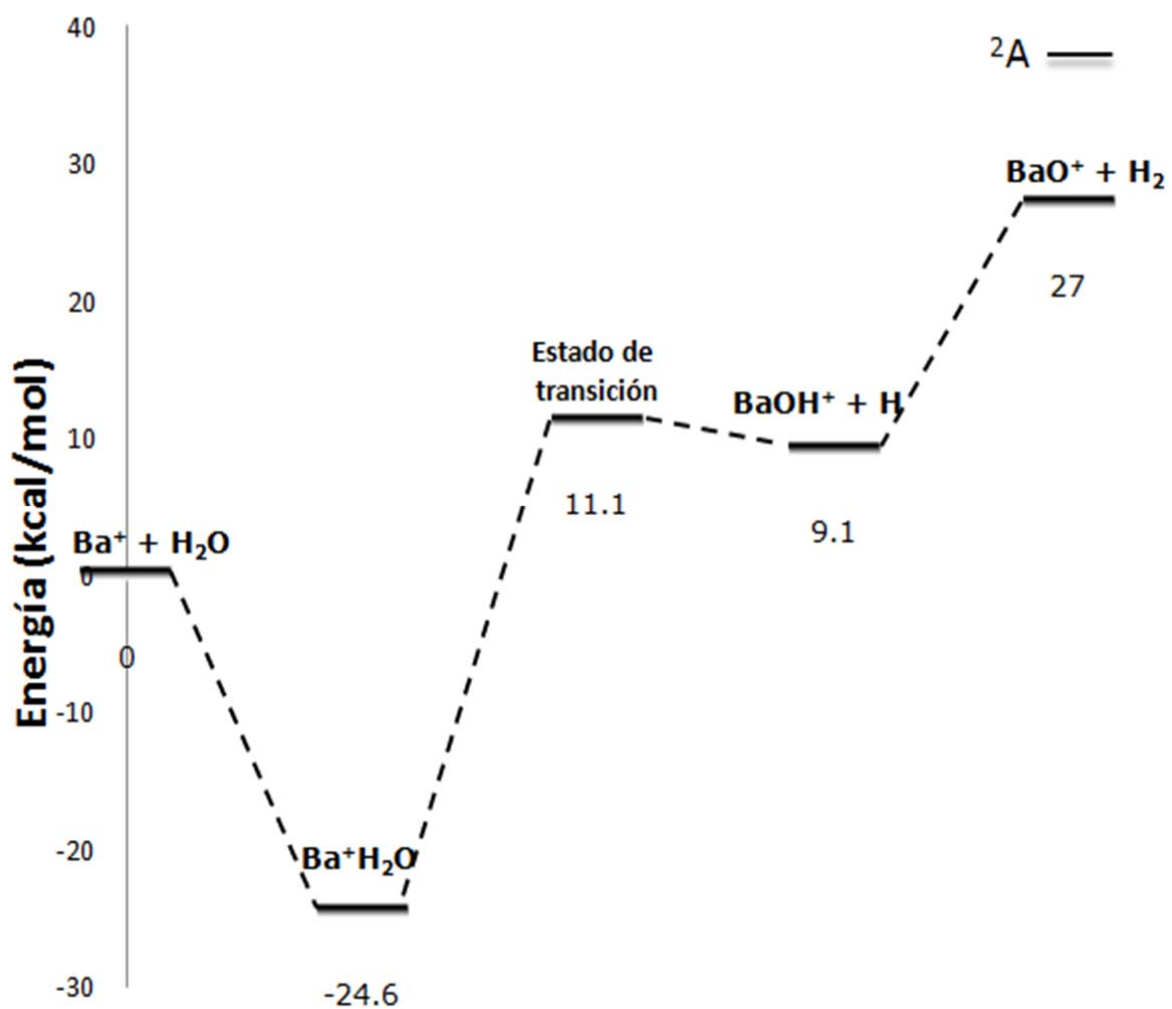
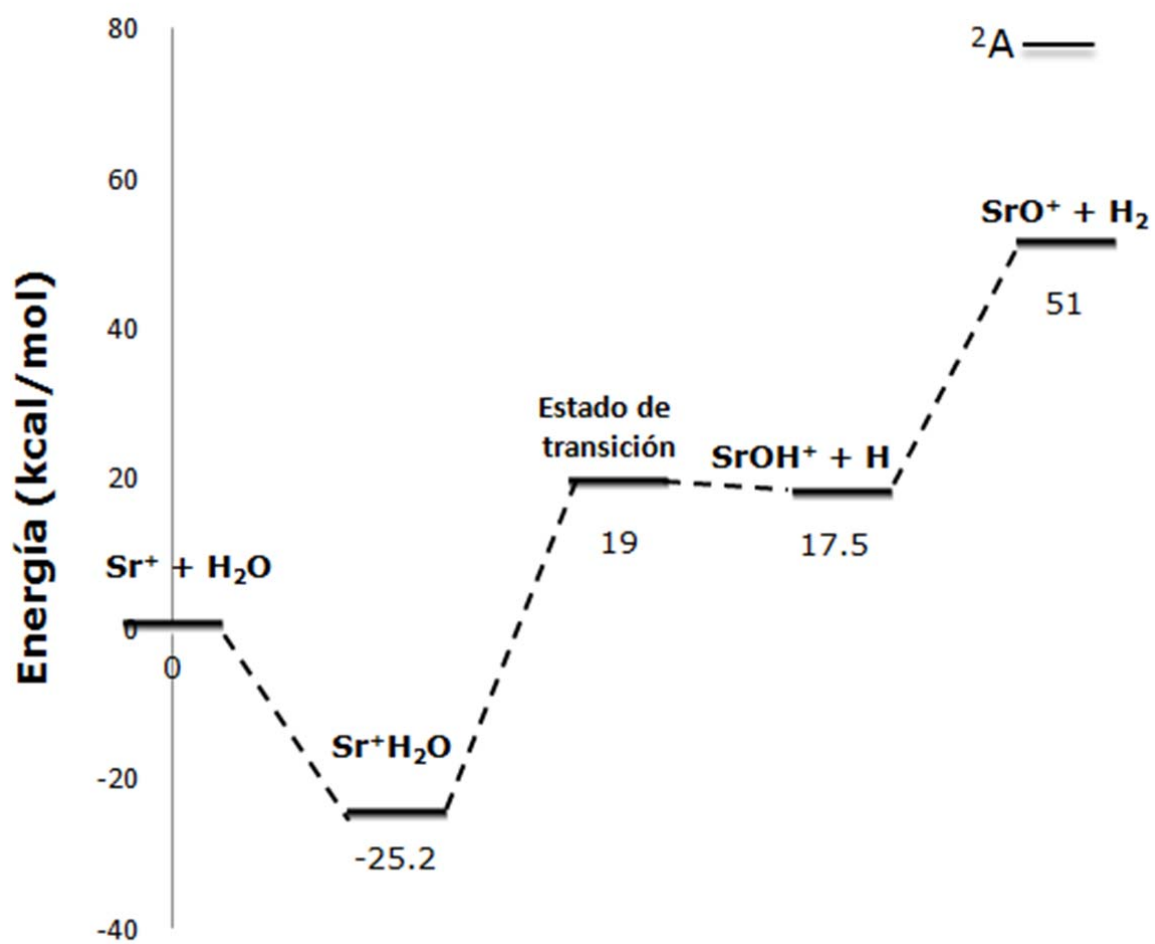


Figura 4

Perfil energético para los estados electrónicos de la reacción de $\text{Sr}^+ + \text{H}_2\text{O}$.



Como se puede observar en estas figuras, las interacciones de los cationes de estroncio y bario con la molécula de agua poseen perfiles de reacción semejantes. Como ya se mencionó, para ambas interacciones la asíntota correspondiente a los productos de transferencia de OH, $\text{MOH}^+ + \text{H}$, se localiza por encima de la energía del estado basal de los reactivos y se puede alcanzar sólo después de sobrepasar una barrera energética. Las energías para los productos $\text{BaO}^+ + \text{H}_2\text{O}$ y $\text{SrO}^+ + \text{H}_2\text{O}$ son 27 y 51 kcal/mol, respectivamente, lo que sugiere que estos productos no son energéticamente accesibles para estas interacciones. Cabe mencionar que estas especies no aparecen en las distribuciones de productos publicadas en la referencia 1 para estas reacciones.

Para explicar la diferente distribución de productos detectadas experimentalmente para estas interacciones (la mezcla de los productos $\text{Sr}^+\text{H}_2\text{O}$ y SrOH^+ para la reacción con estroncio y sólo el producto BaOH^+ para la reacción con bario) se propone un mecanismo basado en colisiones múltiples. En el primer paso se llevaría a cabo la reacción termolecular entre los reactivos y el helio (siendo éste un buffer utilizado para todas las interacciones estudiadas por P. Cheng et al¹) que actúa como tercer cuerpo, para estabilizar al producto $\text{M}^+\text{H}_2\text{O}$, lo cual es consistente con el régimen de presión relativamente alta en el que se realizaron las determinaciones experimentales.¹ En una segunda etapa, el producto de adición electrostática experimenta colisiones con el

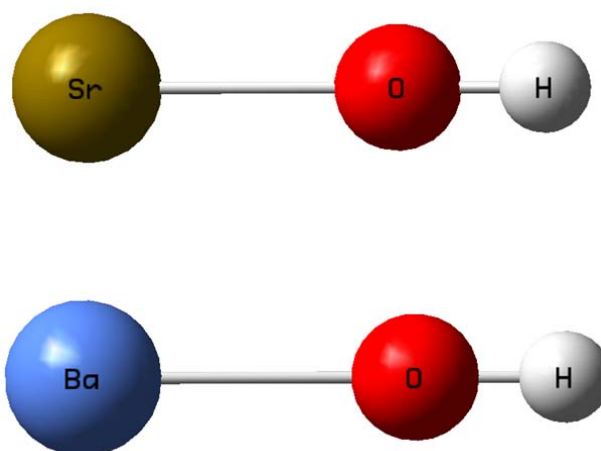
tercer cuerpo (helio), lo que le permite adquirir la energía suficiente para alcanzar la asíntota correspondiente a la transferencia del fragmento OH.

Las barreras energéticas que separan a los productos de la adición electrostática de la asíntota $\text{MOH}^+ + \text{H}$ y las energías relativas de los límites asintóticos parecen ser los factores más importante en la determinación de las diferentes distribuciones de productos detectadas experimentalmente para estas reacciones, dado las que estabildades de los productos de adición electrostática son similares para ambas interacciones.

De acuerdo con el perfil de energía calculado para la interacción de bario con la molécula de agua, la barrera energética que separa al producto electrostático de la asíntota $\text{BaOH}^+ + \text{H}$ es de 36.3 kcal/mol. Asimismo, la energía correspondiente a los productos $\text{BaOH}^+ + \text{H}$ es de 9.1 kcal/mol. Para la reacción de Sr^+ , la barrera energética correspondiente es de 44.5 kcal/mol, mientras que el límite asintótico $\text{SrOH}^+ + \text{H}$ se localiza 17.3 kcal /mol sobre los reactivos. La comparación de estos valores puede explicar la diferente distribución de productos publicados por Cheng et al¹. Para la reacción de bario, la energía de la barrera energética es relativamente baja lo que favorece la conversión total del producto de adición $\text{Ba}^+ \text{H}_2\text{O}$ en las especies $\text{BaOH}^+ + \text{H}$ detectadas por espectrometría de masas. Por otra parte, la energía de la barrera

energética que se debe superar para alcanzar el límite asintótico que corresponde a las especies $\text{SrOH}^+ + \text{H}$ es mayor, por lo que puede provocar que no se lleve a cabo totalmente la conversión del producto de adición al producto de la transferencia de OH, lo que permitiría explicar la mezcla de las especies $\text{Sr}^+\text{H}_2\text{O}$ y SrOH^+ obtenidas como productos para esta reacción.

Figura 5
Estructuras del hidróxido catiónico



Como se mencionó anteriormente en la sección de antecedentes, de las 46 reacciones investigadas en la referencia 1, el producto tipo hidróxido MOD^+ fue detectado sólo en las reacciones de D_2O con Sr^+ , Ba^+ (como se muestran en la figura 5) y La^+ . Es interesante notar que los valores calculados de este límite asintótico para la reacción de H_2O con otros iones atómicos (principalmente iones de transición del cuarto periodo) son significativamente altos en comparación con los obtenidos en la

presente contribución para Sr^+ y Ba^+ . Por ejemplo, para la reacción de H_2O con Co^+ y Fe^+ son 45.7 y 34.1 kcal/mol, respectivamente⁹⁻¹³. Esto sugiere que los hidróxido catiónicos aparecen solamente en la distribución de productos de Sr^+ y Ba^+ debido a que el límite asintótico $\text{MOH}^+ + \text{H}$ posee una energía suficientemente baja como para ser alcanzado a través de colisiones con un tercer cuerpo (el patrón de reactividad seguido por la interacción $\text{La}^+ + \text{H}_2\text{O}$ es discutido en la siguiente sección).

5.3 Análisis de las reacciones $M^+ + H_2O$ ($M = La$ y Hf)

Los perfiles energéticos para los estados electrónicos de menor energía para las reacciones de la molécula de agua con La^+ y Hf^+ se muestran en las Figuras 7 y 9, respectivamente. En la Tabla 5 se observan los valores de la energía relativa para los puntos estacionarios detectados y en la Tabla 6 se presentan los parámetros geométricos para las diferentes especies

Tabla 5

Energías relativas (kcal/mol) MRMP2 para los puntos estacionarios de las reacciones de H₂O con los iones lantano y hafnio.

Reacción	Estado electrónico (C _i)	Adición			Transferencia de O-H	H ₂ eliminación	
		Adición electrostática	TS1	Estructura OH-M-H ⁺		TS2	MO ⁺ +H ₂ asintota
La ⁺ + H ₂ O	3A	-35.6	-5.9	-	-10.9	-	-
	1A	-38.5	0	-63.5	-	-34.8	-56.5
Hf ⁺ + H ₂ O	2A	-39.2	-16.1	-70.6	-	-30.6	-54.4
	4A	-26.7	5.1	-	-7.3	-	-

Tabla 6

Parámetros geométricos de las especies provenientes de la reacción de H_2O con La^+ y Hf^+ . El átomo de hidrógeno H_α pertenece al enlace O-H en el que se ocurre el ataque del ion atómico.

Compuesto	Estado (C1)	Distancia Å			Angulo (deg)		
		M-O	O-H $_\alpha$	O-H $_\beta$	H-O-H	H $_\alpha$ -M-O	H $_\beta$ -M-O
La $^+$ H $_2$ O	3a	2.47	0.93	0.98	104.8	10	111.6
	1a	2.43	0.95	0.98	106.6	10	112.4
HO-La-H $^+$	1a	2.06	3.20	0.98	-	103.1	175.8
LaOH $^+$	2a	2.08	-	0.96	-	-	178.2
LaO $^+$	$^1A(^1\Sigma)$	1.88	-	-	-	-	-
Hf $^+$ H $_2$ O	2a	2.15	0.99	0.97	108.7	20	137.7
	4a	2.19	0.98	0.96	109.9	20	139.7
HO-Hf-H $^+$	2a	1.83	2.92	0.94	-	105.2	172.2
HfOH $^+$	3a	1.83	-	0.96	-	-	180
HfO $^+$	$^2A(^2\Sigma)$	1.72	-	-	-	-	-

5.3.1 Análisis del canal triplete para la interacción $\text{La}^+ + \text{H}_2\text{O}$.

De acuerdo con el perfil de energía mostrado en la Figura 7 para la reacción $\text{La}^+ + \text{H}_2\text{O}$, el estado electrónico ^3A que emerge del estado basal triplete de los reactivos conduce a los productos $\text{LaOH}^+ + \text{H}$. Este canal se encuentra siempre por debajo del estado basal de referencia y es similar para la interacción de la molécula de agua con Ba^+ y con Sr^+ . Se encuentra un mínimo electrostático seguido de una barrera de 29.7 kcal/mol que conduce a un límite asintótico $\text{LaOH}^+ + \text{H}$ que se localiza a 10.9 kcal/mol por debajo de la referencia. La reacción a través de este canal se puede explicar en términos de un patrón de colisiones múltiples semejante al discutido anteriormente para las reacciones de H_2O con Sr^+ y Ba^+ .

5.3.2 Análisis del canal singlete para la interacción $\text{La}^+ + \text{H}_2\text{O}$.

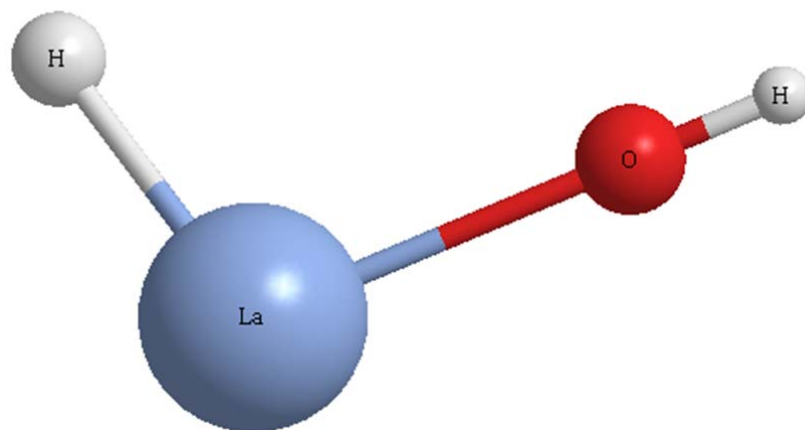
Aunque la reacción a lo largo del canal del triplete es energéticamente favorable, es interesante mencionar que los productos más estables para esta interacción se obtienen a partir del estado electrónico ^1A que se correlaciona con el primer estado excitado de los reactivos. Para el estado excitado singlete la energía relativa calculada para los reactivos es de 20.6 kcal/mol. Este valor está en buen acuerdo con el valor experimental de 21.1

kcal/mol para la diferencia de energía entre los dos primeros estados electrónicos de La^{+32} .

Para el canal singulete se detecta un mínimo energético de 63.5 kcal/mol por debajo de los reactivos. De acuerdo con los parámetros geométricos mostrados en la Tabla 6, el valor para la distancia O-H_α es de 3.20 Å, significativamente mayor que el de la molécula de agua aislada, lo que sugiere que este mínimo no es de naturaleza electrostática. De hecho, el análisis de los parámetros geométricos obtenidos para esta estructura sugieren que la misma corresponde al producto de la adición oxidante del enlace O-H en el ion metálico (la distancia O-La para esta estructura es 2.06 Å y el ángulo H-La-O tiene un valor de 103.1°). La barrera energética que separa al mínimo electrostático y la estructura insertada es de 30.8 kcal/mol, (la energía de esta barrera es la misma que la del estado basal de los reactivos).

Figura 6

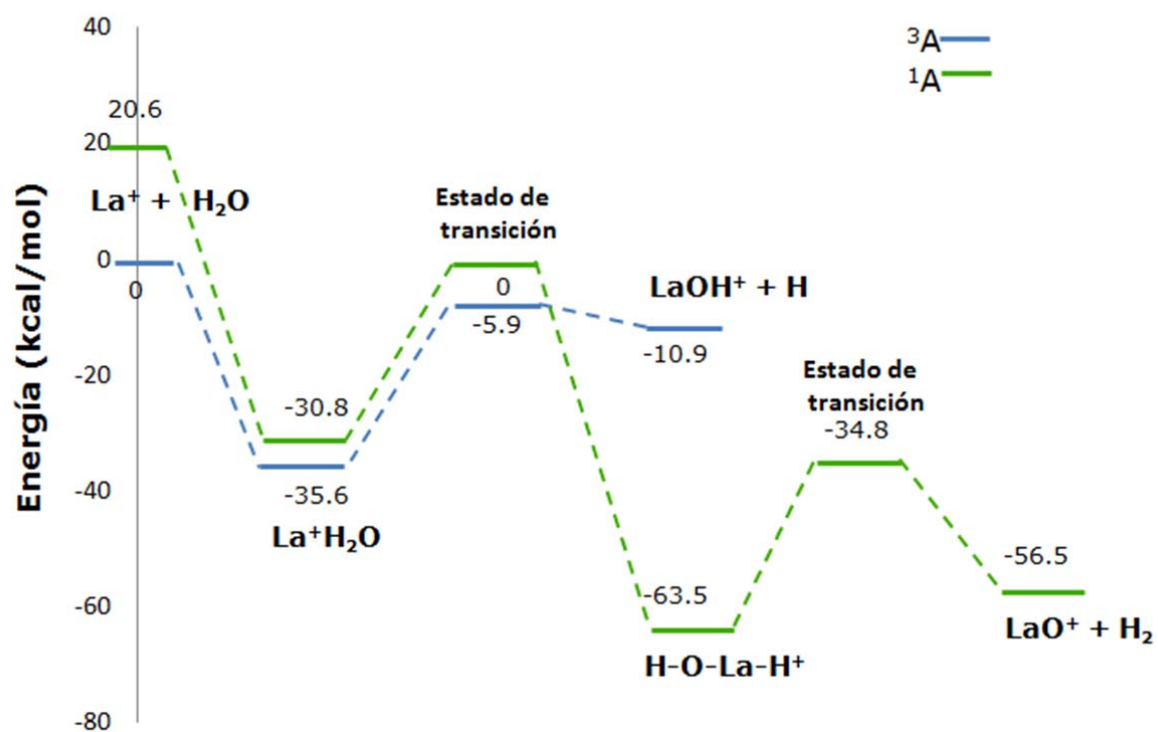
***Estructura del producto de adición oxidante de la
reacción de $\text{La}^+ + \text{H}_2\text{O}$***



En la Figura 6 se muestra la estructura insertada, la cual es de vital importancia en la elaboración del perfil de reacción, siendo el punto de partida para estudiar la curva de energía potencial que conduce a la eliminación de H_2 . Esta curva se calculó mediante optimizaciones parciales de geometría tomando como parámetro el ángulo el ángulo H-O-H.

Figura 7

Representación esquemática del perfil energético para los estado electrónicos que emergen de la reacción de $\text{La}^+ + \text{H}_2\text{O}$.

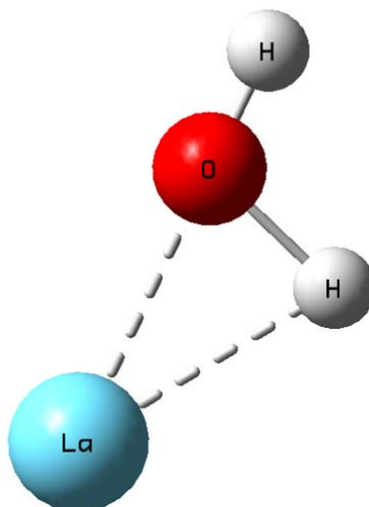


5.3.3 Análisis del acoplamiento de los estados triplete y singulete en la interacción $\text{La}^+ + \text{H}_2\text{O}$.

De acuerdo con los resultados experimentales publicados en la referencia 1 para la interacción $\text{La}^+ + \text{H}_2\text{O}$, 80% de los productos detectados corresponden a la especie LaO^+ asociada con el estado singulete y sólo el 20% restante al producto LaOH^+ que se alcanza a partir del estado basal triplete de los reactivos. En el presente estudio no se consideraron los efectos que surgen del acoplamiento espín-orbita para la descripción de las interacciones investigadas. Sin embargo, de la conjunción de los resultados experimentales con los calculados en este estudio se puede inferir que éstos juegan un papel muy importante en la determinación del mecanismo que obedece esta interacción. Con el objetivo de obtener una idea sobre la naturaleza de la interacción entre los estados electrónicos triplete y singulete se calculó a nivel MCSCF la energía mínima del punto de cruce entre las superficies de energía potencial usando el método desarrollado por Harvey et al.³³ Este punto de cruce ocurre a 2.9 kcal/mol por debajo del estado basal de los reactivos y un ángulo H-La-O de 37°. La estructura correspondiente a este punto se muestra en la Figura 8. Como se puede observar en esta figura existe una elongación del enlace O-H_α lo que podría favorecer la inserción del lantano en este enlace.

Figura 8

Estructura en el punto de cruce de los canales singulete y triplete



Resulta interesante mencionar que en el punto de cruce ambos estados exhiben una configuración dominante tipo $5d^16s^1$ en el lantano, lo que sugiere la posibilidad de tener dos orbitales simplemente ocupados para llevar a cabo la inserción en el enlace OH. Es importante resaltar que el cruce entre los dos estados ocurre cerca de la parte superior del estado triplete 3A , cuando la reacción a través del canal singulete procede favorablemente hacia la estructura insertada.

Una vez alcanzado el producto de la adición oxidante como consecuencia de la interacción entre los estados triplete y singulete, se analizó la curva de energía potencial que conecta a la estructura insertada con el límite asintótico correspondiente a la eliminación de hidrógeno, $LaO^+ + H_2$, el cual se localiza 56.5

kcal/mol por debajo del estado basal de los reactivos. Las especies $\text{LaO}^+ + \text{H}_2$ que surgen del canal singulete se encuentran separadas del intermediario de adición oxidante por una barrera de 28.7 kcal/mol.

El perfil obtenido para esta reacción puede permitir explicar la detección del producto LaOH^+ en un 20%, si se considera que los efectos de acoplamiento espín-órbita no conducen a una eficiencia del 100% en cuanto al "salto" del estado triplete al singulete y, por tanto, los productos asociados al canal triplete que emerge de los reactivos en su estado basal son también alcanzados, aunque sólo sea en una proporción del 20%. En cualquier caso, como ya se mencionó anteriormente, la conjunción de los resultados experimentales con los obtenidos teóricamente permiten estimar la importancia de los efectos asociados al acoplamiento espín-órbita en esta interacción.

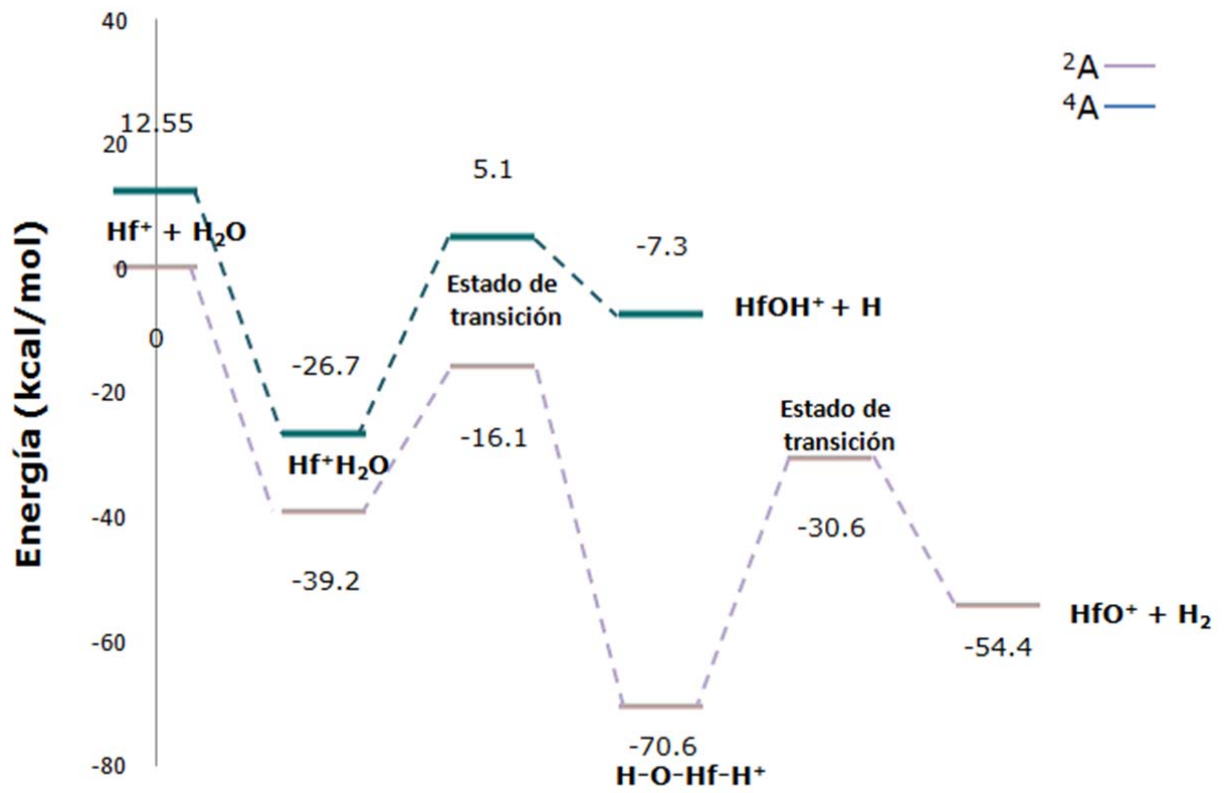
5.3.4 Análisis de la interacción de $\text{Hf}^+ + \text{H}_2\text{O}$

Para la reacción $\text{Hf}^+ + \text{H}_2\text{O}$ se estudió el estado basal doblete y el primer estado excitado cuadruplete. Para los reactivos en el estado excitado se obtuvo una energía relativa de 12.55 kcal/mol que es cercana a la reportada experimentalmente de 16.62 kcal/mol³⁴.

En la Figura 9 se muestra esquemáticamente el perfil energético para la reacción mencionada. Con base en el análisis del mismo, se desprende que el estado electrónico ^2A asociado al estado basal de los reactivos conduce a los productos de eliminación de hidrógeno, $\text{HfO}^+ + \text{H}_2$ detectados mediante espectrometría de masas para esta reacción.¹ El estado electrónico ^4A que emerge del primer estado excitado de los reactivos está asociado con los productos $\text{HfOH}^+ + \text{H}$. Cabe mencionar que el perfil energético de esta interacción es similar al discutido previamente para la reacción de La^+ con la molécula de agua. Sin embargo, para la reacción de Hf^+ no existe ninguna interacción entre los canales de menor energía que emergen de los reactivos. Esto es consistente con las determinaciones realizadas mediante espectrometría de masas para esta reacción, ya que sólo se detecta como producto de reacción a la especie HfO^+ .¹

Figura 9

Perfiles energéticos para los estados electrónicos que emergen de la reacción $\text{Hf}^+ + \text{H}_2\text{O}$.



Es interesante mencionar que D.G. Musaev y colaboradores estudiaron la reacción de $W^+ + H_2O$ mediante métodos computacionales. De acuerdo con sus estudios, la barrera que separa a la estructura insertada del canal de eliminación a lo largo del estado cuadruplete que conduce al producto más estable tiene una energía relativa de 52.3 kcal/mol¹⁴. Como se aprecia en los perfiles energéticos calculados para las reacciones con La^+ y Hf^+ , para estas reacciones los valores correspondientes para las barreras que conectan la estructura de inserción con los productos de eliminación de H_2 son 28.7 y 40 kcal/mol. Así, se observa una tendencia creciente con respecto a la altura de la barrera energética conforme los iones atómicos se encuentran más a la derecha en este periodo de la Tabla periódica. Esto sugiere que factores de tipo cinético pueden impedir que las reacciones correspondientes a los iones atómicos de la tercera serie de transición localizados al lado derecho del tungsteno, con la excepción de Os^+ que no reacciona con el D_2O , alcancen los productos de eliminación H_2 . Esto está de acuerdo con las determinaciones experimentales, ya que el producto detectado para las reacciones de agua deuterada con los iones mencionados es el de adición¹.

El perfil de energía calculado para la reacción de Hf^+ explica la distribución de productos determinada mediante espectrometría de masas (100% para la especie HfO^+)¹. Como sugiere Cheng et al. la mezcla de productos $\text{HfO}^+/\text{HfOH}^+$ detectada previamente para esta reacción por Irikura et al.² puede ser explicada en términos de una importante proporción del estado excitado $\text{Hf}^+(\text{}^4\text{F})$ en la población total de iones bajo las condiciones experimentales en las que se realizaron las determinaciones². Como se muestra en la Figura 9, la participación de este estado excitado de los reactivos permite que la reacción ocurra a lo largo del canal ${}^4\text{A}$ asociado a los productos $\text{HfOH}^+ + \text{H}$.

Capítulo 6. CONCLUSIONES

En este trabajo estudiamos por medio de métodos químico cuánticos las interacciones de la molécula de H₂O con los iones Sr⁺, Ba⁺, La⁺ y Hf⁺. Para las reacciones de la molécula de agua con Ba⁺ y Sr⁺ el producto más estable corresponde a la interacción electrostática entre los reactivos, y proviene del canal correspondiente al estado basal de los reactivos. No obstante, la distribución de productos detectadas experimentalmente para estas reacciones pueden interpretarse mediante un esquema de colisiones múltiples con las moléculas de helio presentes en el medio de reacción y los valores de la energía calculada para las asíntotas de SrOH⁺ + H y BaOH⁺ + H.

Los productos más estables para las reacciones de H₂O con La⁺ y Hf⁺ corresponden en ambos casos a la adición oxidante de la molécula de agua, en la cual el metal se inserta el enlace O-H para formar la estructura HO-M-H⁺. No obstante, para ambas interacciones se detectaron canales energéticamente viables que conectan a la estructura de insertada con los productos de eliminación de hidrógeno molecular MO⁺ + H₂ observado experimentalmente para estas interacciones.

En el caso de la reacción La⁺ + H₂O, la conjunción de los resultados experimentales obtenidos mediante espectrometría de masas y los perfiles de reacción calculados para los estados de

menos energía que emergen del estado basal y primer estado excitado de los reactivos permiten inferir que el acoplamiento espín-órbita entre estos estados juega un papel determinante en el mecanismo de reacción.

Los resultados obtenidos en este estudio son consistentes con los datos reportados experimentalmente para estas interacciones.

BIBLIOGRAFÍA

1. P. Cheng, G.K. Koyanagi, D.K. Bohme, *J. Phys. Chem. A*. 111 (2007) 8561.
2. K.K. Irikura, J.L. Beauchamp, *J. Phys. Chem.* 95 (1991) 8344
3. C.W. Bauschlicher, M. Sodupe, H. Partridge, *J. Chem. Phys.* 96 (1992) 4453.
4. R. Johnsen, H.L. Brown, M.A. Biondi, *J. Chem. Phys.* 55 (1971) 186.
5. D.E. Clemmer, N. Aristov, P.B. Armentrout, *J. Phys. Chem.* 97 (1993) 544.
6. Y.-M. Chen, D.E. Clemmer, P.B. Armentrout, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 11490.
7. D.E. Clemmer, Y.-M. Chen, F.A. Khan, P.B. Armentrout, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 6522.
8. D.E. Clemmer, Y.-M. Chen, N. Aristov, P.B. Armentrout, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 7538.
9. Y. Nakao, K. Hirao, *J. Chem. Phys.* 114 (2001) 5216.
10. A. Irigoras, O. Elizalde, I. Silanes, J.E. Fowler, J.M. Ugalde, *J. Am. Chem. Soc.* 122 (2000)114.
11. A. Irigoras, J.E. Fowler, J.M. Ugalde, *J. Am. Chem. Soc.* 121 (1999) 574.
12. A. Irigoras, J.E. Fowler, J.M. Ugalde, *J. Am. Chem. Soc.* 121 (1999) 8549.
13. S. Chiodo, O. Kondakova, M.D.C. Michelini, N. Russo, E. Sicilia, A. Irigoras, J.M.Ugalde, *J. Phys. Chem. A* 108 (2004) 1069.
14. D.G. Musaev, S. Xu, S. Irle, M.C. Lin, *J. Phys. Chem. A* 110 (2006) 4495.
15. D. Cruz, J. Chamizo y A. Garritz, *Estructura Atómica: Un Enfoque Químico*, Addison Wesley Iberoamericana, 1987.

16. Chang, R. Chemistry. 5ª ed. McGraw-Hill. Inc. EUA,1994.
17. Levine,Ira N. Química Cuántica, 5º edición, Pearson Educación , Madrid,2001.
18. Andrés, J.; Bertrán, J. Química teórica y computacional. Publicaciones de la Universidad Jaume I, D.L. 2000.
19. Casabó, J. Estructura atómica y enlace químico, Editorial Reverté, S. A. Barcelona, España, 2002.
20. Richards, W.D. Ab initio orbital calculations for chemistry. 2ª ed. Oxford University Press. New York,1985.
21. F. Weigend, R. Ahlrichs, Phys. Chem. Chem. Phys. 7 (2005) 3297.
22. D. Feller, J. Comp. Chem. 17 (1996) 1571.
23. K.L. Schuchardt et al., J. Chem. Inf. Model. 47 (2007) 1045.
24. M. Kaupp, P.V. Schleyer, H. Stoll, H. Preuss, J. Chem. Phys. 94 (1991) 1360.
25. M. Dolg, H. Stoll, A. Savin, H. Preuss, Theor. Chim. Acta 75 (1989) 173.
26. D. Andrae, U. Haeussermann, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss, Theor. Chim. Acta 77(1990) 123.
27. W.J. Hehre, R. Ditchfield, J.A. Pople, J. Chem. Phys. 56 (1972) 2257.
28. P.C. Hariharan, J.A. Pople, Theor. Chim. Acta 28 (1973) 213.
29. T. Clark, J. Chandrasekhar, P.V.R. Schleyer, J. Comput. Chem. 4 (1983) 294.
30. M.W. Schmidt et al., J. Comput. Chem. 14 (1993) 1347
31. J.M. Rintelman, I. Adamovic, S. Varganov, M.S. Gordon, J. Chem. Phys. 122 (2005) 044105.

32. C.E. Moore, Atomic Energy Levels, U.S. GPO, Washington, DC, 1952.
33. J.N. Harvey, M. Aschi, H. Schwarz, W. Koch, Theor. Chem. Acc. 99 (1988) 5.
34. C. Moore, Nat. Stand. Ref. Data Ser., Nat. Bur. Stand. (U.S.) 34, (1970).