



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

ANALISIS TEORICO DE LOS ESTADOS GENERADOS
DURANTE LA INTERACCION SUSTRATO
(Ni₉) - ADSORBATO (H).



EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA

T E S I S

Que para obtener el Titulo de:

Q U I M I C O

P r e s e n t a :

SANDRA ALVARADO FUENTES

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

México, D. F.

1989



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 está 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.

INDICE

Pág.

Introducción	1
I. El Método	6
II. El Cálculo	17
III. Resultados y Discusión	21
IV. Conclusiones	64
Referencias	66

Introducción. -

El estudio de los fenómenos catalíticos ha sido, desde hace muchos años, un área de gran interés para los científicos, pero hasta hace poco, sólo se contaban como herramientas para su estudio métodos químicos tradicionales. Sin embargo, en los últimos años, se han desarrollado técnicas espectroscópicas que han permitido un mayor conocimiento de tales fenómenos.

Hasta hace poco se pensaba que las superficies eran magnéticamente muertas¹; es decir, que no poseían magnetización lo cual se debía, como se comprobó más tarde, al hecho de que presentaban un gas adsorbido, fenómeno que produce una disminución considerable en la magnetización. Los últimos estudios experimentales que emplean técnicas de ultra alto vacío (UHV), reportan magnetización de los átomos superficiales y disminución continua de ésta al adentrarse en el seno del material.²⁻⁵

Por otro lado, se han desarrollado técnicas experimentales para el estudio de cúmulos metálicos de menos de 10 átomos⁶⁻⁹. El interés experimental de los cúmulos metálicos surge, originalmente, del hecho de que los catalizadores metálicos son usualmente microcristales dispersados de un tamaño entre 10 y 1000Å.

Como consecuencia de lo anterior, recientemente se ha dado un interés especial al estudio de los metales de transición, pues su comportamiento como catalizadores es de considerable importancia, ya que se encuentra en una gran variedad de procesos que van desde la elaboración industrial de productos químicos, hasta los procesos que tienen lugar en sistemas biológicos.

En términos generales, un catalizador¹⁰ es una entidad que cambia la velocidad de una reacción química, tomando parte íntimamente en ella, pero sin formar parte de los productos. En la catálisis heterogénea, por lo general, las especies reaccionantes son adsorbidas químicamente por la superficie del sólido, formando compuestos intermedios en la superficie y separándose luego de ella como producto final.

Aún no se sabe con certeza qué propiedades hacen que determinadas superficies sean buenos catalizadores, no obstante que en el campo teórico ha habido un gran desarrollo de modelos que intentan resolver la ecuación de Schroedinger, aplicada a sistemas de interés en catálisis heterogénea. De entre estos modelos podemos mencionar los siguientes:

-El método Hartree-Fock (HF), donde la función de onda total del sistema Ψ , se expresa como una combinación lineal de productos antisimetrizados de funciones de onda monoeléctricas ψ_i haciendo uso de ciertas aproximaciones.

-El método Hartree-Fock-Slater (HFS), que aplica aproximaciones estadísticas al intercambio, y

-Los métodos que se basan en la teoría de funcionales de la densidad,¹¹ donde se intenta relacionar la energía de un sistema con su densidad electrónica, sin necesidad de calcular previamente la función de onda. Ejemplos de ello son el modelo X_{α} , $X_{\alpha\beta}$, etc.

Algunos de los métodos arriba mencionados, han logrado explicar ciertos comportamientos observados. Sin embargo, para entender los fenómenos a nivel electrónico, es indispensable conocer la clase de átomos que forman la superficie, la geometría del material, la manera en que están ligados los átomos, el estado magnético de la superficie, etc.

El problema que aquí nos concierne está relacionado con lo anterior y, para el caso del níquel, se intenta modelar la superficie mediante un cúmulo de nueve átomos de níquel (sustrato), que interactúa con un átomo de hidrógeno (adsorbato) para la determinación de propiedades electrónicas locales. La elección de dicho cúmulo se llevó a cabo con base en el hecho de que, sabiendo que existen tres sitios de quimisorción preferenciales para el hidrógeno ("atop", "center" y "bridge"), en el cúmulo con

que se trabaja, se asegura que se tienen estos sitios. No existe hasta ahora un método adecuado que incluya los efectos de intercambio y correlación y, además, involucre explícitamente a los electrones 4s y 3d del metal de transición debido en gran parte a la complejidad de las interacciones y al inmenso número de estados que se generan durante cualquier reacción que involucre a los metales de transición.

Por ejemplo, en las técnicas ab initio-CI convencionales, para el cálculo de una función de onda de una molécula de tamaño medio, es necesario evaluar alrededor de 10^6 integrales y resolver ecuaciones seculares de alto grado; luego entonces, para el sistema que aquí tratamos, estos métodos resultan poco prácticos, aún con las más grandes computadoras y más si queremos incluir de manera explícita a los electrones tipo 4s y 3d. Cálculos de tipo ab-initio en sistemas más simples como Cu_2 , demuestran que aunque la contribución de los 3d es pequeña ($\approx 5\%$), su importancia en la energía de unión es muy fuerte ($\approx 20\%$).

Así pues, el objetivo de este trabajo consiste en calcular, a primeros principios, la interacción sustrato (Ni_9)-adsorbato(H) en la posición "atop", incluyendo explícitamente tanto a los electrones 3d como 4s, mediante el método celular de dispersión múltiple en la aproximación $\alpha\beta$ para el potencial de intercambio-correlación.

La idea central de este trabajo consiste en presentar una discusión exhaustiva de los estados electrónicos generados durante la interacción cúmulo-adsorbato. Anteriormente, Cuán¹² había presentado el análisis de un solo estado electrónico. Presentamos ahora el análisis de siete estados electrónicos más esperando que con este nuevo panorama se logren entender los efectos o características responsables que hacen que un sistema sea un excelente catalizador.

El desarrollo del trabajo se presenta en cuatro partes, a saber: en la primera parte se da un panorama general del fundamento teórico del modelo empleado; a continuación se describe el camino seguido, en materia de cómputo, para llevar a cabo el cálculo y obtener los resultados que se presentan en la tercera parte, junto con la discusión exhaustiva de los mismos y, finalmente, en el capítulo cuarto, se concluye acerca del trabajo realizado.

I. El Método.

El modelo X_α surge de la idea de Slater¹³, quien demostró que, para tener una exactitud similar a la de HF en el estudio de estructuras electrónicas de átomos, moléculas y sólidos, debía introducirse en la ecuación para el potencial de intercambio, correspondiente a un gas de electrones libres de Slater, un factor multiplicativo α , que toma un valor diferente para cada átomo. De manera detallada, tenemos:

Las ecuaciones de Hartree-Fock pueden obtenerse haciendo variar las funciones de onda monoeléctricas $u_i(r)$ en la función tipo determinante:

$$\psi_{HF} = \frac{1}{N!^{1/2}} \begin{vmatrix} u_1(r_1) & \dots & u_1(r_n) \\ \vdots & & \vdots \\ u_n(r_1) & \dots & u_n(r_n) \end{vmatrix} \dots \quad (1)$$

siendo $\frac{1}{N!^{1/2}}$, un factor de normalización.

Con esta función de onda se pide que la energía total (ecuación 2), sea un extremo sujeto a la condición de ortogonalidad de los orbitales de espín.

$$\frac{1}{N!} \int \begin{vmatrix} u_1^*(r_1) & \dots & u_1^*(r_n) \\ \vdots & & \vdots \\ u_n^*(r_1) & \dots & u_n^*(r_n) \end{vmatrix} \hat{H} \begin{vmatrix} u_1(r_1) & \dots & u_1(r_n) \\ \vdots & & \vdots \\ u_n(r_1) & \dots & u_n(r_n) \end{vmatrix} dr_1 \dots dr_n \dots \quad (2)$$

donde \hat{H} es el operador hamiltoniano y u_1 son las funciones que dependen de las coordenadas espaciales y de espín.

Las ecuaciones resultantes son, en unidades atómicas, de la forma:

$$[-v_1^2 + V_c(1)]u_1(1) - \sum_j n_j \int u_j^*(2) u_1(2) g_{12} dv_2 u_j(1) = \epsilon_1 u_1 \quad (3)$$

donde: $-v^2$ es el operador de energía cinética; V_c es el potencial coulombico que actúa sobre el electrón en la posición 1; el último término del lado izquierdo es el término de intercambio y la integración sobre dv_2 incluye al espín del segundo electrón; g_{12} equivale a $2/r_{12}$ y r_{12} es la distancia entre los puntos 1 y 2.

Una función de onda que se aproxima más a la verdadera solución de la ecuación de Schroedinger es:

$$\psi_{CI} = \sum c_1 \psi_{HF1} \quad (4)$$

que es una combinación lineal de funciones de onda tipo determinante que permite incluir energía de correlación mediante interacción de configuraciones.

De la ecuación (3), se observa que el segundo término no tiene la forma de un potencial que multiplica al orbital $u_1(r)$, como en la ecuación de Hartree:

$$[-v_1^2 + V_c(1) + V_{x_1}(1)]u_1 = \epsilon_1 u_1 \quad (5)$$

por lo que Slater reescribió la ecuación (3) como sigue:

$$[-v_1^2 + V_c(1) + V_{xHF}(1)]u_1(1) = \epsilon_1 u_1(1) \quad (6)$$

donde V_{xHF} es el término de intercambio y corresponde al potencial de una carga electrónica removida de una región que rodea la posición del electrón i conocida como "agujero de Fermi".

La ecuación (6) da buenas aproximaciones para cálculos atómicos, pero al intentar aplicarla a sistemas más grandes como moléculas, cúmulos o estado sólido, el problema se complica, por lo que es necesario introducir aproximaciones al término de intercambio.

La primera aproximación que se hace, consiste en tomar como factor de peso la probabilidad de que un electrón en la posición i esté en el estado u_i , de donde surge la expresión:

$$\bar{V}_{\text{xHF}}^{\uparrow} = - \frac{\sum_j n_j \int u_j(2) u_j(1) u_i(2) g_{12} dv_2}{\sum_k n_k u_k(1) u_k(1)} \quad (7)$$

donde \uparrow denota espín \uparrow o espín \downarrow .

Bloch y Dirac¹⁴ evaluaron (7) de manera exacta para un gas de electrones libres, obteniendo:

$$\bar{V}_{\text{xHF}}^{\uparrow}(1) = V_{\text{xS}}^{\uparrow}(\rho^{\uparrow}, r) = -6(3/4\pi \rho^{\uparrow}(r))^{1/3} \quad (8)$$

Por otro lado, Gaspar, Kohn y Sham¹⁵, reemplazaron el término de intercambio por el de un gas de electrones libres en la energía total y aplicaron el método variacional para obtener:

$$V_{\text{xGKS}} = 2/3 V_{\text{xS}} \quad (9)$$

Introduciéndose así el parámetro α para dar lugar al potencial X_α o de Slater¹³ :

$$V_{x\alpha}^{\uparrow}([\rho^{\uparrow}], r) = \alpha V_{xS}^{\uparrow} = -6\alpha [3/4\pi \rho^{\uparrow}(r)]^{1/3} \dots (10)$$

Con este potencial de intercambio se obtiene que la energía total estadística X_α sea:

$$\langle EX_\alpha \rangle = \sum_1^n \int u_1^*(1) f_1 u_1(1) dv_1 + 1/2 \int \rho(1) \rho(2) g_{12} dv_1 dv_2 + 1/2 \int [\rho^{\uparrow}(1) U_{x\alpha\uparrow}(1) + \rho^{\downarrow}(1) U_{x\alpha\downarrow}(1)] dv_1 \dots (11)$$

donde: $U_{x\alpha\uparrow}([\rho_\uparrow], r) = -6 (3/2)\alpha [3/4\pi \rho_\uparrow(r)]^{1/3} \dots (12)$

exhibe una dependencia lineal, negativa, sobre el parámetro de intercambio α ; esto implica que no podemos determinar α minimizando la energía total X_α , pues no muestra un mínimo como una función de α . Se han empleado criterios empíricos y teóricos para su determinación. Los primeros consisten en variar α de manera que la propiedad física calculada (potencial de ionización, energía de disociación, etc), concuerde con la experimental.

Concretamente, α se puede determinar mediante:

- a) Elegir σ de manera que la energía total estadística X_α , sea igual a la energía exacta HF para el mismo átomo.¹⁶
- b) Minimizar el valor esperado de la energía HF empleando los orbitales X_α .¹⁷

c) Elegir α de manera que se satisfaga el teorema virial:

$$V = -2T,^{18}$$

El modelo $X_{\alpha\beta}$.

Posterior al modelo X_{α} , Herman, Van Dyke y Ortenburger(HVO)¹⁹ propusieron una corrección al potencial de Slater a través de los gradientes de la densidad para tomar en cuenta la no homogeneidad del sistema, introduciendo entonces el parámetro β .

Siguiendo un método variacional, obtienen la siguiente expresión para el potencial de intercambio $V_{x\alpha\beta}$:

$$V_{x\alpha\beta}^{\gamma}(\rho^{\gamma}, r) = [1 + \beta/\alpha G(\rho^{\gamma})] \alpha V_{xS}(\rho, r) \dots (12)$$

en donde:

$$G(\rho^{\gamma}) = [\rho^{\gamma}/2]^{-2/3} \{4/3 (|V_{\rho^{\gamma}}/\rho)^2 - 2 V_{\rho^{\gamma}}^2/\rho^{\gamma}\} \dots (13)$$

Herman et. al. determinan α y β de manera que la energía total del sistema fuera mínima. El valor para α es $2/3$ y β varía ligeramente de un átomo a otro. Schwarz y Herman obtienen que $\beta \approx 0.003$ empleando el criterio $E_{HF} = E_{x\alpha\beta}$ y $\beta \approx 0.0025$ si se emplea el criterio del teorema del virial o bien, minimizar E_{HF} empleando orbitales $X_{\alpha\beta}$. Entonces, introduciendo β , es posible asignar el mismo valor del parámetro dominante del intercambio $\alpha=2/3$ a todos los átomos.

En nuestro laboratorio hemos encontrado de manera heurística que el valor de 0.0025 para β da resultados consistentes para los diversos sistemas que hemos estudiado.

Dispersión múltiple y el método celular.-

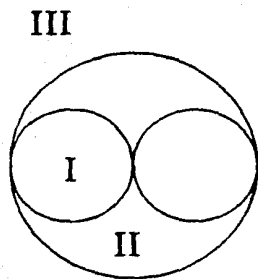
El método de dispersión múltiple es una técnica computacional que puede emplearse para resolver la ecuación monoeléctronica $X_{\alpha\beta}$. Es un método que busca las soluciones de los electrones sujetos a un potencial local.

El método celular de dispersión múltiple en la aproximación $X_{\alpha\beta}$, es un modelo rápido y que da buenas aproximaciones en el estudio de moléculas grandes o cúmulos atómicos al compararse con los métodos de HF, con la sencillez de las ecuaciones de Hartree pero que incluye además, los términos de intercambio y correlación.

En el método se hace una partición del espacio, para la cual se han empleado tres diferentes criterios:

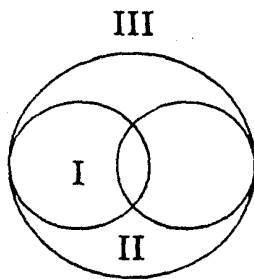
a) esferas tangentes (MF).- *muffin-tin*. En 1958, Leonard Eyges²⁰ resolvió, mediante dispersión múltiple, el problema mecánico cuántico de una partícula ligada a un conjunto de potenciales esféricamente simétricos, no traslapantes y de alcance finito. En este método, el potencial total es una suma de términos no-traslapantes:

Diferentes Modelos para la Particion del Espacio.



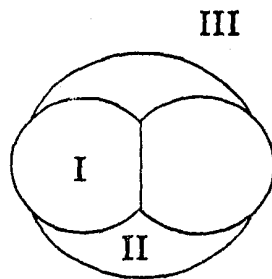
"muffin-tin"

1a



esferas traslapantes

1b



"celular"

1c

FIGURA 1

- $V(r) = \sum v_i$, siendo v_i el potencial para cada región. (fig. 1a)
- b) esferas traslapantes (OS). - los radios muffin tin se hacen crecer sin importar que una zona del espacio esté contenida en dos regiones diferentes. (fig. 1b)
- c) esferas truncadas (TS o celular). - las regiones son celdas ajenas que, en principio, pueden tomar cualquier forma. En la práctica, se trazan esferas de radio mayor que la mitad de la longitud del enlace y se truncan con un plano que contiene a la intersección de ambos, alrededor de los centros atómicos. (fig. 1c)

En los dos últimos casos se obtienen mejores resultados que en el primero, pues se disminuye la zona intersticial; sin embargo, la deducción de las ecuaciones para aquéllos no se ha logrado hasta el momento debido a la complejidad de las mismas.

La partición del espacio, lleva al cálculo de potenciales en tres diferentes regiones: atómica (I), exterior (III) e intersticial (II). (Ver fig. 1).

La región atómica es el espacio contenido dentro de las esferas centradas en los núcleos, la región exterior es la región que se encuentra fuera de la esfera exterior que es una esfera "artificial" con que se rodea a todo el cúmulo y la región intersticial comprende las regiones entre las esferas atómicas y la esfera exterior. En la región intersticial, el potencial se promedia volumétricamente y, en las dos restantes, se promedia esféricamente.

La solución de la ecuación de Schroedinger monoeléctronica en cada una de las regiones del sistema para un potencial local dado, conduce a un sistema de ecuaciones lineales homogéneas que forman lo que se llama ecuaciones seculares de dispersión múltiple. La ecuación de Schroedinger monoeléctronica, en Rydbergs, es:

$$[-V^2+V(r)]\Psi(r)=\epsilon\Psi(r) \quad . \quad . \quad . \quad (14)$$

donde:

$$V(r)=V_c(r)+V_{xc}(r) \quad . \quad . \quad . \quad (15)$$

siendo V_c la energía potencial coulombica que actúa sobre un electrón en un punto, que surge del núcleo y la densidad de carga total de todos los electrones del sistema y V_{xc} es la contribución local al intercambio y la correlación.

Para resolver la ecuación (14) en cada región, siempre podemos escribir:

$$V^1(r)=\sum_L V_L^1(r) Y_L(r) \quad , \quad L=(l,m) \quad . \quad . \quad . \quad (16)$$

Las soluciones de (1) en las regiones atómica y exterior, se realizan numéricamente, mientras que en la región intersticial, la solución es analítica. En el lenguaje de dispersión múltiple, se usa el término dispersor para cada una de las regiones atómicas del cúmulo y a la solución $\phi_1(r)$ en la región interatómica se le divide en una onda incidente y una onda dispersada:

$$\psi_2(r)=\psi_{inc}(r)+\psi_{disp}(r) \quad . \quad . \quad . \quad (17)$$

Una vez que se tienen las soluciones en cada una de las regiones del cúmulo, se usa el formalismo de dispersión múltiple para acoplarlas sobre la superficie de las esferas, haciéndose lo mismo con las primeras derivadas. Hecho esto, se requiere que la onda incidente en una región dada sea igual a la onda dispersada por todas las demás regiones. De esta manera, se llega a un sistema de ecuaciones lineales homogéneas que sólo tendrán solución cuando el determinante de los coeficientes valga cero. La descripción de lo anterior, implica tratar con la teoría de funciones especiales y de Green que, por su complejidad, no se discuten aquí.

A partir de las funciones de onda así calculadas, se evalúa una nueva densidad electrónica de acuerdo a la siguiente expresión:

$$\rho(\Gamma_1) = n \int \psi^*(\Gamma) \psi(\Gamma) d\Gamma_2 \dots d\Gamma_n \quad (18)$$

donde: $\Gamma = \Gamma_1 \Gamma_2 \Gamma_3 \dots \Gamma_n$

Con este nuevo potencial, se calculan unas nuevas funciones de onda monoeléctricas y, a partir de ellas, se obtiene una nueva densidad, repitiendo el proceso hasta alcanzar la autoconsistencia.

Dado que se trata de un cálculo a primeros principios, no debe depender de la parametrización. Para un potencial estadístico de intercambio, se puede lograr la independencia de la parametrización por medio del esquema $X_{\alpha\beta}$

propuesto por Herman et. al., que, como ya se mencionó, corrige la homogeneidad de $\rho(r)$, en donde tenemos:

$$V_{\alpha\beta}(r)=[\alpha+\beta G(\rho)]V_{XS}(r) \quad . \quad . \quad . \quad (19)$$

con:

$$G(\rho)=1/\rho^{2/3}\{4/3(V\rho/\rho^2)-2V^2\rho/\rho\} \quad . \quad . \quad . \quad (20)$$

Y $\rho(r)$ es la densidad electrónica.

Se ha demostrado que la inclusión de $G(\rho)$ hace posible fijar ambos parámetros en: $\alpha=2/3$ y $\beta=0.0025$, quedando entonces como parámetros universales.

El potencial de intercambio-correlación descrito, es el que emplearemos en este trabajo.

II. El Cálculo.-

En este capítulo se describe el camino seguido para obtener la serie de resultados que aparecen en la tercera parte del trabajo.

El cúmulo Ni₉-H estudiado, se muestra en la fig. 2.

Para armar el cálculo, es necesario, rigurosamente, seguir la secuencia:

i) Obtener de una densidad electrónica atómica del níquel esféricamente simétrica del átomo libre, con una ocupación fraccional de los electrones de valencia lo más cercana a la que se espera en la superficie. Esta se calcula mediante un programa de estructura electrónica atómica (HEX)²¹, donde el intercambio estadístico que se utiliza en la descripción del potencial es el $X_{\alpha\beta}$.

ii) Tomar la misma configuración electrónica para los nueve átomos del cúmulo e introducir la geometría del sistema mediante otro programa (MOLPOT),²² obteniendo un potencial molecular con una superposición de potenciales y densidades atómicas.

iii) Asignar radios a las celdas atómicas y a la esfera exterior. Para inicial el proceso de autoconsistencia, se emplea el programa CELULAR.²³

SISTEMA NI9-H

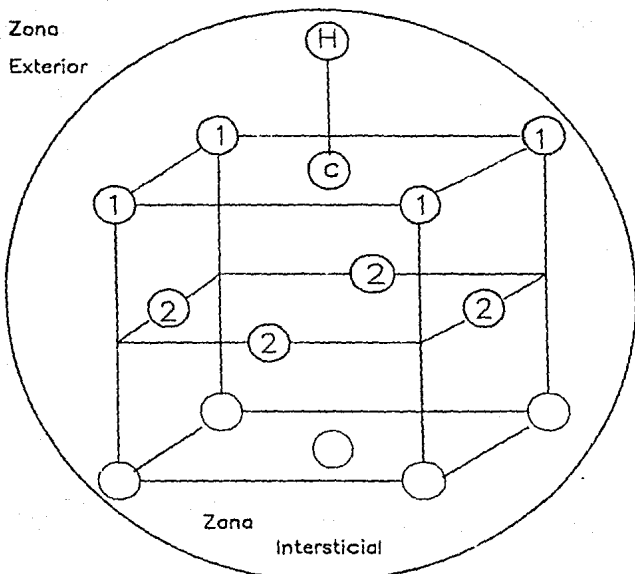


FIGURA 2.- Partición del espacio para el cúmulo de Ni₉ tomado a partir de la celda fcc del cristal. La tapa inferior no numerada, no se incluye en el cálculo.

Sin embargo, en este trabajo se partió ya de un potencial tipo celular, pues en un estudio previo²⁴ realizado en el Departamento de Física y Química Teórica, se llevó a cabo el estudio del mismo cúmulo que aquí consideramos (Ni_9 en espacio libre), enfocando la atención a la magnetización superficial en níquel (fcc). Posteriormente y dentro del mismo Departamento, se efectuó el cálculo de la estructura electrónica del sistema Ni_9-H ¹², partiendo del cúmulo de Ni_9 convergido por Magallanes.²⁴ En este segundo trabajo, Cuán¹² llevó a cabo la convergencia del sistema para diferentes distancias Ni_c-H y una sola ocupación de niveles energéticos; o sea, para un solo estado electrónico del sistema.

Como es bien sabido, durante la interacción de una superficie con un adsorbato, se genera un número extraordinariamente grande de estados electrónicos. Luego entonces, de la variedad de estados intermedios que se obtienen, es posible llevar a cabo el análisis cuantitativo en las propiedades que influyen en los fenómenos catalíticos.

Los orbitales moleculares se simetrizan de acuerdo al grupo puntual C_{4v} , que es al que pertenece el cúmulo y sin modificar la simetría durante todo el proceso de quimisorción, lo que permite que disminuya el tamaño de los determinantes por resolver. La simetrización se realiza utilizando el programa GROUP THEORY,²⁵ que determina

el número de tipos de átomos diferentes en el cúmulo, a través del empleo de las coordenadas de cada átomo y del dato de la especie a que pertenece. Posteriormente, da los coeficientes que corresponden a cada uno de los orbitales atómicos para cada l y, a su vez, para cada representación irreducible.

Una vez encontrados los eigenvalores, se procede a la ocupación de los estados, llevando a cabo ocho diferentes ocupaciones, incluida la del cálculo realizado por Cuán,¹² trabajo donde se obtuvo una distancia de equilibrio de 2.06Å y un mínimo de energía de -27120.125Ry. Para las otras configuraciones, se convergieron los cálculos a la distancia del mínimo con la idea de analizar otros estados electrónicos de menor energía y, sólo para algunos de ellos, se estudiaron también diferentes distancias $Ni-C-H$ para obtener sus respectivas curvas de Morse. Para aquéllas configuraciones en las que se obtuvo la curva de Morse, el mínimo de energía cae alrededor de 2.06Å.

A continuación se presentan los resultados obtenidos del cálculo, así como un análisis detallado de ellos.

III. Resultados y Discusión.

Como se mencionó en el capítulo anterior, se sabe que, durante la interacción de un cúmulo con un adsorbato, se genera una gran cantidad de niveles energéticos, cuyas diferentes ocupaciones dan lugar a un número extraordinariamente grande de diferentes estados electrónicos del sistema. Los cúmulos, comparados con las moléculas pequeñas estables, tienen claramente, muchos más estados de baja energía casi degenerados.

En este trabajo sólo se analizan algunos estados, dado que es prácticamente imposible estudiar todos, además de que la reacción es de una gran complejidad. Por otra parte, en nuestro cálculo consideramos a los electrones 3d del níquel como electrones de valencia, siendo éste un nivel altamente degenerado, lo que contribuye, de manera considerable, al origen de tan diversos estados electrónicos. El objetivo de este estudio, es obtener una comprensión detallada de los factores electrónicos en el proceso de quimisorción.

Los cúmulos de metales de transición han sido ampliamente estudiados mediante varias técnicas teóricas como lo son: métodos ab initio, métodos semiempíricos y métodos tipo X_{α} . Se ha demostrado que los métodos ab initio son

lo son: métodos ab-initio, métodos semiempíricos y métodos tipo X_{α} . Se ha demostrado que los métodos ab-initio son capaces de modelar de manera adecuada, las interacciones de los sistemas pero, usualmente, deben hacer uso de suposiciones sobre la estructura atómica dominante. En cambio, los métodos semiempíricos, no emplean tales suposiciones, pero no son capaces de modelar bien las interacciones de los sistemas. Por su parte, en el método X_{α} , aunque ya toma en cuenta la contribución al intercambio, no es posible universalizar el parámetro α .

En cálculos de tipo ab-initio para cúmulos de níquel, por Sieghban et. al.¹⁵, mediante el método ECP, es necesario hacer al menos dos suposiciones: la primera es que el estado atómico dominante es el $d^{n+1}s$. Esto para Ni y Cu es también un estado de baja energía para el átomo libre, aunque no lo es para Co y Fe, por ejemplo. La segunda y más fuerte suposición es que los orbitales "d" del metal de transición no deben participar en el enlace con el adsorbato. Sin embargo, en un trabajo anterior¹⁶ sobre la disociación de H_2 en la posición "atop" en una superficie de Ni(100), se demuestra que el enlace con los electrones "d" resulta importante.

Casi paralelo a lo anterior, Shustorovich et al²⁸, mencionan, basados en datos experimentales que "la banda d debe estar involucrada significativamente en la formación del enlace con cualquier adsorbato."

Dentro de los métodos semiempíricos está el trabajo de Ruette et al²⁹, mediante la técnica MINDO/SR para $Ni_{14}-H$, donde se parametriza con datos experimentales. Dentro de este esquema, el enlace cúmulo-hidrógeno, es esencialmente de carácter "s".

Finalmente, utilizando el método X_{α} , se obtienen resultados en los que aún falta considerar la correlación.

Método	Energía de quimisorción	Longitud de enlace
ab-initio ²⁶	61.1kcal/mol	0.92Å
semiempírico ²⁹	40.8kcal/mol	1.50Å
experimental ²⁸	63.0kcal/mol	1.0 Å

TABLA 1. Resultados obtenidos para cúmulos de níquel e hidrógeno (Ni+H), mediante diferentes métodos teóricos comparados con los mejores resultados experimentales.

En este trabajo, empleando el método celular de dispersión múltiple en la aproximación $X_{\alpha\beta}$ (MS-Celular- $X_{\alpha\beta}$), se lograron converger siete diferentes estados electrónicos.

Para cuatro de ellos (I, II, IV y V), fue posible obtener una serie de puntos que dan lugar a las correspondientes curvas de Morse. Para los otros tres estados (III, VI y VII), sólo se tiene un punto a la distancia 2.06Å, alrededor de la cual se hallan los mínimos de los otros estados encontrados. El estado de menor energía se encontró a -27120.893Ry y el de mayor energía, presenta su mínimo a -27120.125Ry. (Fig. 3)

Para los estados I, II, IV y V podemos obtener las energías de quimisorción:

Estado electrónico	I	II
$E_T(Ni_9-H)$	-27120.125Ry	-27120.133Ry
$E_T(Ni_9+H)$	-27120.058Ry	-27120.096Ry
Energía de quimisorción	20.32kcal/mol	11.22kcal/mol

Estado electrónico	IV	V
$E_T(Ni_9-H)$	-27120.276	-27120.345
$E_T(Ni_9+H)$	-27120.238	-27120.299
Energía de quimisorción	11.52kcal/mol	13.95kcal/mol

A continuación se obtuvo, para cada estado, el espectro electrónico de energías orbitales en el mínimo de las curvas I, II, IV y V y en los puntos III, VI y VII. Estos se reportan en las figuras 6 a 12.

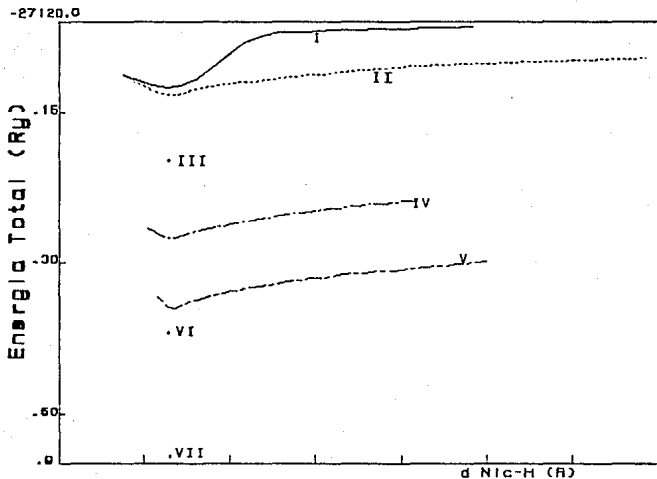


FIGURA 3.- Energía total de los estados generados durante la interacción de un cúmulo (Ni₃d), con un átomo de hidrógeno (H) en la posición "atop".

Para cada estado electrónico, se manejaron 111 niveles empleando orbitales moleculares simetrizados; es decir, que se construyeron mediante una combinación lineal de orbitales atómicos simetrizados en el grupo puntual de simetría del sistema, C_{4v} , y los diferentes orbitales moleculares son: A_1 , B_1 , B_2 , A_2 y E, que son las representaciones irreducibles de este sistema.

Como se puede ver en los mapas 4-10, de los niveles susceptibles de ocupación, se presenta una estructura de bandas para cada uno de los diferentes tipos de átomos, notando que la banda más profunda corresponde al átomo central en todos los casos. Para el átomo central, la banda de niveles correspondiente, presenta una cierta localización de sus electrones tipo "d", aunque también, parte de los electrones "d" del átomo central, se encuentra mezclada en otros niveles con los electrones del primero y segundo plano. Por otra parte, la banda correspondiente a los niveles del átomo central sólo se presenta en cuatro de las cinco representaciones, apareciendo alrededor de -0.6 y $-0.8Ry$ en los primeros estados electrónicos y acortándose esta banda al ir hacia el estado de mayor profundidad (VII), conservando además, una cierta degeneración entre sus estados. También aparece un desdoblamiento entre las bandas, asociado al espín. Este desdoblamiento es más fuerte para los primeros estados (I-IV) y es menor para los últimos (V-VII).

A la banda del níquel central, le sigue en profundidad, la banda de electrones "d" del segundo plano, que muestra una mezcla considerable con el Ni_c , así como una fuerte dependencia de la simetría del cúmulo. La banda a menor profundidad, es la que corresponde al primer plano, la cual presenta una distribución más o menos uniforme en las cinco representaciones y apareciendo casi por completo mezclada con la banda del segundo plano. Los niveles menos profundos, varían al pasar de un estado a otro; así, para los estados I y II, dichos niveles se encuentran en las representaciones A_1 , A_2 , B_2 y E; para los estados III a VII, se encuentran en A_1 , B_1 , B_2 y E.

Esta distribución de niveles energéticos, es consistente con el número de coordinación (N) de los diferentes tipos de átomos, entendiéndose por N, el número de primeros vecinos que presenta el átomo en cuestión. Así, los átomos del primer plano, presentan un $N=3$, los del segundo plano un $N=5$ y, el átomo central tiene el mayor valor con un $N=8$.

Ahora bien, en cuanto a las energías orbitales para el adsorbato, se encuentra que aparecen mezclados con los niveles de los átomos del segundo plano en los estados electrónicos I y II; con los niveles del átomo central para III y IV; con los niveles de los átomos del primer plano en

el espín mayoritario y del segundo plano en el espín minoritario para V. Finalmente, para VI y VII, aparecen mezclados con los niveles de átomo central y átomos del primer plano en el espín mayoritario y con los átomos del segundo y primer plano en el espín minoritario.

Sin embargo, se encuentra que los orbitales que contienen la interacción cúmulo-hidrógeno pertenecen, en todos los casos (estados I-VII), a la representación A_1 y que, además, dicho enlace cúmulo-hidrógeno se lleva a cabo, de manera global, tanto con los niveles de espín mayoritario como con los de espín minoritario, por lo que decimos que el enlace cúmulo-hidrógeno está totalmente deslocalizado en los orbitales moleculares tipo A_1 de ambos espines.

Otro detalle que se aprecia claramente, es que la representación A_1 es de carácter enlazante, lo cual refuerza lo expuesto anteriormente y la representación E es de carácter antienlazante. Además, es de notar que, al ir del estado I al V, la polarizabilidad del sistema se ve aumentada, mientras que al continuar del estado V al VII, dicha propiedad se ve disminuida y aún más que en el estado I. Esto puede verse de las figuras 11 a 17, donde se presentan las densidades de estados (DOS) en unidades arbitrarias para cada espín y la altura a la que se encuentra el nivel de Fermi, para cada uno de los estados electrónicos estudiados.

ESTADO ELECTRONICO II.

Espin mayoritario

Espin minoritario

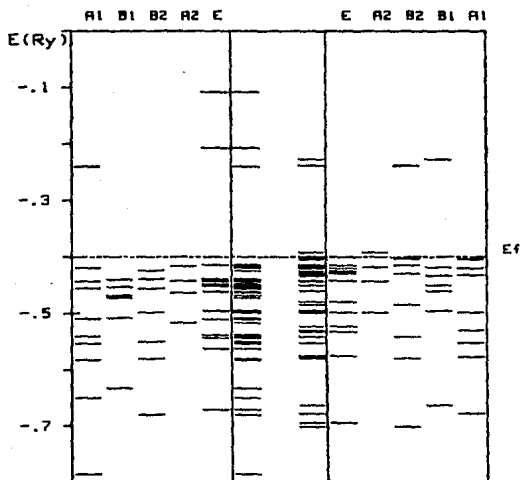


FIGURA 5.- Espectro de energías orbitales del sistema Ni_9-H para el estado electrónico II, a la distancia internuclear Ni_9-H de 2.06Å.

ESTADO ELECTRONICO III

Espin mayoritario

Espin minoritario

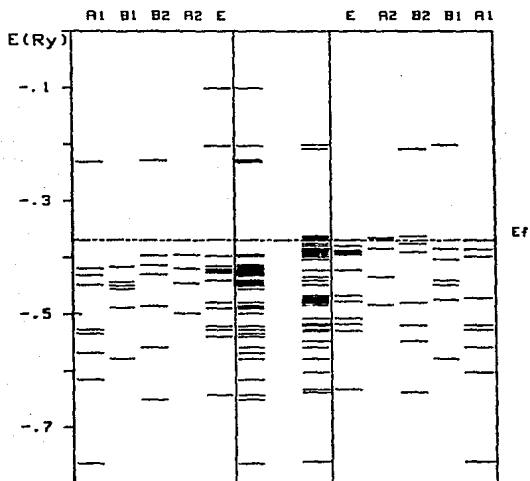


FIGURA 6.- Espectro de energías orbitales del sistema Ni_9-H para el estado electrónico III, a la distancia internuclear Ni_9-H de 2.06Å.

ESTADO ELECTRONICO IV.

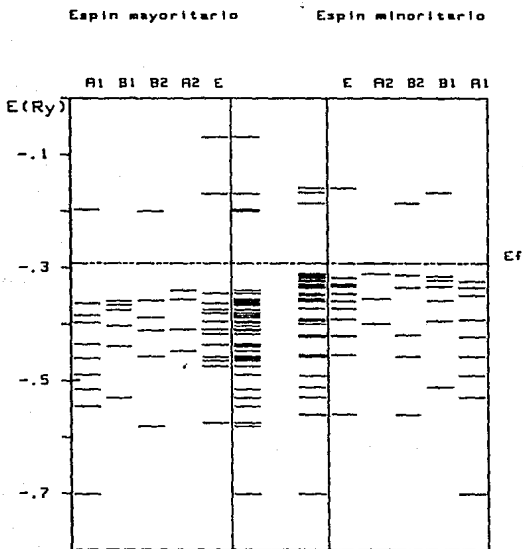


FIGURA 7.- Espectro de energías orbitales del sistema Ni_9-H para el estado electrónico IV, a la distancia internuclear Ni_c-H de 2.06A.

ESTADO ELECTRONICO V.

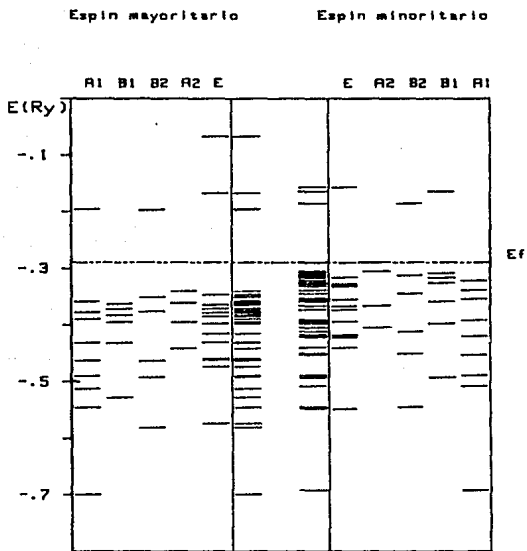


FIGURA 8.- Espectro de energías orbitales del sistema Ni_c-H para el estado electrónico V, a la distancia internuclear Ni_c-H de 2.06Å.

ESTADO ELECTRONICO VI

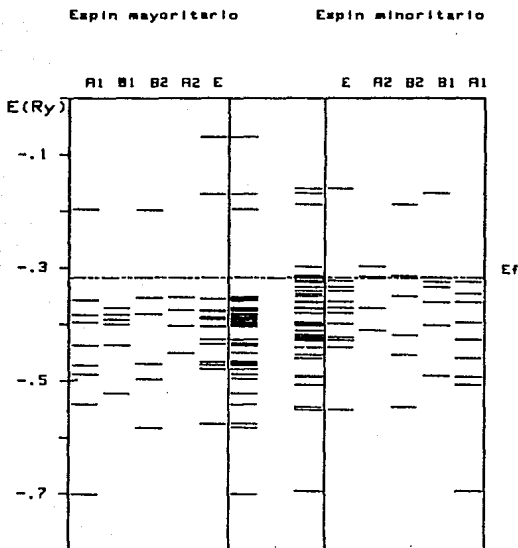


FIGURA 9.- Espectro de energías orbitales del sistema Ni_9-H para el estado electrónico VI, a la distancia internuclear Ni_c-H de 2.06Å.

La densidad de estados que se muestra en las figuras 11 a 17 para los diferentes estados electrónicos, se obtiene mediante una aproximación por gaussianas³⁰ a cada energía orbital. De las figuras 11 y 12, se observa que el nivel de Fermi cae en una región de alta DOS, lo que indica que los ordenamientos magnéticos en las superficie son inestables; en cambio, para los demás estados, el nivel de Fermi cae en regiones de menor densidad, lo que se traduce en un ordenamiento magnético de mayor estabilidad. Por otro lado, estas figura muestran también el desdoblamiento en los niveles del espectro del sistema, como un efecto de la interacción de intercambio.

Se ha manejado la idea de que en los procesos de quimisorción, el adsorbato, en este caso el hidrógeno, absorbe carga del cúmulo³¹ por otro lado, Salliar y Hoffmann³² encontraron que el factor crítico en la activación de la superficie es la transferencia electrónica del metal.

Para cada uno de los siete estados estudiados, se analizó el comportamiento de la carga del hidrógeno obteniendo, para los estados I, II, IV y V, una tendencia decreciente en la carga del hidrógeno con la distancia; es decir que al acercarse el hidrógeno al cúmulo, aumenta la carga del adsorbato con respecto a la que tenía originalmente, lo que implica una transferencia de carga electrónica del cúmulo al hidrógeno (fig. 18).

ESTADO ELECTRONICO I.

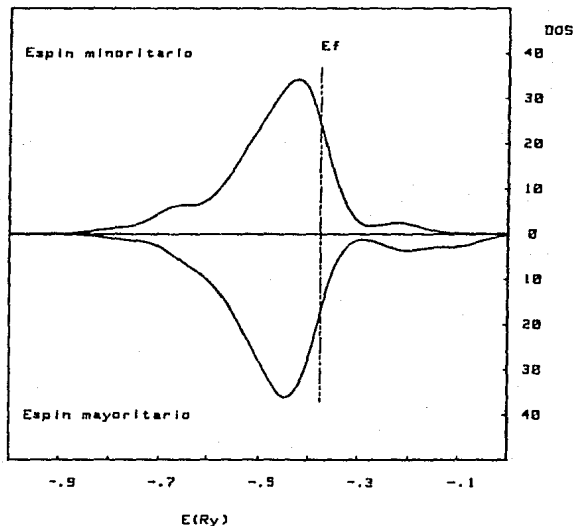


FIGURA 11.- Densidad de estados del sistema Ni_c-H para el estado electrónico I, a la distancia internuclear Ni_c-H de 2.06Å.

ESTADO ELECTRONICO II.

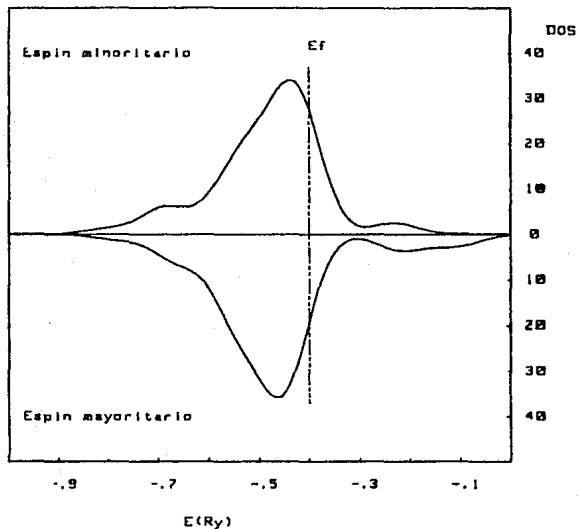


FIGURA 12.- Densidad de estados del sistema $Ni_{\sigma} - H$ para el estado electrónico II, a la distancia internuclear $Ni_c - H$ de 2.06A.

ESTADO ELECTRONICO III.

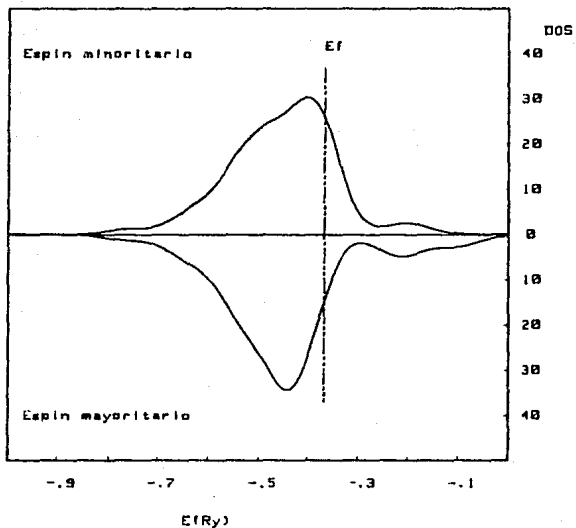


FIGURA 13.- Densidad de estados del sistema $Ni-H$ para el estado electrónico III, a la distancia internuclear $Ni-H$ de 2.06Å.

ESTADO ELECTRONICO IV.

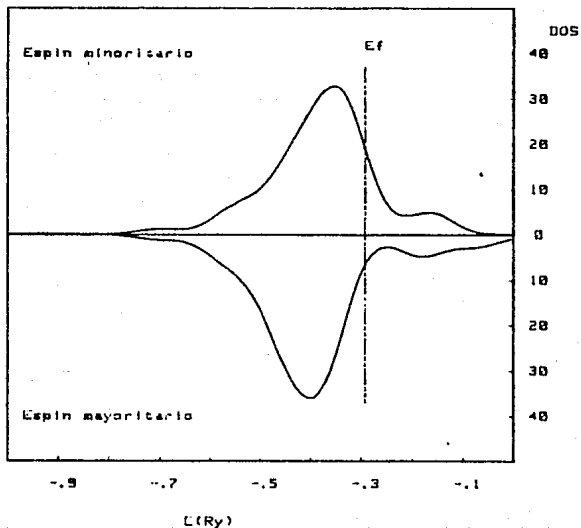


FIGURA 14.- Densidad de estados del sistema Ni₉-H para el estado electrónico IV, a la distancia internuclear Ni_c-H de 2.06Å.

ESTADO ELECTRONICO V.

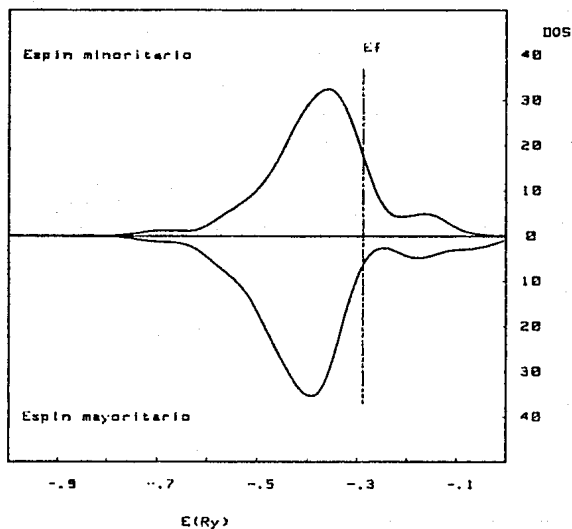


FIGURA 15.- Densidad de estados del sistema $Ni_{\sigma}-H$ para el estado electrónico V, a la distancia internuclear $Ni_{\sigma}-H$ de 2.06Å.

ESTADO ELECTRONICO VI.

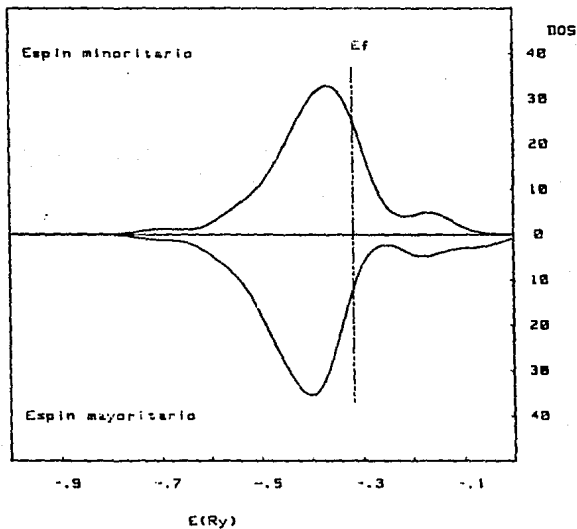


FIGURA 16.- Densidad de estados del sistema Ni_O-H para el estado electrónico VI, a la distancia internuclear Ni_c-H de 2.06Å.

ESTADO ELECTRONICO VII

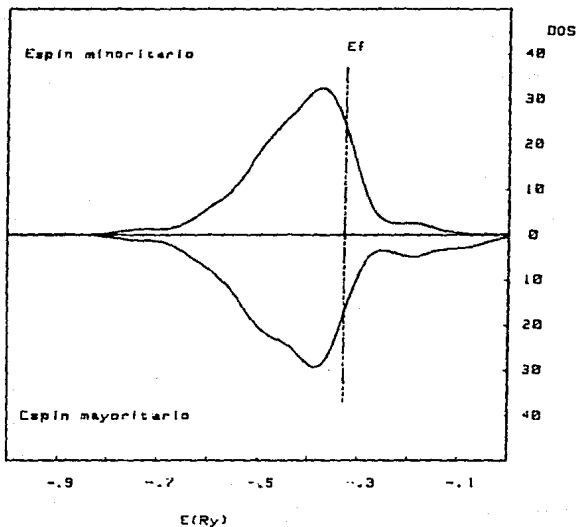


FIGURA 17.- Densidad de estados del sistema Ni₉-H para el estado electrónico VII, a la distancia internuclear Ni_c-H de 2.06Å.

Posteriormente, se estudian simultáneamente, la carga y el espín del hidrógeno (ver fig. 19 y tabla 2) en el punto mínimo de energía para los estados I, II, IV y V y en los puntos encontrados para los estados III, VI y VII.

Con respecto a la variación del espín, se observa que, para los estados V, VI y VII, el hidrógeno tiene una mayor capacidad de capturar la carga electrónica que va a dar al espín minoritario, como se vio en los espectros de energías orbitales, lo que se refleja en una menor polarización del espín del hidrógeno. El comportamiento de estas dos propiedades (carga y espín), dista mucho de ser lineal o de presentar alguna tendencia clara y definida, como se aprecia en la fig. 19, lo cual se atribuye a la fuerte intervención de los electrones "d" durante la interacción.

En cuanto a la transferencia de carga, dicha transferencia, cualitativamente tiene la tendencia correcta para obtener un valor cuantitativo, por lo que es necesario llevar a cabo un análisis de carga. Este análisis se efectuó mediante los esquemas Cases-Karplus (C-K)³³ y Garritz-Vela (G-V)³⁴, que dan resultados muy parecidos entre sí, por lo que reportamos únicamente uno de ellos (G-V) para los estados I, V y VII que corresponden a: la mayor energía total (-27120.125Ry), menor energía total (-27120.893Ry) y a una energía total que consideramos intermedia (-27120.345Ry), respectivamente.

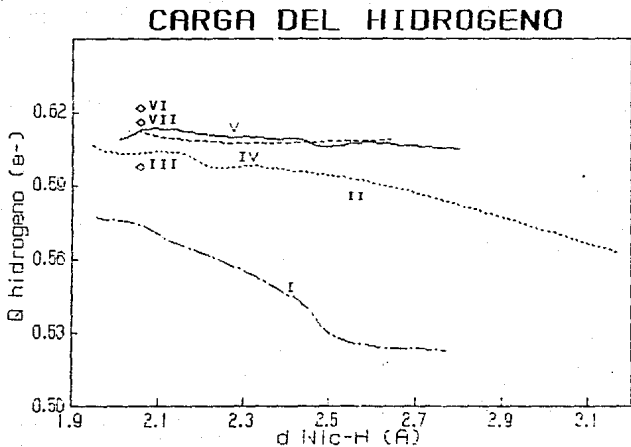


FIGURA 18.- Comportamiento de la carga del hidrógeno en la interacción Ni_0-H , en función de la distancia internuclear Ni_0-H .

Estado electrónico	Energía total (Ry)	Carga del hidrógeno (e ⁻)	Espín del hidrógeno (e ⁻)
I	-27120.125	0.65	-0.17
II	-27120.133	0.82	-0.04
III	-27120.198	0.89	0.01
IV	-27120.276	0.80	-0.10
V	-27120.345	0.81	-0.09
VI	-27120.369	0.89	-0.05
VII	-27120.893	0.89	—

TABLA 2.- Variación de carga y espín del hidrógeno al ir de un estado electrónico a otro a la distancia cúmulo-hidrógeno 2.06Å.

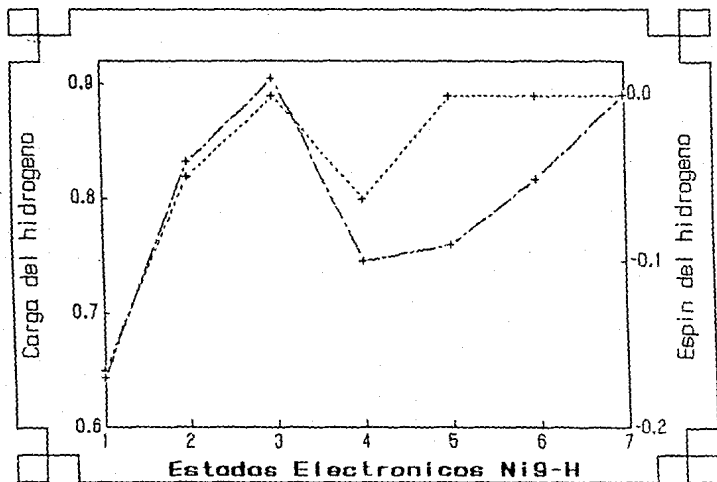


FIGURA 19.- Variación de la carga y espín del hidrogeno al ir de un estado electrónico a otro, a la distancia internuclear $Ni-H$ de 2.06Å.

Para el estado I (tabla 3), se tiene que la polarización del espín del hidrógeno no presenta un valor muy grande, lo cual se espera, según lo encontrado por Cuán¹² con respecto a que se da un apareamiento de electrones al ir formándose el enlace químico del hidrógeno con los átomos del níquel. Para el estado V (tabla 4), dicha polarización del hidrógeno disminuye, en valor absoluto, de 0.265e- para el estado I, a 0.095e- ; y para el estado VII (tabla 5), la polarización se ve disminuida aún más, hasta una casi total cancelación del espín. Este efecto es una particularidad del cálculo, ya que resulta meramente casual la disminución en la polarización del hidrógeno al ir a estados más profundos.

De este mismo análisis de carga se obtiene la magnetización promedio del cúmulo para cada estado: I, V y VII. Para el primero, se tiene un valor de 0.31spa; para el segundo, la magnetización es de 0.51spa y para el último, se tiene un valor igual al del estado I, o sea 0.31spa. Cabe hacer notar que, el valor experimental de magnetización en el "bulto" de níquel, es de 0.56spa y que los valores que obtenemos son menores dado que se está modelando la adsorción de un adsorbato que, se sabe, modifica la magnetización de la superficie, provocando una disminución.

Los resultados experimentales para la quimisorción de hidrógeno en sustratos magnéticos de metales de transición,

no es concluyente sobre la presencia de un momento localizado en el adsorbato, aunque dan indicios de que la magnetización de la superficie es diferente antes y después de la adsorción del hidrógeno^{35,36}. No obstante, Ure et al³⁷ obtienen un momento magnético local en el átomo de hidrógeno adsorbido. Este momento magnético local es resultado y debe afectar la magnetización del sustrato.

De estas mismas tablas (3,4 y 5), es posible determinar el carácter ferromagnético o antiferromagnético del sistema. Para el estado electrónico I, se obtiene un ordenamiento antiferromagnético del átomo central respecto de sus átomos vecinos del primero y segundo plano. Para los estados electrónicos V y VII, en cambio, el ordenamiento en ambos, resulta ser de tipo ferromagnético, viéndose casi anulado el espín minoritario del hidrógeno, lo cual debe atribuirse nuevamente, al casi total apareamiento entre el espín del hidrógeno y los del níquel central, principalmente.

Así pues, el enlace químico convencional corresponde a la interacción de un orbital tipo " dz^2 " del níquel y el orbital " s " del hidrógeno, es decir: $Ni \rangle - H \rangle$. Cuantitativamente, tenemos que para el estado I, las contribuciones son: $Ni (0.49 dz^2) - H (-0.27 s)$; para el estado V: $Ni (-0.52 dz^2) - H (-0.09 s)$ y para el estado VII: $Ni (-0.34 dz^2) - H (0.004 s)$.

ATOMO	ESPIN	s	p	d
Ni _c	↑	3.36462	6.52067	4.62927
	↓	3.33965	6.44192	4.13071
s↑ + s↓		6.70427	12.96259	8.75998
s↑ - s↓		0.02497	0.07875	0.49856

Ni ₁	↑	3.44755	6.11969	4.34183
	↓	3.39808	6.11574	4.63623
s↑ + s↓		6.84563	12.23543	8.97808
s↑ - s↓		0.04947	0.00395	-0.29442

Ni ₂	↑	3.34072	6.19171	4.36840
	↓	3.30209	6.16867	4.52334
s↑ + s↓		6.64281	12.36038	8.89174
s↑ - s↓		0.03863	0.02304	-0.15494

H	↑	0.24392	0.00195	
	↓	0.56924	0.00177	
s↑ + s↓		0.75316	0.00372	
s↑ - s↓		-0.26532	0.00018	

TABLA 3.- Análisis de carga por espín y por componente de momento angular "l" para cada uno de los diferentes átomos en el sistema a la distancia 2.06Å y para la energía total -27120.125Ry (estado electrónico I).

ATOMO	ESPIN	s	p	d
Ni _c	↑	3.95967	6.47319	4.19219
	↓	3.33954	6.47562	4.71605
	s↑ + s↓	6.68721	12.95281	8.90824
	s↑ - s↓	0.02013	-0.00643	-0.52986

Ni ₁	↑	3.30697	6.13525	4.30905
	↓	3.32793	6.13684	4.65116
	s↑ + s↓	6.63490	12.27209	8.96021
	s↑ - s↓	-0.02096	-0.00159	-0.34211

Ni ₂	↑	3.31761	6.17031	4.16566
	↓	3.34851	6.19274	4.84627
	s↑ + s↓	6.66612	12.36305	9.01193
	s↑ - s↓	-0.03090	-0.02243	-0.68061

H	↑	0.35939	0.00218	
	↓	0.45454	0.00244	
	s↑ + s↓	0.81393	0.00462	
	s↑ - s↓	-0.09515	-0.00026	

TABLA 4.- Análisis de carga por espín y por componente de momento angular "l" para cada uno de los diferentes átomos en el sistema a la distancia de 2.06Å y para la energía total -27120.345 Ry (estado electrónico V).

ATOMO	ESPIN	s	p	d
Ni _c	↑	3.95205	6.49092	4.26182
	↓	3.35138	5.52291	4.60640
	s↑ + s↓	6.70343	13.01083	8.86822
	s↑ - s↓	0.00067	-0.04899	-0.34458

Ni ₁	↑	3.26504	6.11714	4.48669
	↓	3.29977	6.12032	4.65006
	s↑ + s↓	6.56481	12.23746	9.13675
	s↑ - s↓	-0.03473	-0.00318	-0.16337

Ni ₂	↑	3.35928	6.20042	4.18291
	↓	3.35891	6.20333	4.63375
	s↑ + s↓	6.71719	12.40676	8.81666
	s↑ - s↓	-0.00063	-0.00010	-0.45084

H	↑	0.44853	0.00268	
	↓	0.44487	0.00291	
	s↑ + s↓	0.89340	0.00559	
	s↑ - s↓	0.00366	-0.00023	

TABLA 5.- Análisis de carga por espín y por componente de momento angular "l" para cada uno de los diferentes átomos en el sistema a la distancia de 2.06Å y para la energía total -27120.893Ry (estado electrónico VII).

Siegbahn y Blomberg,³⁸ demuestran que la quimisorción del hidrógeno en la posición atop está dominada por la interacción con el átomo del níquel central.

Finalmente, se estudia la interacción de intercambio. Para los estados I, II, IV y V, es posible analizar el comportamiento de dicha energía como función de la distancia internuclear $Ni_c - H$ y comparar el modelo X_α con el empleado en este trabajo que es el $X_{\alpha\beta}$ (tabla 6, figura 20).

Para el primer estado (I), las energías de intercambio tanto α como $\alpha\beta$, tienden a un valor constante en el límite de especies separadas ($Ni_c + H$), lo cual era de esperarse, mientras que a la distancia de equilibrio, las contribuciones al intercambio crecen anormalmente (tabla 8, figura 21).

Para el segundo estado (II), las contribuciones al intercambio total, tienden a un valor constante a distancias internucleares, $Ni_c - H$, grandes, como en el caso anterior; mientras que a la distancia internuclear de equilibrio, la energía de intercambio $X_{\alpha\beta}$ adquiere un mínimo. En cuanto a la contribución X_α , decrece, por sí sola, sin límite en función de la distancia internuclear $Ni_c - H$. La presencia de un mínimo local en $\alpha\beta$, se debe, entonces, a la contribución " β " en su totalidad. Por otra parte, se ha encontrado que la contribución " β " contiene aproximadamente un 10% de la correlación electrónica, que ya es considerable.

En cuanto al estado IV, las contribuciones al intercambio presentan comportamientos muy fuera de los obtenidos para los otros tres estados, pues las curvas crecen de manera abrupta y sin límite con la distancia.

El estado V proporciona, por el contrario, valiosa información acerca de la importancia de la interacción de intercambio en el sistema. Las contribuciones al intercambio X_α y $X_{\alpha\beta}$, presentan un mínimo local a la distancia internuclear, $Ni_c - H$, a la que ocurre un mínimo en la energía total. Ambas contribuciones, α y $\alpha\beta$, tienden a un valor constante a grandes distancias internucleares. Sin embargo, a nivel X_α , el intercambio en las especies separadas, $Ni_0 + H$, es mayor que en el complejo $Ni_0 - H$; mientras que a nivel $X_{\alpha\beta}$, el intercambio en las especies separadas, $Ni_0 + H$, es de menor energía que en el complejo $Ni_0 - H$. Esto último es razonable, y se debe al hecho de que en las especies separadas, el espín total de ellas es mayor que el que presentan en el estado quimisorbido. Durante la quimisorción, el espín total del hidrógeno se cancela casi totalmente, como ya se mencionó, mientras que la magnetización del cúmulo, Ni_0 , disminuye drásticamente.

Cabe hacer notar que en el presente estudio no se analizaron cúmulos de diferente tamaño, pero puede ser éste un factor importante en la comprensión total de los factores

electrónicos involucrados durante el proceso de quimisorción. Panas et al,³⁹ por ejemplo, encuentran una fuerte relación entre las oscilaciones de las energías de quimisorción de hidrógeno atómico, con el tamaño del cúmulo y hace algunos años, Smalley et al^{40,41}, obtuvieron información experimental detallada sobre la reactividad de cúmulos de metales de transición con moléculas de hidrógeno, donde para Ni encontraron que todos los cúmulos resultaban activos con un pequeño aumento de actividad al aumentar el tamaño del cúmulo.

Así pues, según sea el ritmo con el que se desarrollen nuevas técnicas experimentales para estudiar cúmulos pequeños, los cálculos de los mismos resultarán directamente comparables con los experimentales ya que, en algunos casos, el trabajo experimental ha mostrado que las propiedades de cúmulos pequeños son diferentes de los de las superficies metálicas.

Una vez estudiada ampliamente la quimisorción de hidrógeno atómico, el problema puede extenderse a la quimisorción de hidrógeno molecular, en particular para la posición atop, para la que se ha encontrado⁴²⁻⁴⁴ que se requiere un estado atómico accesible del átomo atop con orbitales 3d y 4s semiocupados.

ESTADO ELECTRONICO	INTERCAMBIO $X_{\alpha\beta}$ (Ry)	INTERCAMBIO X_{α} (Ry)
I	-1107.4104	-1047.1069
II	-1107.3738	-1047.0436
III	-1107.3358	-1047.0617
IV	-1107.6175	-1047.3535
V	-1107.6208	-1047.3749
VI	-1107.5750	-1047.3255
VII	-1107.7027	-1047.3891

TABLA 6 .- Variación de los potenciales de intercambio $X_{\alpha\beta}$ y X_{α} para los distintos estados electrónicos estudiados.

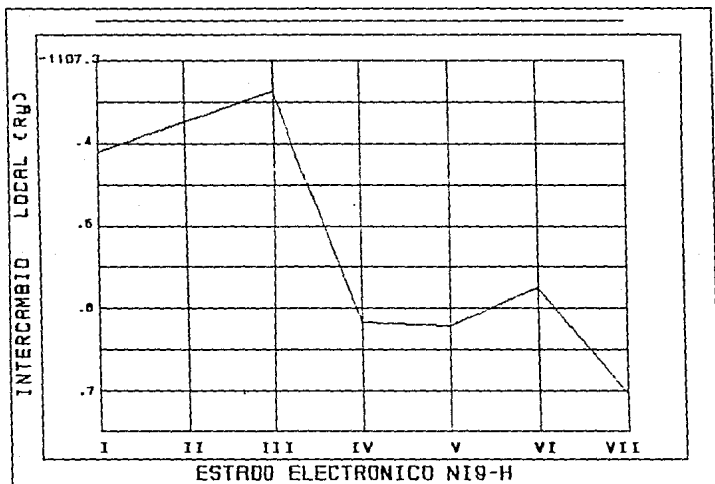


FIGURA 20.- Variación de los potenciales de intercambio, para cada estado electrónico, a la distancia internuclear de equilibrio $Ni_9 - H$.

ESTADO ELECTRONICO I.

$d_{Ni_c} - H (Å)$	I N T E R C A M B I O	
	$X_{\alpha} (Ry)$	$X_{\alpha\beta} (Ry)$
1.95	-1047.1154	-1107.3733
2.06	-1047.1069	-1107.4104
2.11	-1047.1084	-1107.4187
2.27	-1047.1867	-1107.5455
2.38	-1047.1893	-1107.5513
2.51	-1047.1948	-1107.5612
2.64	-1047.2007	-1107.5680
2.77	-1047.1859	-1107.5457

ESTADO ELECTRONICO V.

$d_{Ni_c} - H (Å)$	I N T E R C A M B I O	
	$X_{\alpha} (Ry)$	$X_{\alpha\beta} (Ry)$
2.03	-1047.3597	-1107.5831
2.06	-1047.3749	-1107.6208
2.11	-1047.3705	-1107.6252
2.22	-1047.3519	-1107.6204
2.27	-1047.3485	-1107.6228
2.32	-1047.3463	-1107.6258
2.38	-1047.3405	-1107.6243
2.43	-1047.3389	-1107.6266
2.48	-1047.3383	-1107.6293
2.53	-1047.3344	-1107.6281
2.59	-1047.3318	-1107.6278
2.64	-1047.3296	-1107.6275
2.69	-1047.3274	-1107.6270
2.80	-1047.3255	-1107.6271

TABLAS 8 y 10.- Intercambio estadístico X_{α} y $X_{\alpha\beta}$ en función de la distancia cúmulo-hidrógeno para los estados electrónicos I y V.

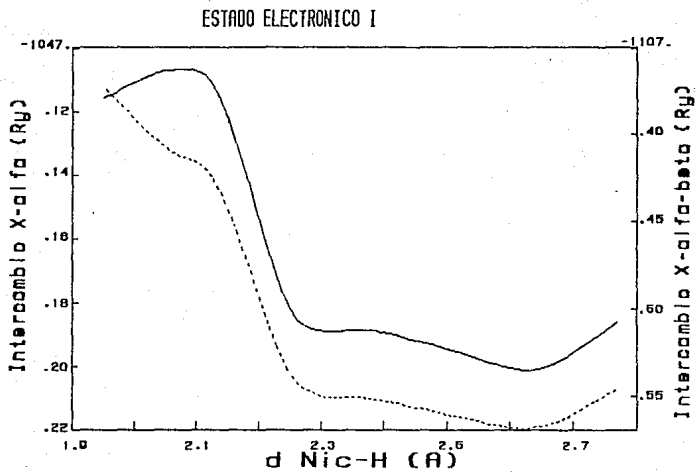


FIGURA 21.- Comportamiento de la energía de intercambio X_{α} (—) y $X_{\alpha\beta}$ (---), en función de la distancia cúmulo-hidrógeno para el estado electrónico I.

ESTADO ELECTRONICO V

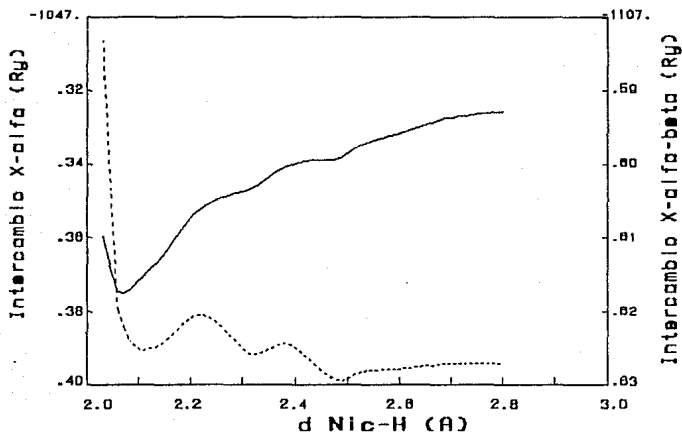


FIGURA 22.- Comportamiento de la energía de intercambio X_α (—) y X_β (---), en función de la distancia cúmulo-hidrógeno para el estado electrónico V.

ESTADO ELECTRONICO II.

$d_{Ni_c - H} (\text{Å})$	I N T E R C A M B I O	
	$X_{\alpha} (\text{Ry})$	$X_{\alpha\beta} (\text{Ry})$
1.98	-1047.0516	-1107.3442
2.06	-1047.0436	-1107.3738
2.11	-1047.0369	-1107.3745
2.16	-1047.0273	-1107.3710
2.22	-1047.0202	-1107.3691
2.32	-1046.9979	-1107.3546
2.38	-1046.9953	-1107.3556
2.43	-1046.9883	-1107.3515
2.48	-1046.9771	-1107.3415
2.53	-1046.9802	-1107.3483
3.17	-1046.9802	-1107.3483

ESTADO ELECTRONICO IV.

$d_{Ni_c - H} (\text{Å})$	I N T E R C A M B I O	
	$X_{\alpha} (\text{Ry})$	$X_{\alpha\beta} (\text{Ry})$
2.01	-1047.3613	-1107.5953
2.06	-1047.3535	-1107.6173
2.11	-1047.3424	-1107.6553
2.22	-1047.3243	-1107.6618
2.48	-1047.3551	-1107.6662
2.64	-1047.3369	-1107.6560

TABLAS 9 y 11 .- Intercambio estadístico X_{α} y $X_{\alpha\beta}$ en función de la distancia cúmulo-hidrógeno para los estados electrónicos II y IV.

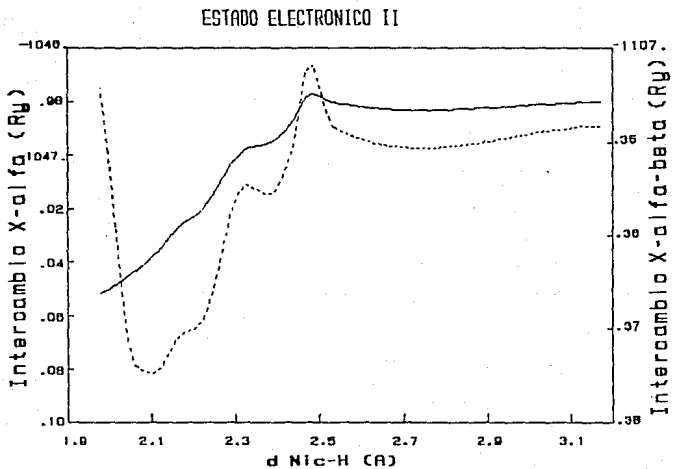


FIGURA 23.- Comportamiento de la energía de intercambio X_{α} (—) y $X_{\alpha\beta}$ (---), en función de la distancia cúmulo-hidrógeno para el estado electrónico II.

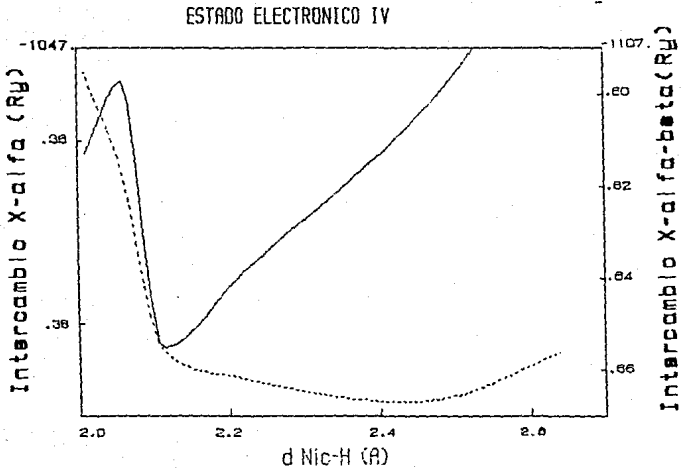


FIGURA 24.- Comportamiento de la energía de intercambio X_{α} (—) y $X_{\alpha\beta}$ (---), en función de la distancia cúmulo-hidrógeno para el estado electrónico IV.

IV. Conclusiones.

- Se observó que el desdoblamiento en los espines es mayor para los estados que se encuentran más localizados, por lo que se les caracteriza como más atómicos, siendo éstos los correspondientes al primer y segundo plano. En cambio, a los estados que se encuentran más cercanos al nivel de Fermi, son los menos localizados y se consideran de un carácter más molecular, siendo los estados del átomo central y del hidrógeno, los que caen en esta categoría.

- Magallanes²⁴ proponía, para el cúmulo de Ni₉ que, dado que en la representación A₁ se encuentran unos estados de tipo "s" con un desdoblamiento por espín muy pequeño y orbitales tipo "dz²", sería en estos estados donde se dieran los mayores cambios al entrar en contacto con un adsorbato. Esto resulta cierto para el sistema estudiado, pues son, justamente tales orbitales, los que participan en el enlace con el hidrógeno.

- Se comprobó que, al poner en contacto la superficie con el adsorbato (H), ésta se orienta de forma que se da una transferencia de carga que se realiza a través de los estados desocupados, principalmente. En cambio, el enlace que se

forma, se ve favorecido entre los orbitales de la representación A_1 .

- El hidrógeno adquiere carga del cúmulo; es decir, hay una transferencia de carga del cúmulo al hidrógeno, por lo que podemos referirnos a una reacción en que el sustrato se reduce y el adsorbato se oxida.

-Fue de gran importancia analizar las contribuciones al intercambio y comparar los esquemas X_α y $X_{\alpha\beta}$ para dar una idea, al menos cualitativa, de la importancia de la corrección por la no-homogeneidad de la densidad electrónica en sistemas atómicos (parámetro β).

REFERENCIAS

- ¹ J. Tersoff and L.M. Falicov *Phys Rev B* 26,1058 (1982).
- ² D.E. Eastman, F.J. Himpsel and J.A. Knapp *Phys Rev Lett* 44,95 (1980).
- ³ F.J. Himpsel, J.A. Knapp and D.E Eastman *Phys Rev B* 19, 2919 (1979).
- ⁴ W. Eberhardt and E. W. Plummer *Phys. Rev B.* 21, 3245 (1980).
- ⁵ F. J. Himpsel, J.A. Knapp and D. E. Eastman, *Phys. Rev B* 19 2872 (1979).
- ⁶ M. Moskowitz and J. E. Hulse *J chem Phys* 66, 3938 (1977).
- ⁷ M. Moskowitz and J. E. Hulse *J. Chem Phys* 67,4721 (1977).
- ⁸ G. A. Ozin, and H. Huber *Inorg. Chem.* 17, 155 (1978).
- ⁹ W. Schulze, H. U. Becker and H. Abe. *Chem. Phys* 35, 177 (1978)
- ¹⁰ J. A. Blanco y R. Linarte. *Catálisis. Fundamentos y Aplicaciones Industriales.* Ed. Trillas. p.14 México (1976).
- ¹¹ Vonsovskii, S. V. *Magnetism.* Vol.1 John Wiley & Sons. New York (1977).
- ¹² Cuán H.,A. *Estructura Electrónica de Ni₉-H Durante el Proceso de la Quimisorción: el caso "atop".*México 40p.Tesis UNAM. Facultad de Química (1989).

- ¹³Slater, J. C. The Self-Consistent Field for Molecules and Solids: Quantum Theory of Molecules and Solids. Vol 4. McGraw-Hill. New York (1974).
- ¹⁴Bloch, F. *Z. Physik*, 57, 547 (1929).
P.A.M. Dirac, Proc. Cambridge, *Phil.Soc.* 26, 376, (1930).
- ¹⁵Gaspar, R. *Acta Physica* 3,263, (1954).
Konh, W. and Sham, L. *J. Phys. Rev.* 140,a1133 (1965).
- ¹⁶Schwarz. *Phys. Rev.* 85, 2466 (1972).
- ¹⁷Kmetko, E. A. *Phys. Rev.* A7, 37, (1970).
- ¹⁸Berrondo, M. and Goscinski. *Phys. Rev.* 184, 10 (1969).
- ¹⁹Herman, F., Van Dyke J. P. and Ortenburger I. B. *Phys. Rev. Lett.* 22, 807 (1969).
- ²⁰Eyges, L. *Phys. Rev.* 3, 683, (1958).
- ²¹D. Liberman, J. Waber and D. Cromer. Self-consistent fields Dirac-Slater Wave Functions of Atoms and Ions. I. Comparisons with previous calculations. *Phys Rev.* 137. A27-A33 (1965).
- ²²Garritz, A. Algunas Aplicaciones de los Métodos Estadísticos en el Cálculo de Estados Electrónicos en Átomos y Materia Condensada. Tesis de Maestría. Facultad de Química. UNAM. (1974).
- ²³Ashcroft, N. W. and Mermin, N. D. Solid State Physics. Ch. 11 Holt-Sanders International Editions. Philadelphia (1981).

- ²⁴Magallanes, O. V. Magnetización superficiales de materiales ferromagnéticos: Ni (100). México 71p. Tesis.UNAM. Facultad de Química (1986).
- ²⁵Wigner, E. P. Group Theory. Academic Press. New York (1959).
- ²⁶I. Panas, P. Siegbahn and U. Wahlgreen. Model studies of the chemisorption of hydrogen and oxygen on nickel surfaces II. Atomic chemisorption on Ni(100) In press.
- ²⁷P. E. M. Siegbahn, M. R. A. Blomberg and C. W. Bauschlicher *J. Chem, Phys.* 81, 2103 (1984).
- ²⁸R. Shustorovich, C. Bentzold and E.L. Muetterties *J. Phys Chem.* 87, 100 (1983).
- ²⁹Ruette, F., Blyholder, G., and Head, J. D. *Surf. Sci.* 137, 491 (1984).
Ruette, F., Hernández, A., and Ludeña, E. V. *Surf. Sci.* 151, 103 (1985).
- ³⁰Estrada G., Fernando. Estructura Electrónica de las Fases Ferromagnéticas de Co(hcp), Co(bcc) y Ni(fcc).73p.Tesis. Facultad de Química.UNAM. México (1989).
- ³¹Umrigar C. and Wilkins J. W. *Phys Rev Lett.* 54, 1551 (1985)
- ³²J. Y. Saillard and R. Hoffman. *J. Am. Chem. Soc.* 106,2006 (1984).

- ³³ Cases and Karplus. *Chem Phys. Lett.* 39, 33 (1976).
- ³⁴ Garritz A. and Vela A. *Chem Phys. Lett.* 73, 84, (1980),
- ³⁵ M. Landolt and M. Campagna. *Phys. Rev. Lett.* 39, 568, (1977)
- ³⁶ W. Gopel. *Suf. Sci.* 85, 400 (1979).
- ³⁷ J. E. Ure, E. V. Anda and N. Majlis. *Surf. Sci.* 99,689 (1980)
- ³⁸ P. E. M. Siegbahn and M. R. A. Blomberg *J. Chem Phys* 81, 2103 (1984).
- ³⁹ I. Panas, J. Schule, P. Siegbahn and U. Wahlgreen *Chem. Phys* 81, 2103 (1984).
- ⁴⁰ M. D. Morse, M. E. Geussic, J.R. Heath and R. E. Smalley *J. Chem Phys* 83, 2293, (1985).
- ⁴¹ M. E. Geussic, M. D. Morse and R. E Smalley *J. Chem Phys* 82,590, (1985).
- ⁴² M. R. A. Blomberg and P. E. M. Siegbahn. *J. Chem. Phys.* 78 5682, (1983).
- ⁴³ P. E. M. Siegbahn, M. R. A. Blomberg and C. W. Bauschlicher *J. Chem. Phys.* 81,, 1373, (1984).
- ⁴⁴ P. E. M. Siegbahn, M. R. A. Blomberg and C. W. Bauschlicher *J. Chem. Phys.* 81, 2103 (1984).

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA