



00571 1  
201  
**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO**

**FACULTAD DE QUIMICA**  
**DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO**

**“ESTUDIO QUIMICO CUANTICO DE LA ACTIVACION  
DE HIDROGENO MOLECULAR POR RUTENIO”**

**T E S I S**

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE  
MAESTRIA EN CIENCIAS QUIMICAS  
(FISICOQUIMICA)**

**P R E S E N T A**  
**FERNANDO COLMENARES LANDIN**

**MEXICO, D. F.**

**1990**

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



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

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

Todo el material contenido en esta tesis 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

INTRODUCCION	1
CAPITULO 1	
1.1.-La ecuación de Schrödinger independiente del tiempo y la aproximación de Born-Oppenheimer.	8
1.2.-El método autoconsistente de Hartree-Fock.	11
1.3.-Procedimiento Hartree-Fock restringido para sistemas de capa cerrada.	15
1.4.-Aproximación Hartree-Fock para sistemas de capas abiertas.	18
1.5.-La aplicación del esquema de pseudo-potenciales al estudio de interacciones moleculares.	22
1.6.-La consideración variacional de los efectos de la correlación electrónica a través de la Interacción de Configuraciones.	28
1.7.-Inclusión Perturbativa de la correlación electrónica.	31
CAPITULO 2	
2.1.-La interacción $MH_2$ : Algunos aspectos experimentales.	34
2.2.-Estudios teóricos sobre el sistema $MH_2$ .	38
CAPITULO 3	
3.1.-Método de Cálculo. Pseudopotenciales y bases utilizados.	43

## CAPITULO 4

### 4.1.-Discusión de Resultados.

Descripción de los estados de alta multiplicidad del sistema $RuH_2$ .	47
La naturaleza de los estados tripletes para la interacción $RuH_2$ .	53

### 4.2.-Conclusiones. 72

APENDICE.-Métodos computacionales empleados. 74

BIBLIOGRAFIA 79

## INTRODUCCION

El estudio de la química de la disociación de  $H_2$  por pequeños agregados metálicos es una área de gran interés, debido fundamentalmente a que la quimisorción y activación de esta molécula es probablemente la etapa de mayor importancia en diferentes procesos catalíticos.<sup>(1,2)</sup>

Dentro de este campo, en la última década se han publicado resultados sobre investigaciones teóricas y experimentales, en las cuales se ha considerado el estudio de la interacción  $M-H_2$ , donde M representa un átomo de un metal de transición, como una primera aproximación hacia la comprensión de sistemas más complicados.<sup>(5-12,15)</sup>

Entre otros, existen dos factores que han contribuido apreciablemente al desarrollo de esta línea de investigación. Por un lado, la caracterización espectroscópica y los estudios de fotoexcitación a partir de haces moleculares y del uso de la técnica de aislamiento matricial, se han convertido en fuentes importantes de información experimental en lo que respecta a la naturaleza de la interacción  $MH_2$ , así como a la reactividad asociada con diferentes estados electrónicos metálicos.<sup>(3-4,14)</sup>

Por otra parte, la relativa simplicidad de la reacción  $M + H_2$ , ha permitido en algunos casos la comparación casi directa entre los resultados obtenidos experimentalmente y aquellos predichos a partir de la química cuántica. Así, la tendencia hacia una estrecha relación entre las investigaciones teóricas y experimentales que actualmente se realizan en esta área, hace entonces atractivo e importante el estudio teórico de la reactividad y la naturaleza de la interacción  $M + H_2$ , la cual constituye uno de los procesos más simples en el que puede participar un metal de transición.

Cabe mencionar en este punto que los cálculos teóricos de sistemas en los que participan metales de transición, se dificultan apreciablemente debido a los problemas inherentes a la correlación electrónica, así como a la gran cantidad de estados electrónicos que generalmente surgen como consecuencia de la consideración de la capa d metálica. En este sentido, la aplicación de métodos que incluyen aproximaciones para la correlación electrónica, se ha convertido en una herramienta importante para la modelación del proceso de inserción del átomo metálico en la molécula de  $H_2$ .<sup>(5)</sup>

Dentro de este campo de investigación, uno de los aspectos de mayor interés es el que está relacionado con la reactividad química que presentan diferentes estados electrónicos del átomo metálico. En este sentido, las investigaciones teóricas se han orientado a la determinación de los posibles canales para la reacción  $M + H_2$ , a partir del análisis de las curvas de energía potencial asociadas al proceso de la relajación del enlace H-H en presencia del metal, para las diferentes geometrías de coordinación y distintos estados electrónicos metálicos.

La información así obtenida ha sido útil en algunos casos para proponer mecanismos de reacción,<sup>(13)</sup> establecer la selectividad de estados electrónicos y los canales viables para la reacción  $M + H_2$  en procesos de fotoexcitación<sup>(6)</sup> así como para analizar el potencial que presenta el metal hacia la captura y activación de la molécula de  $H_2$ ,<sup>(7-12)</sup> donde por activación de la molécula de hidrógeno se entiende el debilitamiento del enlace H-H que surge como consecuencia de la interacción de esta molécula con el átomo metálico.

Así, en la realización de estudios teóricos sobre la naturaleza de la interacción  $MH_2$ , la elección de los estados electrónicos metálicos juega un papel fundamental. Por otra parte, la participación de diferentes estados del metal, conduce a la posibilidad de cruces evitados por simetría, los

cuales se deben tomar en cuenta para la correcta descripción de la interacción entre el átomo metálico y la molécula de hidrógeno.

La consideración de estos dos factores, la selección de estados electrónicos y la existencia de cruces evitados por simetría, ha resultado crucial para la interpretación de algunos resultados teóricos. Así, M. E. Ruiz et al.<sup>(6)</sup> realizaron un estudio teórico (CI) de la interacción  $\text{Cu} + \text{H}_2$ , encontrando, entre otros resultados interesantes, que el único canal de entrada para esta reacción es el correspondiente al estado excitado  $\text{Cu}(^2\text{P})$ ; asimismo, a partir de la consideración de cruces evitados por simetría, estos autores proponen un mecanismo para la desactivación del Cobre a partir del estado excitado antes mencionado. Cabe mencionar que estas predicciones teóricas son consistentes con los resultados experimentales provenientes del estudio de este sistema a 12 K en aislamiento matricial.<sup>(14)</sup>

También en la línea de reacciones de fotoexcitación, Daniel y Veillard<sup>(13)</sup> han realizado contribuciones teóricas importantes orientadas al análisis de procesos fotoquímicos de moléculas organometálicas. De la consideración de las curvas de potencial para distintos estados electrónicos metálicos y de la existencia de cruces evitados por simetría, estos investigadores han sugerido mecanismos de reacción para diferentes reacciones, entre las que resalta por su similitud con la interacción  $\text{MH}_2$ , la fotoeliminación de  $\text{H}_2$  del compuesto  $\text{H}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ .

El presente trabajo pertenece a esta línea de investigación y consiste de un estudio teórico de la interacción que se establece entre un átomo de Rutenio y la molécula de  $\text{H}_2$ , para los canales de reacción asociados con la simetría  $\text{C}_{2v}$  que se correlacionan con el estado basal,  $\text{Ru}(^5\text{F};\text{d}^7\text{s}^1) + \text{H}_2$ , y con el primer estado excitado,  $\text{Ru}(^3\text{F};\text{d}^7\text{s}^1) + \text{H}_2$ , de los fragmentos separados.

Este sistema ha sido estudiado en forma casi simultánea

por Balasubramanian et al.<sup>(15)</sup>. Los resultados obtenidos por estos autores aparecieron publicados cuando la presente investigación se encontraba en una fase avanzada y algunos resultados preliminares habían sido presentados y aceptados para su publicación.<sup>(16)</sup> Aunque existe concordancia entre los resultados que se desprenden de ambas investigaciones, también existen diferencias notables en lo que concierne al enfoque metodológico y a la elección de los estados electrónicos metálicos considerados; la conjunción de estos dos factores conduce a interpretaciones esencialmente distintas en lo que se refiere al enlace químico en el sistema  $RuH_2$  y la activación del enlace de  $H_2$  por el átomo metálico.

En el presente trabajo, se discute la estabilidad del sistema  $RuH_2$  para los canales de reacción de la simetría  $C_{2v}$  arriba mencionados, en términos del análisis de las curvas de captura (i.e, las curvas de potencial para el proceso de acercamiento del átomo metálico a una molécula de  $H_2$ , cuando la distancia H-H se mantiene constante en el valor de equilibrio de la molécula aislada), las curvas de energía potencial correspondientes a la relajación del enlace de la molécula de  $H_2$  y la consideración de cruces evitados por simetría.

Para los estados de baja multiplicidad, se discute la naturaleza de la interacción  $RuH_2$  en términos del papel que juegan los cruces evitados por simetría entre las curvas que correlacionan con el estado triplete de más baja energía y aquellas que disocian para el estado  $Ru(^3F;d^8) + H_2$  de los fragmentos libres. De hecho, la consideración de este último estado y la interpretación del enlace químico en términos de las contribuciones dominantes a la función de onda para las diferentes regiones de las curvas de energía potencial, constituyen la base para la descripción de la interacción entre la molécula de  $H_2$  y el átomo metálico a través de los canales tripletes de baja multiplicidad.



Con base en los resultados obtenidos para el sistema  $RuH_2$  y los estudios que otros autores han realizado sobre el enlace  $M-H_2$  para distintos metales de transición, <sup>(7-12)</sup> se hacen algunas observaciones generales sobre la naturaleza de esta interacción. Esta discusión está sustancialmente apoyada en las investigaciones que recientemente se han realizado sobre la interacción  $M-H$  para distintos átomos y iones de la primera serie de transición. <sup>(17-20)</sup>

En todo caso, aunque no existe un nivel cuantitativo para poder ser concluyentes en cuanto a la naturaleza de la interacción  $M-H_2$ , el presente trabajo aporta algunas ideas y sugerencias en lo que respecta al campo de la química de la disociación de  $H_2$  por sistemas en los que participan átomos de metales de transición.

En lo que respecta a la presentación de este trabajo, algunas observaciones pueden ser de utilidad.

En el capítulo 1 se esbozan aquellos aspectos de la química cuántica que están directamente relacionados con las aproximaciones que se han utilizado para la realización de la presente investigación; en este desarrollo se intenta conservar una secuencia lógica de acuerdo con el orden en que las diferentes aproximaciones se utilizan cuando se realizan cálculos SCF-CI, mediante la aproximación de pseudopotenciales.

El capítulo 2 contiene una discusión sobre los desarrollos experimentales que han permitido abordar el estudio de la reactividad química en sistemas constituidos por pequeños agregados metálicos y átomos metálicos simples en interacción con moléculas diatómicas o triatómicas. Así, se resalta la importancia de la técnica de aislamiento matricial y de la caracterización espectroscópica a partir de haces moleculares como herramientas fundamentales para abordar el estudio de la reactividad química en dichos sistemas.

El objetivo de esta discusión es enmarcar las

conclusiones más generales que se han desprendido de la aplicación de estas metodologías experimentales para el estudio de la interacción  $MH_2$ , así como las posibles tendencias dentro de este campo. En este sentido, no se presenta información detallada sobre la aplicación de las técnicas arriba mencionadas a sistemas particulares. Es importante mencionar en este punto, no obstante, que hasta la fecha no se han encontrado en la literatura resultados experimentales para la interacción  $RuH_2$ .

En la segunda parte de este capítulo, se describen los resultados más importantes que se han obtenido en diferentes estudios teóricos realizados sobre la interacción  $MH_2$  para distintos metales de transición. En particular, se hace un especial énfasis en las contribuciones debidas a Siegbahn et al.<sup>(5,7)</sup> a Balasubramanian y colaboradores<sup>(8-11,15)</sup> y a Poulain et al.<sup>(12)</sup>

Las investigaciones que estos autores han realizado poseen en común la característica de abordar el estudio de la interacción  $MH_2$ , a partir del análisis de las curvas de energía potencial para el proceso de la relajación del enlace de  $H_2$ , pertenecientes a los diferentes canales de reacción de la simetría  $C_{2v}$ , que correlacionan con el estado basal y algunos estados excitados de los respectivos fragmentos libres. Este tipo de análisis se ha seguido para el estudio del sistema  $RuH_2$ . Entonces, la discusión de algunos de los resultados que se desprenden de estas investigaciones, resulta importante para la presentación de los resultados obtenidos para la interacción que se establece entre un átomo de Rutenio y una molécula de  $H_2$ .

En el capítulo 3 se describen los aspectos metodológicos que se han seguido para la realización de esta investigación. Fundamentalmente, se presentan los pseudopotenciales y bases utilizadas y se revisan las diferencias energéticas entre los niveles atómicos que se obtienen mediante el uso de los mismos.

Adicionalmente, se mencionan las características más generales del paquete computacional PSHONDO-CIPSI,<sup>(21-22)</sup> utilizado para la realización de los cálculos. Una descripción complementaria de estos programas de cómputo se presenta en el apéndice que se incluye al final del trabajo.

En el capítulo 4 se presentan y discuten los resultados que se desprenden del estudio realizado sobre el sistema  $\text{RuH}_2$ . La descripción de la interacción que se establece entre la molécula de  $\text{H}_2$  y el átomo metálico se divide en dos secciones. En primer lugar, se analiza el comportamiento asociado con los estados quintupletes de alta multiplicidad de la simetría  $C_{2v}$  que se correlacionan con el estado basal,  $\text{Ru}(^5\text{F};d^7s^1) + \text{H}_2$ , de los fragmentos separados.

Posteriormente, se discuten las curvas de energía potencial para el proceso de la relajación de la distancia H-H en presencia del metal, para los estados tripletes pertenecientes a la misma simetría que disocian en el estado  $\text{Ru}(^3\text{F};d^7s^1) + \text{H}_2$  de los fragmentos libres. En esta etapa, se resalta la importancia de las curvas de potencial para el acercamiento del átomo metálico a la molécula de  $\text{H}_2$ , cuando se conserva constante la distancia H-H en su valor de equilibrio. Para este estudio, se contemplan también los canales de reacción provenientes del estado excitado  $\text{Ru}(^3\text{F};d^8) + \text{H}_2$ . En realidad, la consideración de estos factores se convierte en el eje fundamental para el análisis posterior sobre la estabilidad del sistema  $\text{RuH}_2$ .

En la presentación de los resultados para la interacción  $\text{RuH}_2$ , se mencionan resultados de investigaciones realizadas por otros autores; en general, se incluyen aquellas aportaciones que pueden incidir directamente en la interpretación del enlace químico en este sistema. Asimismo, una vez que se analizan los factores que conducen a la estabilización del sistema de interés, se discute la posibilidad de un esquema de reacción general para este tipo de interacción.

## CAPITULO 1

### 1.1. LA ECUACION DE SCHRÖDINGER INDEPENDIENTE DEL TIEMPO Y LA APROXIMACIÓN DE BORN-OPPENHEIMER

De acuerdo con la mecánica cuántica, toda la información que se puede conocer sobre un sistema determinado, está contenida en la función de onda asociada a dicho sistema. Esta función,  $\Psi(r,t)$ , que depende de las coordenadas de todas las partículas presentes y del tiempo, satisface la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V \right] \Psi = -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial t} \Psi \quad 1.1.1$$

Con base en el postulado de Born,  $|\Psi|^2 = \Psi^* \Psi$  representa la función de densidad de probabilidad del sistema, lo cual implica que la función de onda satisface también la condición auxiliar de normalización a la unidad

$$\int \Psi^* \Psi \, d\tau = 1 \quad 1.1.2$$

Si el potencial  $V$  en la ecuación 1.1.1 no depende explícitamente del tiempo, la función de onda,  $\Psi(r,t)$ , se puede expresar como el producto de una función que depende únicamente de las coordenadas espaciales y una función del tiempo:

$$\Psi(r,t) = \psi(r)\phi(t) \quad 1.1.3$$

de tal forma que la parte espacial,  $\psi(r)$ , satisface la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo

$$\hat{H}\psi_i = E_i\psi_i \quad 1.1.4$$

donde  $\hat{H}$  es el operador Hamiltoniano del sistema y  $E_i$  y  $\psi_i$  representan la energía y la función de onda asociadas con el  $i$ -ésimo estado estacionario del sistema, el cual se caracteriza por tener una función de densidad de probabilidad que no cambia con el tiempo.<sup>(23)</sup>

#### LA APROXIMACION DE BORN-OPPENHEIMER

Partiendo de la idea física de que en una molécula los electrones se mueven con una velocidad mucho mayor a la correspondiente a los núcleos presentes, la función de onda del sistema  $\psi$  puede ser expresada en forma aproximada, como el producto de una función  $\psi_n$  que depende solamente de las coordenadas nucleares y una función  $\psi_{el}$  que corresponde a la descripción del movimiento electrónico. La función  $\psi_{el}$  es solución de la ecuación de Schrödinger, resuelta bajo la suposición de que los núcleos se mantienen fijos.<sup>(24)</sup>

A partir del operador Hamiltoniano del sistema

$$H = - \sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{8\pi^2 M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 - \sum_i \frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \nabla_i^2 + V_{nn} + V_{ne} + V_{ee}$$

que incluye los términos de energía cinética para los

núcleos y para los electrones, así como las contribuciones al potencial que surgen de las interacciones núcleo-núcleo,  $V_{nn}$ , núcleo-electrón,  $V_{ne}$ , y electrón-electrón,  $V_{ee}$ , el uso de esta aproximación, conocida como aproximación de Born-Oppenheimer, permite expresar el operador Hamiltoniano asociado a la parte electrónica como:

$$H_{el} = - \sum_i \frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \nabla_i^2 + V_{ne} + V_{ee} \quad 1.1.6$$

donde en el término  $V_{ne}$  se incluyen en forma paramétrica las coordenadas nucleares.

En la práctica, esto significa que se resuelve el problema de valores propios:

$$H_{el} \psi_{el} = E_{el} \psi_{el} \quad 1.1.7$$

para cada posición de los núcleos atómicos.

## 1.2.- EL METODO AUTOCONSISTENTE DE HARTREE-FOCK

De acuerdo con esta aproximación, la función de onda independiente del tiempo que corresponde al estado basal de un sistema de  $N$  electrones, descrito por un Hamiltoniano electrónico  $H$ , se puede expresar como un producto antisimetrizado de funciones monoeléctricas  $\chi_i$  (espín-orbitales), que consisten de una parte espacial (orbital molecular) y de una función de espín.

Es importante notar que dentro de este esquema se hace uso de la aproximación orbital, la cual consiste en suponer que cada electrón del sistema puede ser descrito mediante una función de onda particular. Así, con cada electrón se asocia un orbital o función matemática que describe sus propiedades dentro de una molécula.<sup>(25)</sup>

De acuerdo con el principio variacional, la mejor aproximación a la función de onda  $\psi_0$  está dada por el conjunto de espín-orbitales  $\{\chi_i\}$  que minimizan la energía electrónica

$$E_0 = \langle \psi_0 | H | \psi_0 \rangle \quad 1.2.1$$

bajo la restricción impuesta por la condición de ortonormalidad:

$$\langle \chi_a | \chi_b \rangle = \delta_{ab} \quad 1.2.2$$

Así, los espín-orbitales que satisfacen estas condiciones se obtienen a partir de la ecuación

integro-diferencial

$$h(1)\chi_a(1) + \sum_{b \neq a} \left[ \int dx_2 |\chi_b(2)|^2 r_{12}^{-1} \right] \chi_a(1)$$

1.2.3

$$\sum_{b \neq a} \left[ \int dx_2 \chi_b^*(2) \chi_a(2) r_{12}^{-1} \right] \chi_b(1) = \epsilon_a \chi_a(1)$$

donde  $h(1)$  contienen la información sobre la energía cinética del electrón con etiqueta 1, así como la energía potencial de atracción entre este electrón y los núcleos presentes en el sistema:

$$h(1) = -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{1A}} \quad 1.2.4$$

Dentro de esta aproximación,  $\epsilon_a$  es la energía correspondiente al espín-orbital  $\chi_a$ .

La ecuación (1.2.3) se puede escribir como

$$\left[ h(1) + \sum_{b \neq a} \hat{J}_b(1) - \sum_{b \neq a} \hat{K}_b(1) \right] \chi_a(1) = \epsilon_a \chi_a(1) \quad 1.2.5$$

con

$$\hat{J}_b(1) \chi_a(1) = \left[ \int dx_2 \chi_b^*(2) r_{12}^{-1} \chi_b(2) \right] \chi_a(1) \quad 1.2.6$$

donde  $\hat{J}_b(1)$  es el operador de Coulomb y representa el potencial local promedio en  $x_1$  debido al espín-orbital  $\chi_b$



ocupado; por otra parte,  $\hat{K}_b(1)$  es el operador de intercambio que se define de acuerdo a su efecto sobre  $\chi_a$  como:

$$\hat{K}_b(1)\chi_a(1) = \left[ \int dx_2 \chi_b^*(2) r_{12}^{-1} \chi_a(2) \right] \chi_b(1) \quad 1.2.7$$

Los términos que provienen de la acción del operador de intercambio sobre los espín-orbitales, resultan del hecho de que la función de onda es antisimétrica (cumple con el principio de exclusión de Pauli) y no tienen equivalente físico desde el punto de vista clásico.

De las ecuaciones 1.2.6 y 1.2.7 se desprende que

$$\left[ \hat{J}_a(1) - \hat{K}_a(1) \right] = 0 \quad 1.2.8$$

por lo que la ecuación 1.2.5 se puede escribir como

$$\left[ h(1) + \sum_b \left( \hat{J}_b(1) - \hat{K}_b(1) \right) \right] \chi_a(1) = \epsilon_a \chi_a(1) \quad 1.2.9$$

donde el término entre paréntesis cuadrados define al operador de Fock. Si este operador se denota por  $\hat{f}$ , las ecuaciones de Hartree-Fock se pueden expresar como:

$$\hat{f}|\chi_a\rangle = \epsilon_a |\chi_a\rangle \quad 1.2.10$$

Esta última ecuación representa en realidad una ecuación de pseudo-valores propios, ya que el operador de Fock depende de los espín-orbitales a determinar. Por tanto, las

ecuaciones de Hartree-Fock no son lineales y deben ser resueltas en forma iterativa, lo que constituye la esencia del método SCF-Hartree-Fock para cálculos atómicos y moleculares.

El determinante de Slater formado a partir de los  $N$  espín-orbitales de menor energía obtenidos a través de este procedimiento, constituye la mejor aproximación a la función de onda variacional (de un solo determinante) para el estado basal del sistema.<sup>(26)</sup>

La parte espacial de la función de onda se expresa normalmente en términos de una base finita de funciones  $\{\phi_i\}$ . Uno de los procedimientos más comúnmente utilizados consiste en desarrollar cada orbital (parte espacial del espín-orbital) como una combinación lineal de las funciones de base, lo que implica determinar entonces los coeficientes de expansión óptimos por diagonalización matricial.

Como consecuencia del principio variacional, mientras mayor sea la base  $\{\phi_i\}$  utilizada para representar la parte espacial de los espín-orbitales menor será la energía. De hecho, conforme el tamaño de la base se incrementa, la energía tiende hacia un valor límite conocido como límite Hartree-Fock, el cual correspondería a la solución numérica de las ecuaciones de Hartree-Fock.

Es importante mencionar que esto último no implica una solución exacta para el problema de  $N$  electrones considerado, ya que el esquema Hartree-Fock no incluye la correlación electrónica.

1.3.-PROCEDIMIENTO HARTREE-FOCK RESTRINGIDO PARA SISTEMAS  
DE CAPA CERRADA

Ecuaciones de Roothaan.- En la ecuación de Hartree-Fock para el  $i$ -ésimo espín-orbital

$$\hat{f}(x_1)\chi_i(x_1) = \epsilon_i\chi_i(x_1) \quad 1.3.1$$

la función  $\chi_i$  puede ser escrita como

$$\psi_i(r_1)\alpha(\omega_1) \quad 1.3.2$$

donde  $\alpha$  es una función de espín.

La integración de la ecuación 1.3.1 para la coordenada de espín conduce a una ecuación integro-diferencial para la parte espacial  $\psi_i$ :

$$\hat{f}(r_1)\psi_i(r_1) = \epsilon_i\psi_i(r_1) \quad 1.3.3$$

Si el orbital molecular  $\psi_i$  se escribe en términos de un conjunto de funciones base  $\{\phi_u(r)\}$

$$\psi_i = \sum_{u=1}^K c_{ui}\phi_u \quad i = 1, 2, \dots, K \quad 1.3.4$$

entonces

$$\hat{f}(1) \sum_v c_{v1} \phi_v(1) = c_1 \sum_v c_{v1} \phi_v(1) \quad 1.3.5$$

Esta última expresión puede ser integrada después de multiplicar por  $\phi_u^*(1)$ , obteniéndose:

$$\sum_v c_{v1} \int dr_1 \phi_u^*(1) \hat{f}(1) \phi_v(1) = c_1 \sum_v c_{v1} \int dr_1 \phi_u^*(1) \phi_v(1) \quad 1.3.6$$

Así, el expresar la función  $\psi_1$  como una combinación lineal de un conjunto de funciones de base convierte el problema en una ecuación matricial. Si se definen los elementos de la matriz de traslape  $S$  y de la matriz de Fock,  $F$ , como

$$S_{uv} = \int dr_1 \phi_u^*(1) \phi_v(1)$$

y

$$F_{uv} = \int dr_1 \phi_u^*(1) \hat{f}(1) \phi_v(1)$$

entonces

$$\sum_v F_{uv} c_{v1} = c_1 \sum_v S_{uv} c_{v1} \quad i = 1, 2, \dots, K \quad 1.3.7$$

$$F C = S C E$$

1.3.8

donde la matriz de Fock  $F$  es la representación del operador de Fock,  $\hat{f}(1)$ , en la base  $(\phi_u)$ .

A este conjunto de ecuaciones se les conoce con el nombre de ecuaciones de Hartree-Fock-Roothaan y resultan de considerar la expansión de los orbitales moleculares en términos de un conjunto de funciones de base. De esta manera, la ecuación integro-diferencial de Hartree-Fock, se sustituye por un conjunto de ecuaciones no lineales que se pueden resolver autoconsistentemente en forma matricial.

Para un número  $N$  de electrones, los  $N/2$  orbitales de menor energía están doblemente ocupados, con un electrón para cada función de espín; es decir, cada parte espacial obtenida a través de esta aproximación está asociada con las dos funciones de espín  $\alpha$  y  $\beta$ .

$$\chi_i(x) = \begin{pmatrix} \psi_j^\alpha(\omega) \\ \psi_j^\beta(\omega) \end{pmatrix} \quad 1.3.9$$

#### 1.4.- APROXIMACION HARTREE-FOCK PARA SISTEMAS DE CAPAS ABIERTAS

Para sistemas moleculares que tienen una o más capas abiertas, la aproximación de Hartree-Fock-Roothaan de espín restringido no es conveniente; por esta razón, resulta necesario extender el esquema de Roothaan para poder abordar este tipo de sistemas dentro del procedimiento Hartree-Fock.

Una manera de tomar en consideración el efecto de los electrones no apareados, consiste en partir de un producto orbital antisimetrizado para la función de onda del sistema, que incluya diferentes partes espaciales para las diferentes funciones de espín. Esta aproximación se conoce como UHF (Hartree-Fock No restringido).<sup>(26)</sup> Un segundo procedimiento utiliza el método Hartree-Fock restringido para todos los orbitales doblemente ocupados, haciendo un tratamiento especial solamente para aquellos orbitales que presentan una ocupación simple (por ejemplo, a través de la Aproximación de Nesbet).<sup>(27)</sup>

Aproximación Hartree-Fock no restringido.- Dentro de esta aproximación, las diferentes funciones de espín están asociadas con funciones espaciales distintas. Así, aplicando la ecuación general de Hartree-Fock a espín-orbitales de diferente espín, se obtiene:

$$f(1)\psi_j^\alpha(r_1)\alpha(\omega_1) = c_j^\alpha\psi_j^\alpha(r_1)\alpha(\omega_1)$$

1.4.1

$$f(1)\psi_j^\beta(r_1)\beta(\omega_1) = c_j^\beta\psi_j^\beta(r_1)\beta(\omega_1)$$

Al multiplicar estas ecuaciones por  $\alpha^*(\omega_1)$  y  $\beta^*(\omega_1)$ , respectivamente, e integrando sobre las coordenadas de espín se encuentra que:

$$f^\alpha(1)\psi_j^\alpha(1) = c_j^\alpha\psi_j^\alpha(1)$$

1.4.2

$$f^\beta(1)\psi_j^\beta(1) = c_j^\beta\psi_j^\beta(1)$$

donde  $f^\alpha(1)$  y  $f^\beta(1)$  representan al operador de Fock para las funciones espaciales de espín  $\alpha$  y  $\beta$  y tienen la forma

$$f^\alpha(1) = h(1) + \sum_a^{N^\alpha} \left[ J_a^\alpha(1) - K_a^\alpha(1) \right] + \sum_a^{N^\beta} J_a^\beta(1)$$

1.4.3

$$f^\beta(1) = h(1) + \sum_a^{N^\beta} \left[ J_a^\beta(1) - K_a^\beta(1) \right] + \sum_a^{N^\alpha} J_a^\alpha(1)$$

donde  $N^\alpha$  son los espín-orbitales ocupados por electrones de espín  $\alpha$ ,  $N^\beta = N - N^\alpha$  y

$$J_a^\alpha(1) = \int dr_2 \psi_a^{\alpha*}(2) r_{12}^{-1} \psi_a^\alpha(2)$$

$$K_a^\alpha(1)\psi_1^\alpha(1) = \left[ \int dr_2 \psi_a^{\alpha*}(2) r_{12}^{-1} \psi_1^\alpha(2) \right] \psi_1^\alpha(1)$$

Debido a que los operadores de Fock,  $f^\alpha(1)$  y  $f^\beta(1)$ , dependen simultaneamente de los espín-orbitales de ambos espines, las ecuaciones 1.4.2 no son independientes, por lo que deben ser resueltas a través de un procedimiento iterativo simultaneo.

Dado un conjunto de funciones de base  $\{\phi_u | u=1,2,\dots,K\}$

$$\psi_i^\alpha = \sum_{u=1}^k c_{u1}^\alpha \phi_u \quad i = 1, 2, \dots, K$$

$$\psi_i^\beta = \sum_{u=1}^k c_{u1}^\beta \phi_u \quad i = 1, 2, \dots, K$$

las ecuaciones integro-diferenciales anteriormente descritas se pueden convertir en las ecuaciones matriciales de Pople-Nesbet

$$F^\alpha C^\alpha = S C^\alpha E^\alpha$$

1.4.4

$$F^\beta C^\beta = S C^\beta E^\beta$$

donde  $F^\alpha$  y  $F^\beta$  son las representaciones de los operadores de Fock  $f^\alpha(1)$  y  $f^\beta(2)$  en esta base y  $E^\alpha$  y  $E^\beta$  son matrices diagonales asociadas a las energías orbitales.

$F^\alpha$  y  $F^\beta$  dependen de  $C^\alpha$  y  $C^\beta$ , por lo que el problema de eigenvalores debe ser resuelto simultáneamente.



Hartree-Fock restringido para sistemas de capas abiertas.- Con base en el esquema Hartree-Fock restringido, se han desarrollado aproximaciones alternativas al procedimiento descrito en la sección anterior para el tratamiento de sistemas de capas abiertas.<sup>(28)</sup>

En la aproximación o método de Nesbet,<sup>(27)</sup> por ejemplo, se hace uso de la simetría y de restricciones de equivalencia. Por un lado, a todos los orbitales de una misma subcapa se les asigna la misma parte radial en sus respectivas funciones de onda. Por otro parte, se utiliza un Hamiltoniano efectivo arbitrario tanto para los electrones que ocupan capas cerradas, como para los electrones de capa abierta correspondientes a una misma simetría.<sup>(25)</sup>

Así, dentro de esta aproximación, se calcula un conjunto simple de orbitales para capas de la misma simetría, independientemente de la ocupación simple o doble de las mismas, y la función de onda total se construye con base en los orbitales ortonormales con ocupación simple o completa que satisfacen los requerimientos de simetría.

## 1.5.- LA APLICACION DEL ESQUEMA DE PSEUDOPOTENCIALES AL ESTUDIO DE INTERACCIONES MOLECULARES

El hecho de que los electrones de las capas internas (electrones de core) no tienen un efecto apreciable en el comportamiento químico de los átomos en el proceso de formación de enlaces, ha motivado el desarrollo de aproximaciones que tienen como objetivo el evitar el tratamiento explícito de estos electrones en la determinación de la estructura electrónica, disminuyendo de esta manera los tiempos de cómputo asociados a la realización de cálculos teóricos de propiedades moleculares.

Dentro de esta línea, se ha desarrollado el formalismo de Pseudopotenciales<sup>(29,30)</sup> el cual consiste en sustituir el efecto de los electrones de core sobre los electrones de valencia por un pseudopotencial.

En realidad, el concepto de pseudopotencial en el contexto de cálculos ab-initio, descansa en la aproximación de "core congelado", en la cual se describe a los electrones de core de los diferentes átomos que participan en una interacción química, a través de las funciones monoeléctricas que tienen asociadas para estados fijos de los átomos aislados. Esta aproximación permite encontrar autoconsistentemente los orbitales de valencia, sin considerar aquellos estados asociados con las capas internas, pero no evita la realización de las integrales de dos electrones que involucran a los orbitales de core; esto último es debido fundamentalmente al hecho de que el espacio de Hilbert asociado a estos últimos debe ser ortogonal al expandido por los orbitales de valencia.

En este sentido, Phillips y Kleinman,<sup>(31)</sup> fueron los primeros en introducir la aproximación de pseudopotenciales,

con la finalidad de determinar los orbitales de valencia autoconsistentemente en el espacio completo de Hilbert.

Así, el pseudo-Hamiltoniano de Phillips-Kleinman se define como:

$$H^{\text{PS,PK}} \chi_v = \left( -\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{Z}{r} + \hat{V}_{\text{core}} + \hat{V}_{\text{val}} + V^{\text{PS,PK}} \right) \chi_v$$

1.5.1

$$H^{\text{PS,PK}} \chi_v = \epsilon_v \chi_v$$

donde  $\hat{V}_{\text{core}}$  y  $\hat{V}_{\text{val}}$  son los potenciales no locales que incluyen las integrales de Coulomb y de intercambio para la interacción del pseudo-orbital  $\chi_v$  con los orbitales de core y los pseudo-orbitales restantes, respectivamente.

Este pseudo-Hamiltoniano actúa sobre los pseudo-orbitales de valencia:

$$\chi_v = \phi_v + \sum_c a_c \phi_c \quad 1.5.2$$

En esta última expresión,  $\phi_v$  y  $\phi_c$  representan orbitales de valencia y de core, respectivamente, que son funciones propias del mismo Hamiltoniano y satisfacen la condición de ortonormalidad  $\langle \phi_i | \phi_j \rangle = \delta_{ij}$ . El pseudo-Hamiltoniano contiene también el pseudo-potencial de Phillips-Kleinman:

$$V^{\text{PS,PK}} = \sum_c^{\text{core}} (\epsilon_v - \epsilon_c) |\phi_c\rangle \langle \phi_c| \quad 1.5.3$$

el cual considera el efecto del core sobre los

pseudo-orbitales de valencia.

Este procedimiento tiene la desventaja de que el pseudo-Hamiltoniano incluye el término  $V_{\text{core}}$ , que implica a las integrales de Coulomb y de Intercambio entre el electrón en el pseudo-orbital  $\chi_v$  y los electrones del core.

Gran parte del desarrollo en la línea de pseudopotenciales ha sido justamente en el sentido de simplificar el pseudo-Hamiltoniano, a partir del uso de potenciales efectivos que permitan remover el tratamiento explícito de los términos asociados con los electrones del core ( $V_{\text{core}}$ , por ejemplo).

En el esquema de pseudopotenciales propuesto por Kahn et al,<sup>(32)</sup> los pseudopotenciales se definen como combinaciones lineales de los orbitales atómicos HF numéricos  $\{\phi_c\}$  de una simetría dada

$$\chi_v = c_v \phi_v + \sum_c^{\text{core}} c_c \phi_c \quad 1.5.4$$

donde los coeficientes de expansión son de tal forma que el pseudo-orbital es una función suave y no tiene nodos en las cercanías al núcleo.

El potencial efectivo,  $U^{\text{EP}}$ , se construye de manera que la ecuación

$$\left( -\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{Z}{r} + U^{\text{EP}} + W_{\text{val}}^{\text{PS}} \right) \chi_v = \epsilon_v \chi_v \quad 1.5.5$$

reproduce el pseudo-orbital  $\chi_v$  y el valor propio  $\epsilon_v$  del orbital Hartree-Fock numérico. En esta ecuación  $Z$  denota el número atómico, mientras que  $W_{\text{val}}^{\text{PS}}$  es el potencial no local

normal (que incluye los términos repulsivos y de intercambio) para la interacción de un electrón en  $\chi_v$  con los electrones que ocupan los pseudo-orbitales restantes.

Es interesante notar que dentro de este esquema no aparece el término  $V_{core}$  anteriormente mencionado; es decir, se ha removido la dependencia explícita de los orbitales de core. Sin embargo, debido a la definición misma de los pseudo-orbitales (ecuación 1.5.4), el formalismo de Kahn conlleva una transferencia de densidad electrónica de la región de valencia a la correspondiente región del core. Al realizar cálculos moleculares, esto último se refleja en un acortamiento de las distancias de enlace, así como en una mayor profundidad para las energías de disociación,<sup>(32,33)</sup> respecto a las obtenidos mediante cálculos ab-initio de todos los electrones.

En este sentido, se han desarrollado esquemas de pseudopotenciales en los que se mantiene gran parte del formalismo de Kahn, pero se evita definir los pseudo-orbitales de valencia con base en la ecuación 1.5.4; en su lugar, dentro de estas aproximaciones se adopta la concordancia con cálculos de todos los electrones, como criterio para la construcción de pseudopotenciales y pseudo-orbitales. Christiansen et al,<sup>(34)</sup> así como Durand y Barthelat,<sup>(35)</sup> por ejemplo, han definido el pseudo-orbital de valencia como:

$$\chi_v = \phi_v + f \quad 1.5.6$$

donde la función  $f$  es igual a cero para la región de valencia ( $\chi_v$  reproduce entonces el orbital HF correspondiente,  $\phi_v$ , dentro de esta región) y se escoge de tal forma que sea una función suave y no presente nodos radiales, para cancelar las oscilaciones de  $\phi_v$  dentro de la región del core.

Aunque dentro de este esquema no existen condiciones de ortogonalidad core-valencia, existen requerimientos implícitos de traslape que resultan de la partición de los términos del core y la valencia. En general, se encuentra que dichos requerimientos se satisfacen al pedir que la parte radial del pseudo-orbital  $\chi_v$  sea pequeña dentro de la región del core, lo cual conduce a un potencial local grande para esta región, ( $U^{EP} \approx 1/\chi_v$ ), que disminuye la posibilidad de perturbaciones dentro de dicha región como consecuencia de la interacción con otros centros.

En el formalismo de pseudopotenciales de Durand y Barthelat,<sup>(35)</sup> el pseudopotencial para un átomo se define como

$$W_{ps} = -\frac{Z}{r} + \sum_1 W_1(r) P_1 \quad 1.5.7$$

donde  $Z$  es la carga neta debida a los electrones de core y al núcleo del átomo y

$$P_1 = \sum_{m=-1}^1 |Y_1^m\rangle \langle Y_1^m| \quad 1.5.8$$

es el operador de proyección del momento angular.

La función radial

$$W_1(r) = \sum_1^n c_1 \frac{\exp(-\alpha_1 r^2)}{r^{n_1}} \quad 1.5.9$$

se ajusta de tal forma que el pseudo-orbital  $\chi_v$  y el valor de energía pseudo-orbital determinado variacionalmente a partir de las ecuaciones de Hartree-Fock

$$\left( -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{\chi_v} + W_{PS} \right) \chi_v = \epsilon'_v \chi_v \quad 1.5.10$$

coincida con las soluciones  $c_v$  y  $\phi_v$  (para la región de valencia) correspondientes al cálculo Hartree-Fock de todos los electrones. En esta última ecuación,  $V_{\chi_v}$  representa a los operadores de Coulomb y de intercambio asociados con los pseudo-orbitales de valencia  $\chi_v$ .

1.6.-LA CONSIDERACION VARIACIONAL DE LOS EFECTOS DE LA  
CORRELACION ELECTRONICA A TRAVES DE LA INTERACCION DE  
CONFIGURACIONES

Las funciones de onda exactas correspondientes al estado basal y los estados excitados de un sistema de N electrones, pueden ser escritas como combinaciones lineales de todos los posibles determinantes de Slater de N electrones, formados a partir de un conjunto completo  $\{\chi_i\}$  de espín-orbitales.<sup>(26)</sup>

Si se toma como referencia el determinante Hartree-Fock,  $|\psi_0\rangle$ , del estado basal

$$|\phi\rangle = c_0 |\psi_0\rangle + \sum_{r,a} c_a^r |\psi_a^r\rangle + \sum_{\substack{a<b \\ r<s}} c_{ab}^{rs} |\psi_{ab}^{rs}\rangle$$

1.6.1

$$+ \sum_{\substack{a<b<c \\ r<s<t}} c_{abc}^{rst} |\psi_{abc}^{rst}\rangle +$$

donde  $\chi_a, \chi_b, \dots$ , representan espín-orbitales ocupados en el determinante  $|\psi_0\rangle$  de referencia y  $\chi_r, \chi_s, \dots$ , espín-orbitales virtuales.

El conjunto infinito de determinantes de N electrones  $\{|\psi_i\rangle\} = \{|\psi_0\rangle, |\psi_a^r\rangle, |\psi_{ab}^{rs}\rangle, \dots\}$ , es un conjunto completo para la expansión de cualquier función de onda de N electrones.

Así, las energías exactas del estado basal y de los estados excitados se obtienen de los valores propios de la matriz Hamiltoniana (la matriz con elementos  $\langle \psi_i | H | \psi_j \rangle$ ,



formada del conjunto completo ( $|\psi_i\rangle$ ). El menor eigenvalor de la matriz Hamiltoniana,  $\epsilon_0$ , representa la energía exacta no relativista para el estado basal dentro de la aproximación Born-Oppenheimer.

La energía de correlación,  $E_{corr}$ , se define como la diferencia entre la energía exacta no relativista y la correspondiente al valor límite Hartree-Fock,  $E_0$ :

$$E_{corr} = \epsilon_0 - E_0 \quad 1.6.2$$

La idea esencial del método de interacción de configuraciones, consiste en obtener la energía de correlación a través de la diagonalización del Hamiltoniano de  $N$  electrones en la base de determinantes de  $N$  electrones; es decir, mediante la optimización variacional de los coeficientes de expansión lineal de la ecuación 1.6.1.

En realidad, a partir de una base finita,

$$\{ \chi_i | i = 1, 2, \dots, 2K \}$$

el número de determinantes que se puede obtener está dado por:

$$\binom{2K}{N} = \frac{2K!}{N!(2K-N)!} \quad 1.6.3$$

De la matriz Hamiltoniana formada por estos determinantes se pueden obtener energías que son exactas

dentro del subespacio monoelectrónico generado por los  $2K$  espín-orbitales o, equivalentemente, dentro del subespacio de  $N$  electrones expandido por los  $\binom{2K}{N}$  determinantes.

En la práctica solamente es posible utilizar una fracción de los determinantes que se pueden generar a partir de la base finita de  $2K$  espín-orbitales. Una de las aproximaciones de mayor uso consiste en considerar la expansión de la función de onda en términos de determinantes que difieren del determinante de Slater de referencia  $\Psi_0$  a lo más en dos espín-orbitales.<sup>(26)</sup>

La desventaja principal de esta aproximación (y en general de cualquier expansión CI truncada) consiste en la dependencia incorrecta en el número de partículas, conocido como error por consistencia de tamaño (size-consistency error). En el lenguaje de interacciones moleculares, la consistencia de tamaño significa que la energía del sistema evaluada cuando los fragmentos constituyentes se encuentran infinitamente separados, es equivalente a la energía de los fragmentos aislados; es decir, la energía de un sistema de  $N$  partículas debe ser proporcional al número de partículas en el límite en el que  $N$  tiende a infinito, aún en el caso en el que existan interacciones entre estas partículas.<sup>(36)</sup>

### 1.7.- INCLUSION PERTURBATIVA DE LA CORRELACION ELECTRONICA.

Una manera no variacional de calcular la energía de correlación consiste en utilizar el esquema conocido como teoría de perturbaciones de Rayleigh y Schrödinger.<sup>(26)</sup>

Mediante este procedimiento, el Hamiltoniano  $H$  correspondiente al sistema de interés, se expresa como la suma del Hamiltoniano  $H_0$  asociado a un sistema de referencia, con funciones y valores propios conocidos, más un término de perturbación definido como la diferencia entre ambos Hamiltonianos:

$$H = H_0 + V \quad 1.7.1$$

Las funciones y valores propios exactos (correspondientes a  $H$ ) se expanden en series de Taylor con respecto a un parámetro  $\lambda$

$$E_1 = E_1^{(0)} + \lambda E_1^{(1)} + \lambda^2 E_1^{(2)} + \dots \quad 1.7.2$$

$$|\phi_1\rangle = |\psi_1^{(0)}\rangle + \lambda |\psi_1^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\psi_1^{(2)}\rangle + \dots \quad 1.7.3$$

donde  $E_1^{(0)}$  y  $\psi_1^{(0)}$ , representan al valor propio y a la función propia de  $H_0$ , respectivamente, mientras que  $E_1^{(n)}$  y  $\psi_1^{(n)}$ , son las correcciones de  $n$ -ésimo orden correspondientes a la energía y a la función de onda.

La aplicación de la condición de normalización para la función  $|\phi_1\rangle$  en la ecuación de Schrödinger,

$$H \phi_1 = \epsilon_1 \phi_1$$

expresada en términos de las ecuaciones 1.7.1-1.7.3, y el uso de la propiedad de ortonormalidad del conjunto de las funciones conocidas  $\{\psi_1^0\}$ , permite expresar las correcciones de n-ésimo orden para la energía, en términos de las funciones de  $H_0$  y de los elementos de matriz de la perturbación,  $\langle \psi_1^0 | V | \psi_j^0 \rangle$ , asociados a las funciones propias de  $H_0$ .

Cuando este esquema de perturbaciones es aplicado a sistemas de N electrones, considerando el operador de Hartree-Fock como Hamiltoniano de orden cero, se conoce con el nombre de teoría de perturbaciones Møller-Plesset.<sup>(26)</sup>

Dentro de esta aproximación, la perturbación definida como:

$$V = \sum_{i < j} r_{ij}^{-1} - V_{HF} \quad 1.7.4$$

donde

$$V_{HF} = \sum_i v^{HF}(i)$$

siendo  $v^{HF}$  el operador monoeléctrico para el potencial efectivo Hartree-Fock, permite encontrar la expansión para la energía de correlación.

La primera corrección a la energía Hartree-Fock ocurre para el término perturbativo de segundo orden (ya que la suma de la energía de orden cero y la corrección de primer orden para la energía conduce a la energía Hartree-Fock), obteniéndose, de acuerdo al formalismo general de Rayleigh y Schrödinger:

$$E_0^{(2)} = \sum_{\substack{a < b \\ r < s}} \frac{|\langle \psi_0 | \sum_{i < j} r_{ij}^{-1} | \psi_{ab}^{rs} \rangle|^2}{\epsilon_a + \epsilon_b - \epsilon_r - \epsilon_s} \quad 1.7.5$$

De acuerdo con el teorema de Brillouin y con la interacción entre dos partículas considerada en la construcción de la perturbación, en esta última expresión solamente se encuentran incluidas excitaciones dobles de la forma  $|\psi_{ab}^{rs}\rangle$ .

La aplicación de este esquema constituye uno de los tratamientos más simples para la consideración de la correlación electrónica; sin embargo, la eficiencia de este procedimiento depende de la elección del Hamiltoniano de orden cero. En el apéndice que se incluye al final de este trabajo, se discuten algunos aspectos sobre la definición del Hamiltoniano de orden cero utilizada para la realización de la presente investigación.

## CAPITULO 2

### 2.1.-LA INTERACCION $MH_2$ : ALGUNOS ASPECTOS EXPERIMENTALES

El estudio de la reactividad química asociada con átomos metálicos simples y pequeños cúmulos metálicos, representa un camino viable, tanto desde el punto de vista experimental como teórico, para la comprensión de sistemas más complicados.<sup>(1,2)</sup>

La relativa simplicidad de las reacciones químicas en las que participan solamente un átomo metálico y una molécula de hidrógeno ha permitido, en cierta medida, abordar desde un punto de vista fundamental, tanto teórico como experimental, el problema de la reactividad química asociado con estos sistemas.

Un aspecto interesante en este sentido, radica en el hecho de que la reactividad química es en general diferente para los distintos estados electrónicos del átomo metálico, por lo que un estudio detallado de la misma debe entonces considerar el papel que juegan diferentes estados excitados en los procesos químicos involucrados.

Desde el punto de vista experimental existen dos técnicas que han resultado ser de gran apoyo para el estudio de los sistemas considerados: la caracterización espectroscópica en fase gaseosa a partir de la producción de haces moleculares<sup>(37)</sup> y el uso de la técnica de aislamiento matricial en conjunción también con la aplicación de procedimientos espectroscópicos.<sup>(3,14)</sup>

La generación de haces moleculares de metales de transición permite la obtención de un sistema de reacción en un medio casi libre de interacciones; sin embargo, el número de técnicas espectroscópicas que se pueden utilizar para la

obtención de información directa a partir del haz molecular es limitado, debido fundamentalmente a los tiempos de medición asociados a los diferentes procedimientos espectroscópicos. Entre las técnicas utilizables se encuentran la espectrometría de masas, la absorción U.V.-visible y la Fluorescencia laser-inducida.

Por otro lado, la técnica de aislamiento matricial permite el uso de un mayor número de métodos espectroscópicos, pero en un medio en el que el sistema de interés no está libre de interacciones, debido a la presencia de la matriz misma. Así, la información que se puede obtener a partir del uso de esta técnica, refleja las características del sistema de interés sólo en la medida en que la matriz tiende a comportarse como un medio inerte. Cabe mencionar que en diferentes estudios las interacciones entre el entorno matricial y el sistema por caracterizar se han supuesto despreciables, aunque esto último es todavía objeto de investigación.<sup>(3)</sup> En este sentido, es interesante notar que la conjunción de la técnica de aislamiento matricial y el procedimiento antes mencionado de caracterización espectroscópica a partir de la generación de haces moleculares, ha permitido, en algunos casos, la evaluación de los efectos de la matriz sobre el sistema químico de interés.<sup>(37)</sup>

La técnica de aislamiento matricial es particularmente útil para el análisis de especies intermediarias inestables o reactivas, las cuales son difícilmente detectadas en fase gaseosa. La ventaja principal de este método consiste en el tiempo disponible para realizar diferentes espectroscopias, entre las que se incluyen la absorción U.V.-visible, la espectroscopia fotoelectrónica, Fluorescencia laser-inducida, infrarrojo y la espectroscopia de resonancia de espín electrónico, entre otras.

Cabe mencionar que las técnicas de generación de haces moleculares y de aislamiento matricial, se han utilizado principalmente para estudiar propiedades de pequeños cúmulos metálicos, tales como diagramas de niveles de energía, potenciales de ionización, así como la reactividad que presentan con respecto a pequeñas moléculas. Este tipo de estudios implica también el uso de procedimientos para producir cúmulos metálicos ya sea en fase gaseosa y/o en la matriz criogénica, ya que los vapores de los metales de transición son esencialmente monoatómicos.<sup>(37)</sup>

En lo que respecta al estudio experimental de la interacción de distintos átomos de transición con la molécula de hidrógeno, resultan importantes las contribuciones realizadas por Ozin et al.<sup>(3,14)</sup> Utilizando la técnica de aislamiento matricial antes mencionada, estos autores han estudiado la activación de hidrógeno por diferentes átomos de la primera serie de transición. Entre otros resultados importantes, estos investigadores han encontrado que la reacción de formación del complejo  $MH_2$  procede a partir de algunos estados fotoexcitados de Mn, Fe, Co, Cu y Zn, mientras que no existen canales de reacción apropiados para el proceso de inserción en el caso de Ti, V, Cr y Ni.

Por otra parte, también se han realizado estudios experimentales de la reactividad que presentan pequeños cúmulos metálicos de Co, Nb, Fe, con la molécula de hidrógeno, a través de la generación de haces moleculares.<sup>(38,39)</sup> Hasta el momento, el resultado más importante en este sentido, ha sido el relacionado al tamaño del cúmulo: la reactividad química en estos sistemas parece estar fuertemente ligada al tamaño del cúmulo metálico. Así, la reactividad del Niobio y del Cobalto exhibe una drástica dependencia con respecto al número de átomos metálicos. En particular, el monómero de Nb no es reactivo frente al  $H_2$ ,



mientras que el dímero  $Nb_2$  reacciona con esta molécula formando el complejo  $Nb_2H_2$ . Por otra parte, el Níquel muestra un comportamiento diferente, ya que no se ha observado dependencia de la reactividad química en lo que concierne a la quimisorción disociativa de  $H_2$ , con respecto al número de átomos de Níquel presentes en el cúmulo.

Es importante señalar que los estudios experimentales de la reactividad química que presentan este tipo de sistemas, representan una fuente importante de información, que puede ser complementada a través de las investigaciones teóricas que se realizan actualmente dentro de esta misma área.<sup>(37)</sup>

## 2.2.- ESTUDIOS TEORICOS SOBRE EL SISTEMA $MH_2$

Desde el punto de vista teórico, existe un gran interés en comprender el proceso de la disociación de  $H_2$  por cúmulos metálicos y átomos simples, inclusive, como modelos útiles para abordar, en una primera aproximación, el estudio de este fenómeno en sistemas más complicados.<sup>(6-13)</sup>

En particular, algunos aspectos de la química de la disociación de  $H_2$  se han podido explicar, al menos cualitativamente, con base en el estudio de la interacción  $M + H_2$ , donde  $M$  representa un átomo de transición.

Dicha interacción ha sido estudiada para distintos metales de transición, mediante cálculos ab-initio (de todos los electrones o con pseudopotenciales) que incluyen tratamientos extensos para la correlación electrónica. En general, un aspecto considerado en estas investigaciones, es el que concierne a la obtención de curvas de potencial para la relajación de la distancia H-H, para diferentes estados (basal y primeros estados excitados) pertenecientes a la simetría  $C_{2v}$ .

Este tipo de estudios puede ser importante para la obtención de información acerca de la naturaleza del enlace  $M-H_2$  y en la determinación de los posibles canales de reacción y las selectividades de estados para la interacción  $M + H_2$  en el modo de coordinación lateral (side-on;  $C_{2v}$ ).

Dentro de esta línea de investigación, Blomberg et al<sup>(7)</sup> realizaron un estudio teórico sobre la interacción que se establece entre un átomo de Níquel y una molécula de  $H_2$ , encontrando que el proceso de inserción del átomo metálico en la molécula de hidrógeno (simetría  $C_{2v}$ ), puede verificarse a través del canal asociado al estado de baja multiplicidad  $^1A_1$ .

que se correlaciona con el estado excitado  $\text{Ni}(^1\text{D}) + \text{H}_2$  de los fragmentos libres. Por otra parte, la estabilización del sistema  $\text{NiH}_2$  a partir del canal proveniente de los fragmentos separados en su estado basal  $\text{Ni}(^3\text{F}) + \text{H}_2$ , se alcanza para la estructura lineal después de vencer una considerable barrera energética, por lo que este estado no representa una vía adecuada para la inserción espontánea del metal en la molécula de  $\text{H}_2$ .

Por otra parte, Poulain et al.<sup>(12)</sup> han analizado el proceso de disociación de hidrógeno molecular por Platino, encontrando que para el estado  $^3\text{A}_1$  proveniente de los fragmentos libres en su estado basal  $\text{Pt}(^3\text{D}) + \text{H}_2$  dicho proceso no es espontáneo; por otro lado, para el canal  $^1\text{A}_1$  asociado al estado excitado de capa cerrada de los fragmentos libres,  $\text{Pt}(^1\text{S}) + \text{H}_2$ , la captura del hidrógeno molecular se verifica espontáneamente, conduciendo a una apreciable elongación de la distancia H-H. Recientemente, Balasubramanian et al.<sup>(40)</sup> han presentado resultados sobre este mismo sistema; las conclusiones que se desprenden de esta última investigación son esencialmente las mismas que las obtenidas previamente por Poulain y colaboradores.

Es importante mencionar que Balasubramanian et al., han aportado un número apreciable de contribuciones, en las que han abordado, a través de la aproximación de pseudopotenciales, el estudio de la interacción  $\text{MH}_2$  para distintos átomos metálicos de transición.<sup>(8-11,15,40)</sup> En particular, son notables las investigaciones que han realizado sobre dicha interacción para metales comprendidos en la segunda serie de transición. En todos los casos considerados por estos autores, la participación de los canales de reacción asociados con los estados excitados metálicos de baja multiplicidad, resulta fundamental para la estabilización del sistema  $\text{MH}_2$  en la geometría

correspondiente a la simetría  $C_{2v}$ .

Así, para el sistema  $RhH_2^{(18)}$  por ejemplo, estos investigadores encuentran que el canal de baja multiplicidad  $^2A_1$  que se correlaciona con la disociación al estado excitado  $Rh(^2F; 4d^8 5s^1) + H_2$  de los fragmentos libres, representa la vía más favorecida para el proceso de inserción; asimismo, encuentran que para los estados cuádrupletes de alta multiplicidad solamente existen mínimos relativos para la geometría lineal.

Para el proceso de inserción  $Tc + H_2$ , los resultados presentados por estos autores indican que el estado basal del sistema  $TcH_2$  se alcanza para el estado de alta multiplicidad  $^6\Sigma_g^+$  correspondiente a la estructura lineal.<sup>(15)</sup> No obstante, para alcanzar este estado, resulta necesario vencer una barrera energética considerable. Por otro lado, todos los estados cuádrupletes y dobletes del sistema  $TcH_2$  son más estables que sus correspondientes límites de disociación. Asimismo, el canal de inserción asociado al estado  $^6B_2$  de este sistema presenta un mínimo relativo (el segundo en importancia después del correspondiente al estado basal) para un ángulo H-Tc-H de  $49^\circ$ . Los autores sugieren que la estabilización de este estado de alta multiplicidad es debida a interacciones orbitales favorables, así como a la ocupación electrónica correspondiente a esa configuración particular. Es interesante mencionar que para el sistema  $RuH_2$  existe un canal de reacción con características semejantes (ver sección de discusión de resultados).

Por otra parte, del estudio de la interacción  $MoH_2$  realizado por estos mismos autores,<sup>(9)</sup> se desprende que la trayectoria más favorable para la inserción del metal en la molécula de  $H_2$  es la correspondiente al estado de baja multiplicidad que se correlaciona con la disociación  $Mo(^5D) + H_2$  de los fragmentos separados. Asimismo, el estado

septuplete  ${}^7A_1$ , que proviene de los fragmentos libres en su estado basal, se caracteriza por la existencia de una enorme barrera energética, lo cual indica que el proceso de inserción del átomo metálico en la molécula de  $H_2$  no es espontáneo para la interacción de los fragmentos separados en sus respectivos estado basales.

Así, el esquema de reacción en el que los estados excitados de baja multiplicidad son responsables de la estabilización del sistema  $MH_2$  para el modo de coordinación lateral, parece ser una característica común a los distintos metales de la parte final de la segunda serie de transición.

En lo que respecta al estudio de la interacción  $MH_2$  para átomos pertenecientes a la primera serie de transición, Siegbahn y colaboradores<sup>(41)</sup> han presentado resultados sobre la interacción  $MH_2$  para Cobalto y Hierro (además de los correspondientes al sistema  $NiH_2$  previamente discutidos). En ambos casos, la inserción del átomo metálico en la molécula de hidrógeno a partir de los estados excitados de baja multiplicidad, conduce a mínimos relativos que se encuentran muy por arriba de la energía correspondiente a los fragmentos separados en su estado basal.

Por otra parte, para los estados que provienen de la disociación de los respectivos estados basales, estos autores encuentran canales de reacción que se caracterizan por la existencia de barreras energéticas apreciables entre los fragmentos libres y las correspondientes estructuras lineales. Al igual que para la interacción  $NiH_2$ , los mínimos absolutos para los sistemas  $FeH_2$  y  $CoH_2$  corresponden con estados de alta multiplicidad pertenecientes a la estructura lineal y se caracterizan por ser poco profundos respecto a la disociación de los respectivos fragmentos libres en su estado basal.

Así, los estados excitados de baja multiplicidad de

estos átomos metálicos juegan un papel menos relevante en la estabilización del sistema  $MH_2$ , con respecto al encontrado para los correspondientes estados excitados de los metales pertenecientes a la segunda serie de transición (en particular Ru y Rh). Este último aspecto se discute posteriormente, con base en los resultados presentados en este trabajo para el sistema  $RuH_2$  y algunos cálculos preliminares obtenidos para otros sistemas. No obstante, resulta interesante mencionar que esta diferencia en cuanto a reactividad, pudiera estar relacionada con la mayor separación energética existente entre los estados atómicos basales y los correspondientes estados excitados de baja multiplicidad del Fe y Co (en particular con los estados  $^3F(d^7s^1)$  y  $^3F(d^8)$  del Fe y  $^2F(d^8s^1)$  y  $^2F(d^9)$  del Co, con respecto a la energía relativa de estos mismos estados para Ru y Rh, respectivamente.<sup>(42)</sup>

## CAPITULO 3

### 3.1.-METODO DE CALCULO. PSEUDOPOTENCIALES Y BASES UTILIZADAS.

El estudio del sistema Ru-H<sub>2</sub> considerado en el presente trabajo, se efectuó mediante cálculos ab-initio con interacción de configuraciones (CI), utilizando la aproximación de pseudopotenciales.

Los cálculos a nivel Hartree-Fock se realizaron con el programa PSHONDO, el cual incluye el efecto de los electrones del core a través de un potencial efectivo, construido con base en el formalismo propuesto por Durand y Barthelat.<sup>(35)</sup>

Para el átomo de Rutenio se utilizaron los AREP's (Averaged Relativistic Effective Potentials) desarrollados por LaJohn et al.<sup>(43)</sup> (tabla 3-1), para el caso en el que solamente las subcapas 4d y 5s son incluidas en el espacio de valencia.

Tabla 3-1  
Parámetros del pseudopotencial utilizado para Rutenio  
(ver ecuación 1.5.9)

	n	Exponente	Coefficiente
s	0	0.7689	-0.843802
	0	1.8881	-6.691244
	0	5.8348	-19.533928
	0	18.1258	-79.454790
	-1	57.6371	-23.905577
	0	0.9911	-71.565225
	0	1.1416	228.003540
	0	1.4648	-284.921822

Tabla 3-1 (continuación)

	n	Exponente	Coefficiente
s	0	1.9930	254.734445
	0	2.6491	-129.974243
	-1	3.1972	27.736591
	-2	12.9445	3.390431
p	0	0.7689	-0.843802
	0	1.8881	-6.691244
	0	5.8348	-19.533928
	0	18.1258	-79.454790
	-1	57.6371	-23.905577
	0	0.7967	-29.943958
	0	0.9216	113.427847
	0	1.2087	-152.272157
	0	1.7134	142.091083
	0	2.4282	-67.733928
	-1	3.4486	27.246611
	-2	11.5226	5.291899
	d	0	0.7689
0		1.8881	-6.691244
0		5.8348	-19.533928
0		18.1258	-79.454790
-1		57.6371	-23.905577
0		0.2397	-0.019484
0		0.4227	-0.351891
0		1.5157	20.845666
0		1.8113	-59.393927
0		2.2531	53.669865
-1		11.2398	14.556512
-2		9.8181	6.936321



Para el átomo metálico, se consideró la base gaussiana (3s,3p,4d) previamente optimizada por los mismos autores, contraída a una base tipo doble zeta (2s,2p,2d).

Tabla 3-2  
 Conjunto base gaussiano para el átomo de Rutenio. Se incluyen solamente las subcapas 4d y 5s en el espacio de valencia

	Exponente	Coefficiente
s	0.3962	-0.433257
	0.1494	0.607138
	0.04368	0.713761
p	0.5725	-0.052877
	0.08300	0.826216
	0.02500	0.260309
d	2.657	0.054810
	1.435	0.379528
	0.4975	0.541809
	0.1405	0.263765

Para los átomos de Hidrógeno se utilizó la base de van Duijneveldt,<sup>(44)</sup> más una función p de polarización con exponente óptimo de 0.68.

Los efectos de la correlación electrónica se incluyeron a nivel variacional y perturbativo mediante el uso del programa CIPSI.<sup>(22)</sup> Este programa diagonaliza el Hamiltoniano utilizando un procedimiento CI; posteriormente, selecciona un estado de referencia multiconfiguracional, a partir del cual

se obtiene un extenso espacio de configuraciones, por aplicación de la corrección a segundo orden a través del esquema de perturbaciones de Rayleigh-Schrödinger.

Para la interacción Ru-H<sub>2</sub> dentro de la simetría C<sub>2v</sub>, la dimensión del espacio variacional osciló entre 130 y 160 determinantes, mientras que para la corrección perturbativa se obtuvieron espacios cercanos al medio millón de configuraciones.

Un requerimiento importante dentro del tratamiento teórico de sistemas en los que se consideran átomos de metales de transición, es el que está relacionado con la reproducción de las energías relativas entre los estados electrónicos metálicos a considerar. En la tabla 3-3 se listan las energías relativas calculadas en la presente investigación para los estados tripletes de menor energía del átomo de Rutenio. Para fines de comparación, se muestran también las diferencias energéticas experimentales para estos mismos estados,<sup>(42)</sup> así como las calculadas en otras investigaciones.<sup>(45)</sup>

Tabla 3-3  
Energías relativas (u.a.) de los tripletes de menor energía con respecto al estado basal Ru(<sup>5</sup>F;<sup>7</sup>s<sup>1</sup>).

Configuración	Estado	CIPSI	ALCHEMY SCF-CI <sup>(45)</sup>	EXP
4d <sup>7</sup> 5s <sup>1</sup>	<sup>5</sup> F	0.0	0.0	0.0
4d <sup>7</sup> 5s <sup>1</sup>	<sup>3</sup> F	0.04096	0.0458	0.0319
4d <sup>B</sup>	<sup>3</sup> F	0.05473	0.0831	0.0401

## CAPITULO 4

### 4.1.-DISCUSION DE RESULTADOS.

Como una primera aproximación al estudio de la interacción Ru-H<sub>2</sub>, se considera el proceso de acercamiento de una molécula de hidrógeno a un átomo de Rutenio, dentro de la simetría C<sub>2v</sub>, para una distancia H-H constante e igual a 1.41 u.a., correspondiente al valor de equilibrio de la molécula aislada. Posteriormente, se estudia el proceso de relajación de la distancia H-H, optimizando la distancia Ru-H para cada ángulo de apertura H-Ru-H.

Dentro de este estudio, se analiza el comportamiento de aquellos estados del sistema RuH<sub>2</sub> que correlacionan con el estado basal Ru(<sup>5</sup>F;d<sup>7</sup>s<sup>1</sup>) + H<sub>2</sub> y con el primer estado excitado de Ru(<sup>3</sup>F;d<sup>7</sup>s<sup>1</sup>) + H<sub>2</sub>, de los fragmentos separados. Asimismo, se considera la participación de los estados que disocian al estado excitado Ru(<sup>3</sup>F;d<sup>8</sup>) + H<sub>2</sub> en la estabilización de los estados de baja multiplicidad del sistema RuH<sub>2</sub>.

#### DESCRIPCION DE LOS ESTADOS DE ALTA MULTIPLICIDAD DEL SISTEMA RuH<sub>2</sub>.

En la figura 4.1 se muestran las curvas de energía potencial para una distancia H-H constante, correspondientes a los estados quintupletes que se correlacionan con el estado basal Ru(<sup>5</sup>F;d<sup>7</sup>s<sup>1</sup>) + H<sub>2</sub> de los fragmentos separados. Como se aprecia en esta figura, la única curva que presenta un carácter atractivo es aquella asociada con el quintuplete <sup>5</sup>A<sub>2</sub>. Para este estado, el mínimo relativo se localiza a una

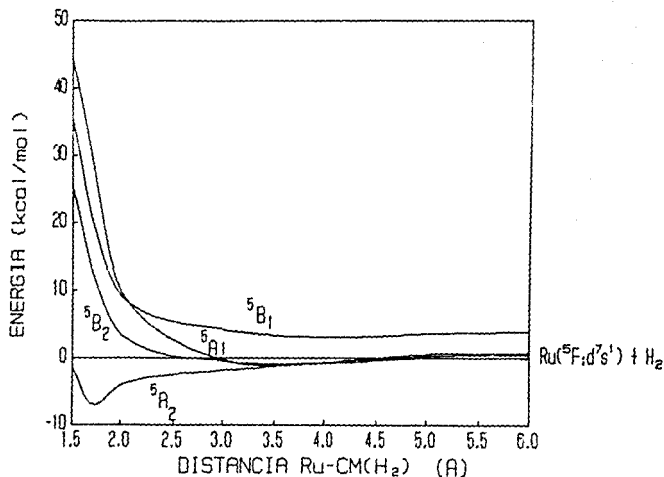


Figura 4.1. Curvas de energía potencial para los estados quintupletes de la simetría  $C_{2v}$  que se correlacionan con el estado basal,  $Ru(^5F; d^7s^1) + H_2$ , de los fragmentos libres. La distancia H-H se mantiene constante en el valor de 1.41 u.a. Se considera como energía de referencia la correspondiente a los fragmentos libres en el estado basal.

distancia Ru-Centro de masa de la molécula de hidrógeno, Ru-CM(H<sub>2</sub>), de 1.76 Å y un ángulo H-Ru-H de 23.7°, con una energía de -7.3048 Kcal/mol con respecto a la energía de los fragmentos libres en su estado basal.

El estado atractivo <sup>5</sup>A<sub>2</sub> se caracteriza por una contribución dominante a la función de onda la<sub>1</sub><sup>2</sup>lb<sub>1</sub><sup>2</sup>2a<sub>1</sub><sup>1</sup>lb<sub>2</sub><sup>2</sup>1a<sub>2</sub><sup>1</sup>3a<sub>1</sub><sup>1</sup>4a<sub>1</sub><sup>1</sup>, con base en el orden creciente de energías orbitales proveniente de la aproximación SCF Hartree-Fock (PSHONDO). El orbital la<sub>1</sub> representa fundamentalmente la interacción de enlace en la molécula de hidrógeno (σ de enlace), mientras que los orbitales 2a<sub>1</sub>, 3a<sub>1</sub>, la<sub>2</sub>, lb<sub>1</sub> y lb<sub>2</sub> corresponden esencialmente con la capa d metálica y el orbital 4a<sub>1</sub> con el orbital 5s del Rutenio.

De acuerdo con esta notación, las contribuciones fundamentales para los estados <sup>5</sup>A<sub>1</sub>, <sup>5</sup>B<sub>1</sub> y <sup>5</sup>B<sub>2</sub> son

la<sub>1</sub><sup>2</sup>lb<sub>1</sub><sup>2</sup>2a<sub>1</sub><sup>2</sup>1b<sub>2</sub><sup>1</sup>1a<sub>2</sub><sup>1</sup>3a<sub>1</sub><sup>2</sup>4a<sub>1</sub><sup>1</sup>, la<sub>1</sub><sup>2</sup>1b<sub>1</sub><sup>2</sup>2a<sub>1</sub><sup>2</sup>1b<sub>2</sub><sup>1</sup>1a<sub>2</sub><sup>1</sup>3a<sub>1</sub><sup>1</sup>4a<sub>1</sub><sup>1</sup> y la<sub>1</sub><sup>2</sup>lb<sub>1</sub><sup>2</sup>2a<sub>1</sub><sup>1</sup>lb<sub>2</sub><sup>1</sup>1a<sub>2</sub><sup>2</sup>3a<sub>1</sub><sup>1</sup>4a<sub>1</sub><sup>1</sup>, respectivamente.

La estabilidad encontrada para el estado <sup>5</sup>A<sub>2</sub> en esta etapa de acercamiento, se puede explicar con base en la interacción enlazante que se establece entre el orbital d<sub>yz</sub> metálico y el orbital σ de antienlace de la molécula de hidrógeno a través del orbital lb<sub>2</sub>. Es interesante notar que para todos los estados quintupletes repulsivos este orbital molecular presenta una ocupación simple, mientras que para el estado atractivo <sup>5</sup>A<sub>2</sub> dicho orbital se encuentra doblemente ocupado.

La relajación del enlace H-H a partir del ángulo H-Ru-H correspondiente al mínimo de la simetría A<sub>2</sub> (Figura 4.2), conduce a la estabilización del sistema RuH<sub>2</sub> para un ángulo de 36.7° y una distancia Ru-H de 1.6 Å, con una energía relativa de aproximadamente 10 Kcal/mol.

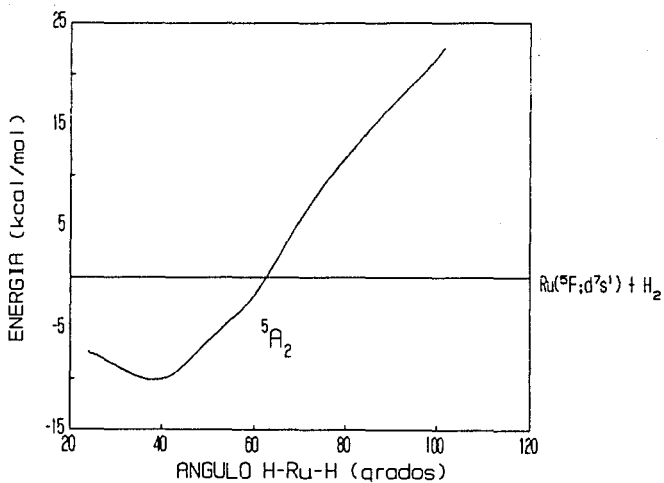


Figura 4.2. Curva de energía potencial para la relajación de la distancia H-H en presencia del átomo metálico, correspondiente al estado  ${}^5A_2$  de la simetría  $C_{2v}$ . La distancia Ru-H ha sido optimizada para cada ángulo H-Ru-H. Se considera como energía de referencia la correspondiente a los fragmentos libres en el estado basal.

Para este mínimo, la contribución dominante a la función de onda está dada por el determinante arriba mencionado para el mismo estado. Asimismo, la distancia H-H es de 1 Å, lo que representa un incremento de un 35% respecto al valor de 0.74 Å correspondiente a la distancia de equilibrio para la molécula de H<sub>2</sub> aislada.

Por otro lado, el proceso de relajación de la distancia H-H para los demás estados de alta multiplicidad conduce, aun para ángulos H-Ru-H pequeños, a un apreciable incremento en la energía. Así, estos estados no constituyen canales de reacción apropiados para la inserción espontánea del átomo metálico en el hidrógeno molecular. De hecho, la curva de potencial correspondiente al estado <sup>5</sup>A<sub>2</sub> presenta también un carácter repulsivo considerable para la región posterior al mínimo ya mencionado.

Recientemente, Balasubramanian y Wang<sup>(15)</sup> han presentado resultados ab-initio CI (utilizando la aproximación de pseudopotenciales) para este mismo sistema. En lo concerniente a los estados quintupletes de las diferentes representaciones irreducibles de la simetría C<sub>2v</sub>, estos autores obtienen curvas de energía potencial para la relajación de la distancia H-H, que se caracterizan por la existencia de barreras energéticas entre los fragmentos libres y los estados correspondientes a la estructura lineal. De hecho, encuentran mínimos relativos asociados con estos estados solamente para el caso de la estructura lineal simétrica, por lo que concluyen que el proceso de inserción de H<sub>2</sub> en el átomo metálico no es espontáneo para los estados quintupletes de este sistema.

Así, en lo que se refiere al comportamiento de los estados de alta multiplicidad del sistema RuH<sub>2</sub>, los resultados obtenidos por estos autores son semejantes a los presentados en esta investigación, excepto en lo que respecta

a la curva de potencial correspondiente al estado  ${}^5A_2$ . De acuerdo con los resultados aquí expuestos, para este estado el proceso de inserción de  $H_2$  en el átomo metálico es espontáneo y conduce a la estabilización del sistema  $RuH_2$ , para un ángulo aproximado de  $36.7^\circ$ .

Es interesante mencionar en este punto algunas de las características encontradas por estos mismos autores para la interacción  $TcH_2$ .<sup>(15)</sup> En particular, el estudio de los estados de alta multiplicidad pertenecientes a la simetría  $C_{2v}$ , muestra la existencia de un mínimo para el estado  ${}^6B_2$  que se correlaciona con el estado basal de los fragmentos libres, para un ángulo H-Tc-H de aproximadamente  $49^\circ$ . Al igual que para el estado  ${}^5A_2$  correspondiente a la interacción  $RuH_2$ , la función de onda asociada con este estado es la única que presenta una contribución dominante con ocupación doble para el orbital molecular enlazante de la simetría  $b_2$ . Es importante notar que este canal de reacción representa la única vía espontánea para la inserción del metal en la molécula de  $H_2$  a partir del estado basal de los fragmentos libres.

Entonces, la estabilización de los sistemas  $Ru-H_2$  y  $Tc-H_2$  a partir de los estados  ${}^5A_2$  y  ${}^6B_2$ , respectivamente, parece estar determinada por la interacción enlazante entre el orbital  $\sigma^*$  del hidrógeno y el orbital  $d_{yz}$  metálico doblemente ocupado. Posteriormente se discute este último aspecto en relación al patrón de reacción sugerido para la interacción  $MH_2$  dentro de la simetría  $C_{2v}$ .



LA NATURALEZA DE LOS ESTADOS TRIPLETES PARA LA  
INTERACCION  $\text{RuH}_2$ .

Con la finalidad de estudiar el papel que juegan los estados excitados en la estabilización del sistema  $\text{RuH}_2$ , se obtuvieron las curvas de energía potencial correspondientes a los tripletes de la simetría  $C_{2v}$  que correlacionan con el estado  $\text{Ru}(^3F;d^7s^1) + \text{H}_2$  de los fragmentos separados.

Al igual que en el caso de los quintupletes anteriormente discutidos, primeramente se analiza el proceso de captura para el acercamiento entre un átomo de Rutenio y una molécula de  $\text{H}_2$ , para la cual se mantiene constante la distancia H-H en su valor de equilibrio (1.41 u.a.). Dentro de esta etapa se consideran, además de las curvas correspondientes a los estados arriba mencionados, las curvas de captura asociadas a los estados provenientes de la disociación  $\text{Ru}(^3F;d^8) + \text{H}_2$  de los fragmentos separados. Posteriormente, se estudia el comportamiento de las curvas de energía potencial para la relajación del enlace H-H.

En la figura 4.3 se muestran las curvas de energía contra distancia Ru-Centro de masa de la molécula de hidrógeno,  $d_{\text{Ru-CM}(\text{H}_2)}$ , para los dos estados excitados tripletes de más baja energía pertenecientes a la simetría  $A_2$ .

Una característica importante que se desprende del análisis de esta figura, es la existencia de un cruce evitado por simetría entre la curva correspondiente al estado triplete de menor energía, y aquella asociada al triplete  $^3A_2$  que correlaciona con el estado  $\text{Ru}(^3F;d^8) + \text{H}_2$  de los fragmentos libres. La consideración de este cruce, que ocurre para una distancia  $\text{Ru-CM}(\text{H}_2)$  de aproximadamente 2.2 Å, conduce a la formación de dos mínimos relativos para el

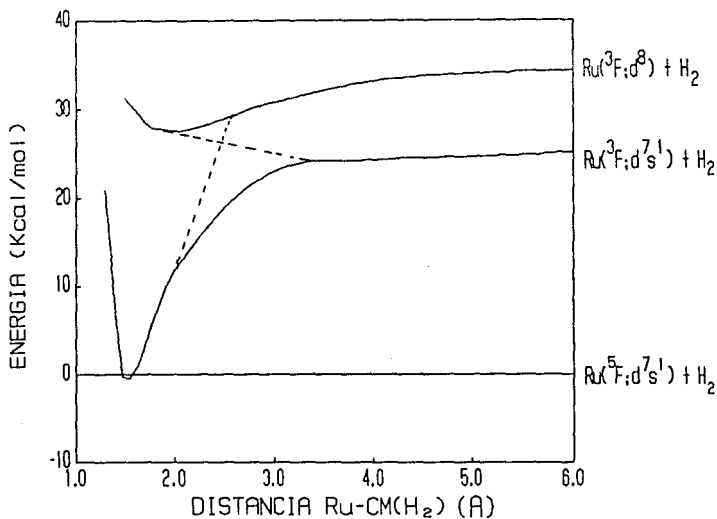


Figura 4.3. Curvas de energía potencial para los estados tripletes de menor energía de la representación irreducible  $A_2$  de la simetría  $C_{2v}$ . La distancia H-H se mantiene constante en el valor de equilibrio de la molécula aislada (1.41 u.a.). Se considera como energía de referencia la correspondiente a los fragmentos libres en el estado basal.

proceso de captura. Para el mínimo más profundo, que es el de mayor interés físico, la distancia Ru-CM(H<sub>2</sub>) es de 1.6 Å y tiene una energía relativa de -0.66 Kcal/mol, con respecto a la energía correspondiente a los fragmentos libres en su estado basal. Como consecuencia del cruce evitado antes mencionado, la función de onda que describe al sistema en esta región tiene una contribución dominante de tipo d<sup>8</sup>, con una configuración 1a<sub>1</sub><sup>2</sup>1b<sub>1</sub><sup>2</sup>2a<sub>1</sub><sup>2</sup>1b<sub>2</sub><sup>2</sup>1a<sub>2</sub><sup>1</sup>3a<sub>1</sub><sup>1</sup> con respecto al cálculo SCF de referencia.

Para los estados tripletes correspondientes a las restantes representaciones irreducibles del grupo C<sub>2v</sub> se obtienen resultados similares. En las figuras 4.4-4.6 se muestran las curvas asociadas con los estados tripletes de más baja energía pertenecientes a las simetrías A<sub>1</sub>, B<sub>1</sub> y B<sub>2</sub>, respectivamente. Asimismo, en la tabla 4.1 se listan las características más importantes asociadas con estos estados.

Tabla 4.1

Estado	d <sub>Ru-CM(H<sub>2</sub>)</sub> mínimo (Å)	contribución dominante	tipo de configuración en el metal
<sup>3</sup> A <sub>2</sub>	1.60	1a <sub>1</sub> <sup>2</sup> 1b <sub>1</sub> <sup>2</sup> 2a <sub>1</sub> <sup>2</sup> 1b <sub>2</sub> <sup>2</sup> 1a <sub>2</sub> <sup>1</sup> 3a <sub>1</sub> <sup>1</sup>	d <sup>8</sup>
<sup>3</sup> A <sub>1</sub>	1.60	1a <sub>1</sub> <sup>2</sup> 1b <sub>1</sub> <sup>2</sup> 2a <sub>1</sub> <sup>1</sup> 1b <sub>2</sub> <sup>2</sup> 1a <sub>2</sub> <sup>2</sup> 3a <sub>1</sub> <sup>1</sup>	d <sup>8</sup>
<sup>3</sup> B <sub>1</sub>	1.82	1a <sub>1</sub> <sup>2</sup> 1b <sub>1</sub> <sup>2</sup> 2a <sub>1</sub> <sup>2</sup> 1b <sub>2</sub> <sup>2</sup> 1a <sub>2</sub> <sup>2</sup> 3a <sub>1</sub> <sup>1</sup>	d <sup>8</sup>
<sup>3</sup> B <sub>2</sub>	1.70	1a <sub>1</sub> <sup>2</sup> 1b <sub>1</sub> <sup>1</sup> 2a <sub>1</sub> <sup>2</sup> 1b <sub>2</sub> <sup>2</sup> 1a <sub>2</sub> <sup>1</sup> 3a <sub>1</sub> <sup>2</sup>	d <sup>8</sup>

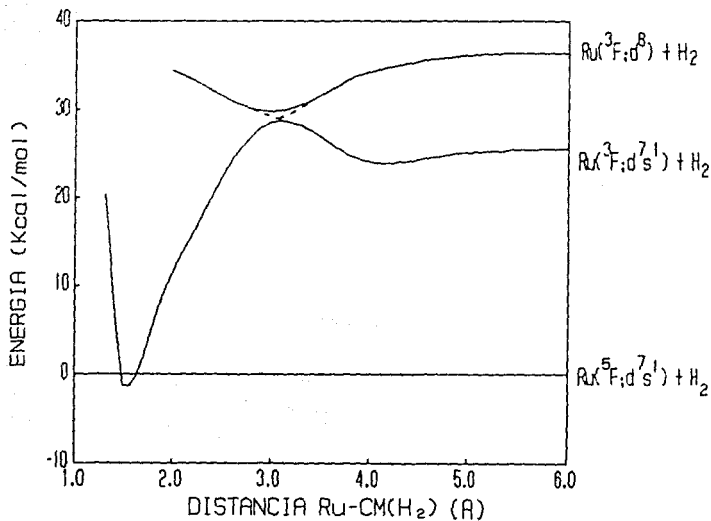


Figura 4.4. Curvas de energía potencial para los estados triplete de menor energía de la representación irreducible  $A_1$  de la simetría  $C_{2v}$ . La distancia H-H se mantiene constante en el valor de equilibrio de la molécula aislada (1.41 u.a.). Se considera como energía de referencia la correspondiente a los fragmentos libres en el estado basal.

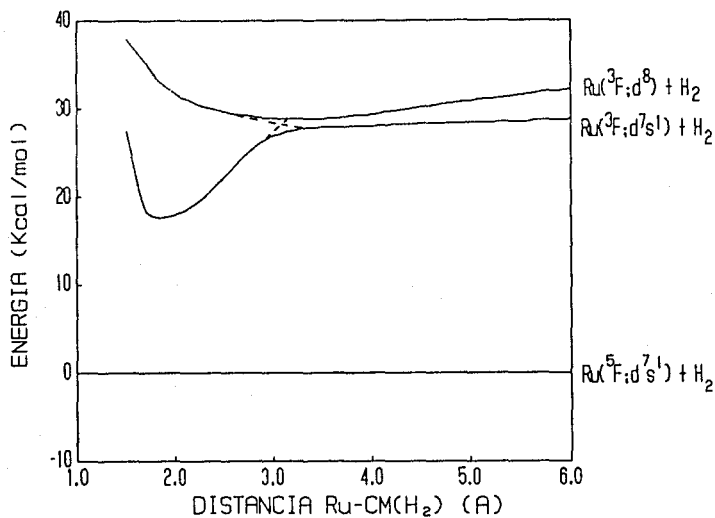


Figura 4.5. Curvas de energía potencial para los estados tripletes de menor energía de la representación irreducible  $B_1$  de la simetría  $C_{2v}$ . La distancia H-H se mantiene constante en el valor de equilibrio de la molécula aislada (1.41 u.a.). Se considera como energía de referencia la correspondiente a los fragmentos libres en el estado basal.

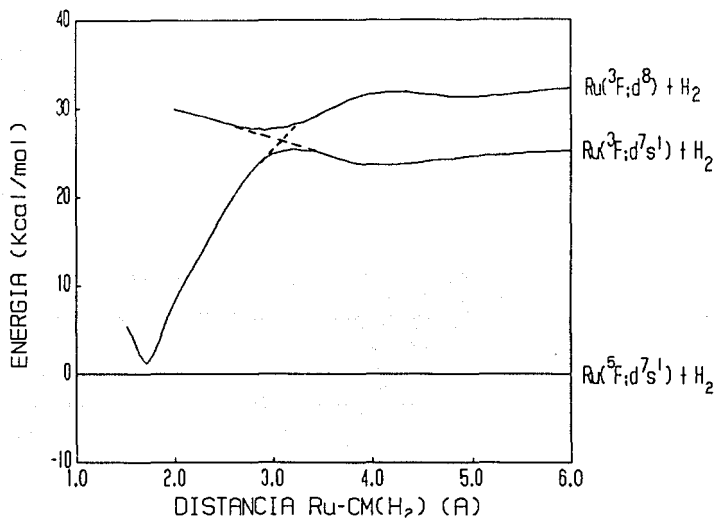


Figura 4.6. Curvas de energía potencial para los estados tripletes de menor energía de la representación irreducible  $B_2$  de la simetría  $C_{2v}$ . La distancia H-H se mantiene constante en el valor de equilibrio de la molécula aislada (1.41 u.a.). Se considera como energía de referencia la correspondiente a los fragmentos libres en el estado basal.

En todos los casos, la contribución dominante a la función de onda que describe la región atractiva de las curvas conserva un carácter fundamental de tipo  $d^8$  en el átomo metálico. De la misma manera que para el estado  $^3A_2$  previamente mencionado, esta característica en la contribución dominante se puede explicar en términos de la existencia de cruces evitados por simetría, entre las curvas que se correlacionan originalmente con el primer estado triplete excitado de los fragmentos separados  $Ru(^3F;d^7s^1) + H_2$  y aquellas que provienen de la disociación  $Ru(^3F;d^8) + H_2$ .

A partir de los mínimos encontrados para el proceso de captura (distancia H-H constante en su valor de equilibrio), se estudió el proceso de la relajación de la distancia H-H para los estados de las diferentes representaciones que se correlacionan con el estado  $Ru(^3F;d^7s^1) + H_2$  de los fragmentos separados. En la figura 4.7 se muestran las curvas de energía potencial correspondientes a los diferentes canales de reacción.

Una característica común a todas las curvas, es la existencia de amplias regiones para las cuales se obtienen energías menores a la correspondiente al estado basal,  $Ru(^5F;d^7s^1) + H_2$ , de los fragmentos separados; de hecho, la inserción del átomo de Rutenio en el hidrógeno molecular es un proceso espontáneo para cualquiera de los cuatro canales de simetría y conduce en todos los casos a la estabilización del sistema  $RuH_2$ .

De acuerdo con los resultados aquí presentados, el estado basal del sistema  $RuH_2$  se alcanza en el mínimo de la curva correspondiente al estado  $^3A_2$ , para un ángulo aproximado de  $60.4^\circ$  y una energía relativa de  $-24.3$  Kcal/mol con respecto al estado basal de los fragmentos separados.

En la tabla 4.2 se muestran las características más importantes asociadas a los mínimos relativos obtenidos para

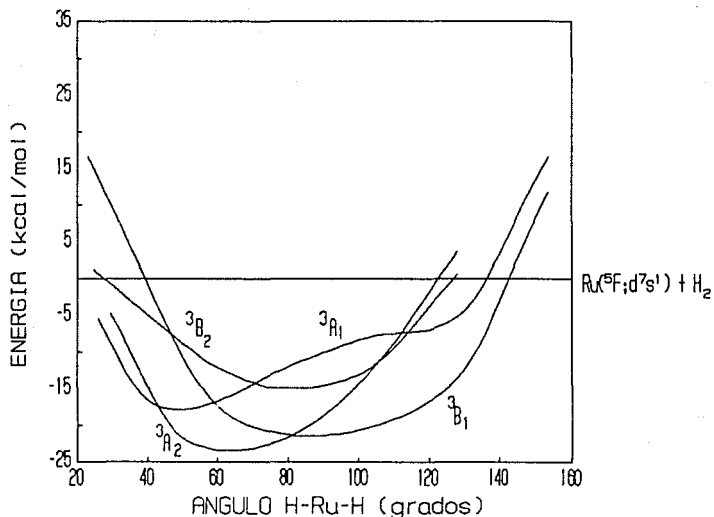


Figura 4.7. Curvas de energía potencial correspondientes a la relajación de la distancia H-H, para los estados tripletes del sistema RuH<sub>2</sub> pertenecientes a la simetría C<sub>2v</sub>, que se correlacionan con el estado Ru (<sup>3</sup>F; d<sup>7</sup>s<sup>1</sup> + H<sub>2</sub>), de los fragmentos libres. La distancia Ru-H ha sido optimizada para cada ángulo H-Ru-H. Se considera como energía de referencia la correspondiente a los fragmentos libres en el estado basal.



los estados de baja multiplicidad de las diferentes representaciones.

Es importante notar que en las regiones que comprenden a los diferentes mínimos, se mantienen las contribuciones dominantes a la función de onda que se caracterizan por una configuración metálica fundamental de tipo  $d^8$ . En realidad, este carácter de máxima ocupación  $d$  en el átomo metálico para las regiones atractivas de las curvas correspondientes a los estados de baja multiplicidad del sistema  $RuH_2$ , es consecuencia directa de los cruces evitados por simetría anteriormente discutidos. Así, la contribución dominante a la función de onda para los mínimos de las diferentes curvas, corresponde con la perteneciente al segundo estado triplete excitado,  $Ru(^3F;d^8) + H_2$  de los fragmentos separados.

Tabla 4.2

Estado	$d_{Ru-H}$ mínimo (Å)	$\angle H-Ru-H$ (grados)	Energía relativa (Kcal/mol)	contribución dominante
$^3A_2$	1.50	60.4	-24.30	$1a_1^2 1b_1^2 2a_1^2 1b_2^2 1a_2^1 3a_1^1$
$^3A_1$	1.54	48.0	-17.93	$1a_1^2 1b_1^2 2a_1^1 1b_2^1 1a_2^2 3a_1^1$
$^3B_1$	1.54	86.4	-21.18	$1a_1^2 1b_1^1 2a_1^2 1b_2^1 1a_2^2 3a_1^1$
$^3B_2$	1.54	86.0	-15.16	$1a_1^2 1b_1^1 2a_1^2 1b_2^1 1a_2^1 3a_1^2$

La consideración de los cruces evitados por simetría entre los estados que se correlacionan con la disociación  $\text{Ru}(^3\text{F};\text{d}^7\text{s}^1) + \text{H}_2$  y aquellos que provienen del estado excitado  $\text{Ru}(^3\text{F};\text{d}^8) + \text{H}_2$ , que se caracteriza por tener una ocupación máxima de valencia en la capa d metálica, juega un papel fundamental en la descripción de la interacción entre el hidrógeno molecular y el átomo metálico.

Este último aspecto, al parecer fue omitido en la investigación que Balasubramanian et al.<sup>(15)</sup> realizaron sobre este mismo sistema. En particular, en los resultados que presentan estos autores para los estados de baja multiplicidad del sistema  $\text{RuH}_2$ , no se considera explícitamente la participación de los estados que se correlacionan con la disociación  $\text{Ru}(^3\text{F};\text{d}^8) + \text{H}_2$ . En su lugar, las curvas de energía potencial asociadas al proceso de relajación del enlace de hidrógeno, son obtenidas a partir de la búsqueda, para cada ángulo de apertura, del estado triplete de menor energía para cada representación irreducible. Adicionalmente, estos autores construyen las curvas de energía potencial a partir de la intersección de las curvas que provienen del estado triplete de más baja energía,  $\text{Ru}(^3\text{F};\text{d}^7\text{s}^1) + \text{H}_2$ , para la disociación y aquellas que corresponden a las regiones de una mayor interacción entre el átomo metálico y la molécula de  $\text{H}_2$  (por ejemplo, las regiones atractivas para los estados tripletes).

Aunque este procedimiento conduce a la obtención de curvas de potencial semejantes a las presentadas en este trabajo, la interpretación y descripción de las regiones atractivas de dichas curvas en términos de las contribuciones dominantes a la función de onda pierde significado físico. Así, estos autores concluyen que las regiones atractivas para los diferentes canales de simetría están descritas por una mezcla no despreciable de las de las configuraciones

metálicas tipo  $d^7s^1$  y  $d^6s^2$ , lo cual excluye totalmente la interpretación del enlace en términos de la contribución dominante de tipo  $d^8$  en el átomo metálico.

Por otro lado, la existencia de los cruces evitados por simetría entre las curvas correspondientes a los estados antes mencionados, conduce, de hecho, a una interpretación física distinta en lo que concierne al proceso de captura mismo. De acuerdo con estos investigadores, el proceso de inserción del átomo metálico en el hidrógeno molecular, requiere vencer una barrera energética en todos los casos considerados, mientras que de acuerdo con las curvas mostradas en la figuras 4.3-4.6, la inserción es un proceso totalmente espontáneo a partir del triplete de más baja energía.

Esta diferencia es debida probablemente a que en la región en que ocurren los cruces evitados para los diferentes canales de simetría, la molécula de hidrógeno se encuentra esencialmente no perturbada por la interacción con el metal; es decir, dichos cruces ocurren en la etapa inicial de la interacción, representada por las curvas de captura. Como ya se mencionó anteriormente, estos autores construyen las curvas de energía potencial para cada representación irreducible, a partir de la intersección de las curvas que provienen del estado triplete de más baja energía y las correspondientes a una mayor interacción entre el átomo metálico y la molécula de  $H_2$ . Entonces, la omisión de los cruces evitados por simetría en la etapa inicial de acercamiento, conlleva al seguimiento de estados tipo  $d^7s^1$  en el metal (de carácter repulsivo) que no corresponden con los de menor energía para la etapa previa a la disociación.

Así, las curvas presentadas por estos autores adquieren significado físico a partir de la intersección con las curvas correspondientes a la región de interacción, para las cuales

si se siguen los estados de menor energía asociados con cada representación. No obstante, esto sucede cuando ya han aparecido barreras energéticas ficticias entre ambas regiones. Es importante resaltar que aunque estas barreras energéticas no son apreciables, su existencia modifica la interpretación misma del proceso asociado con la interacción entre el metal y la molécula de  $H_2$ .

Entonces, de acuerdo con los resultados mostrados en el presente trabajo, la consideración de los estados que correlacionan con la disociación al segundo triplete excitado  $Ru(^3F;d^8) + H_2$ , resulta fundamental para la correcta interpretación física de esta interacción.

El papel que juegan los estados electrónicos metálicos que se caracterizan por tener una ocupación máxima de valencia localizada en la capa d, parece ser relevante no solamente en el caso de la interacción  $RuH_2$ , sino también para algunos otros sistemas del tipo  $MH_2$ . Por esta razón, resulta importante analizar los factores que determinan el enlace químico en estos sistemas.

En este sentido, los estudios que recientemente se han realizado sobre la estabilidad del sistema M-H para distintos átomos y iones de metales de transición, pueden servir de base para discutir la participación de los estados electrónicos metálicos de baja multiplicidad de tipo  $d^n$  en la estabilización del enlace M- $H_2$ .

Goddard et al.<sup>(17,18)</sup> han realizado un análisis detallado sobre el enlace M-H para átomos y iones metálicos de la primera serie de transición, en el cual han considerado el efecto de diversos factores que compiten en la formación del enlace en estos hidruros metálicos. Fundamentalmente, el estudio que estos autores presentan incluye la comparación de las energías relativas de los estados electrónicos metálicos de menor energía, la fuerza intrínseca del enlace asociada

con orbitales de diferente tipo y las modificaciones de las energías de intercambio que resultan como consecuencia de la formación del enlace químico a través de estados metálicos de distinta configuración electrónica.

Debido a la naturaleza diferente de la interacción  $MH_2$ , no es posible extrapolar directamente las conclusiones que estos autores han obtenido para el caso en el que el átomo metálico interacciona con un solo átomo de hidrógeno. No obstante, con base en las características generales encontradas para el enlace químico en el sistema M-H, se pueden hacer algunas observaciones de carácter cualitativo que pueden ser útiles para comprender la participación del estado  $Ru(^3F;d^8) + H_2$  y de los canales que de él mismo se desprenden, en la estabilización de los estados de baja multiplicidad de la simetría  $C_{2v}$  para el sistema  $RuH_2$ .

Como ya se mencionó, estos investigadores estudian la estabilidad del sistema M-H a partir de la consideración de la fuerza intrínseca del enlace entre el metal y el átomo de hidrógeno. En este contexto, el concepto de enlace intrínseco s o d está asociado con la formación de un enlace entre el metal y el átomo de hidrógeno, en el cual la participación metálica se efectúa a través de un orbital puro s o d, respectivamente (i.e., sin hibridación metálica). Dentro de esta aproximación, los efectos energéticos debidos al intercambio y a la promoción del átomo metálico a un nivel determinado, son incluidos posteriormente.

Para ejemplificar este tipo de análisis se discuten a continuación los resultados que estos autores presentan para la interacción  $FeH^+$ .<sup>(18,19)</sup>

Para este hidruro metálico, encuentran que la fuerza intrínseca del enlace a través del estado metálico triplete  $^3F;d^6s^1$ , es mayor en 31 Kcal/mol con respecto a la correspondiente al estado electrónico  $^3F;d^7$ . Sin embargo, la

preparación del ion para la formación del enlace covalente con el orbital  $1s$  del átomo de hidrógeno, i.e., el acoplamiento en espín de dos electrones desapareados, conduce a una pérdida de estabilización apreciable por energía de intercambio (aproximadamente de 60 Kcal/mol).

Por otra parte, para el canal de reacción  $Fe(d^7) + H_2$  esta contribución a la energía de intercambio no es importante, por lo que estos autores concluyen que el enlace químico para los estados de baja multiplicidad de este sistema, se efectúa a partir del estado metálico con ocupación máxima de valencia en la capa  $d$ , debido a que el efecto de desestabilización por intercambio es mayor que el correspondiente a la fuerza intrínseca del enlace.

Para el sistema  $RuH_2$ , la interpretación del enlace en términos de los factores considerados por estos investigadores, conduce a observaciones consistentes con los resultados anteriormente expuestos.

Así, la formación del enlace químico a partir del estado triplete  $d^7s^1$  del Rutenio, implica también el acoplamiento en espín de dos electrones desapareados, con la consiguiente desestabilización por intercambio; por otra parte, para los canales de reacción que provienen del estado metálico  $d^8$ , este efecto no es importante.

Asimismo, la debilidad intrínseca que Goddard et al. encuentran para el enlace en el sistema  $Fe'(d^7) + H_2$ , con respecto a la correspondiente al estado  $Fe'(d^6s^1) + H_2$ , está íntimamente relacionada con la geometría de reacción. Es decir, para la molécula lineal  $FeH'$  la interacción dominante está determinada por la formación de un enlace covalente tipo  $\sigma$  entre el ion metálico y el átomo de hidrógeno, y en este sentido se puede explicar la mayor fuerza intrínseca del enlace cuando éste se forma a partir del orbital  $s$  metálico. Por otra parte, para la interacción de la molécula de

hidrógeno con un átomo de Rutenio dentro de la simetría  $C_{2v}$ , el efecto atractivo dominante está determinado por la interacción del orbital  $d_{yz}$  metálico con el orbital  $\sigma^*$  de la molécula de  $H_2$ . Así, el proceso de inserción del átomo metálico en la molécula de  $H_2$  está caracterizado, más que por la formación de un enlace covalente, por una transferencia de carga del metal hacia el orbital de antienlace del hidrógeno molecular.

De hecho, la participación del orbital tipo s metálico dentro de esta geometría de reacción, conduce a una interacción repulsiva con el orbital enlazante  $\sigma$  de la molécula de  $H_2$ , lo cual finalmente se traduce en un incremento de la energía del sistema; esto último es característico para los estados de alta multiplicidad del sistema  $RuH_2$  (excepto el estado  $^5A_2$ ) y para los estados triplete de tipo  $d^7s^1$ .

En este sentido, para la interacción del átomo metálico y la molécula de  $H_2$  dentro de la simetría  $C_{2v}$ , cabe esperar una fuerza de enlace intrínsecamente mayor para los canales de reacción que provienen del estado metálico con ocupación máxima de valencia en la capa d. Adicionalmente, el proceso de transferencia de carga del metal hacia la molécula de  $H_2$ , puede en todo caso favorecer por intercambio la estabilidad del sistema  $MH_2$  para los canales de reacción provenientes de la configuración metálica de máxima ocupación d. Esto es particularmente cierto, para aquellos estados de las diferentes representaciones irreducibles que tengan una ocupación doble en el orbital  $d_{yz}$  metálico.

Es interesante notar que para todos los canales atractivos de baja multiplicidad del sistema  $RuH_2$ , las contribuciones dominantes a la función de onda conservan esta característica, i.e., ocupación doble en el orbital  $d_{yz}$  (TABLAS 4.1 y 4.2). Asimismo, el único estado de alta

multiplicidad del sistema  $RuH_2$  que presenta un carácter atractivo, posee una contribución dominante que se caracteriza también por una ocupación doble en este orbital.

De hecho, el análisis de las contribuciones dominantes a la función de onda para las regiones atractivas de los diferentes canales de baja multiplicidad del sistema  $MH_2$  para distintos metales de transición, refleja este patrón de reacción. Esto último es particularmente transparente en las investigaciones realizadas por Balasubramanian et al. para átomos de la segunda serie de transición.<sup>(8-10,15)</sup>

Los resultados que estos autores presentan para los estados de baja multiplicidad atractivos del sistema  $MH_2$  para Nb, Mo, Tc y Rh, indican la existencia de un proceso de transferencia de carga del tipo  $M^+-H_2^-$  que se efectúa a través de la interacción del orbital  $d_{yz}$  metálico y el orbital  $\sigma'$  de la molécula de  $H_2$ . En todos los casos, las contribuciones dominantes a la función de onda presentan una ocupación doble para el orbital que contiene esta interacción y corresponden con las contribuciones representativas de aquellos estados de los fragmentos libres para los que el átomo metálico posee una configuración de tipo d máxima de valencia en el metal.

Para estos átomos metálicos, los estados electrónicos de tipo  $d^n$  se encuentran en general por encima de los correspondientes a la configuración  $d^{n-1}s^1$  (una excepción es el Rh, para el cual el estado doblete  $d^9$  posee una energía menor que el doblete asociado con la configuración  $d^8s^1$ ).<sup>(42)</sup> No obstante, la cercanía relativa que en general existe entre estos niveles, sugiere una fuerte participación de los canales provenientes del estado electrónico con ocupación máxima de valencia. Así, con base en las ideas expuestas anteriormente, se predice para los estados de baja multiplicidad de estos sistemas, la existencia de cruces evitados por simetría entre los canales asociados con la



configuración metálica  $d^{n-1}s^1$  y aquellos que provienen de la disociación  $d^n$  en el átomo metálico y que presentan una ocupación doble en el orbital  $d_{yz}$ .

Para átomos de la segunda parte de la primera serie de transición (en particular Fe, Co y Ni), la mayor separación energética existente entre los estados de baja multiplicidad de tipo  $d^{n-1}s^1$  y  $d^n$  y la mayor energía relativa que guardan estos estados con relación a los respectivos estados basales, dificulta apreciablemente el estudio de los canales de reacción de baja multiplicidad para el sistema  $MH_2$  y por tanto el análisis de la interacción en términos de los factores que se han discutido. No obstante lo anterior, de las investigaciones que se han realizado sobre estos sistemas se desprenden características para las regiones atractivas asociadas con los estados de baja multiplicidad, que apoyan la participación de los canales de reacción provenientes de las configuraciones metálicas que poseen una configuración con ocupación tipo  $d$  máxima de valencia.

Para el sistema  $NiH_2^{(7)}$  por ejemplo, el singulete  $^1A_1$  que correlaciona con el estado  $Ni(^1D;d^9s^1) + H_2$  de los fragmentos separados, presenta un mínimo relativo con respecto a su límite de disociación. La función de onda multideterminantal correspondiente a este mínimo presenta una contribución dominante de tipo  $d^{10}$  para la parte metálica, diferente de la representativa de los fragmentos separados,  $d^9s^1$ .

En realidad, el cambio en el tipo de contribución dominante en la configuración metálica  $d^9s^1-d^{10}$ , entre los fragmentos libres y la región atractiva de la curva correspondiente a este estado, se puede explicar directamente si se considera la existencia de un cruce evitado entre las curvas de la simetría  $A_1$  que se correlacionan con los estados  $Ni(^1D;d^9s^1) + H_2$  y  $Ni(^1S;d^{10}) + H_2$  de los fragmentos

separados.<sup>(46)</sup>

Entonces, al igual que en el caso del sistema  $RuH_2$ , el estado excitado de baja multiplicidad  $Ni(1^1S; d^{10}) + H_2$  juega un papel determinante en la estabilización del sistema  $NiH_2$ . De hecho, la menor diferencia energética entre los estados atómicos  $3F(d^7s^1)$  y  $3F(d^8)$  del Rutenio, con respecto a la existente para los estados excitados  $1D(d^9s^1)$  y  $1S(d^{10})$  del Níquel, parece estar relacionada con la mayor estabilidad mostrada por los estados de baja multiplicidad del sistema  $RuH_2$ .

Para los estados de baja multiplicidad dobles y tripletes de los sistemas  $CoH_2$  y  $FeH_2$ , respectivamente, se encuentra un esquema semejante al obtenido para los canales de baja multiplicidad del sistema  $NiH_2$ .<sup>(41)</sup>

Así, de acuerdo con los resultados discutidos en el presente trabajo, la estabilización de los estados de baja multiplicidad de la simetría  $C_{2v}$  del sistema  $MH_2$ , está determinada por la participación de los canales de reacción provenientes de los fragmentos libres en el estado  $M(d^n) + H_2$ , a través de un proceso de transferencia de carga que se efectúa a través de la interacción entre el orbital  $d_{yz}$  doblemente ocupado y el orbital  $\sigma^*$  de la molécula de  $H_2$ .

Cabe mencionar que para el proceso de inserción de algunos átomos metálicos en la molécula de hidrógeno, esta transferencia de carga,  $d_{yz} + \sigma^*$ , es responsable del debilitamiento del enlace de  $H_2$  y de la consiguiente elongación en la distancia H-H. Es interesante notar que para la interacción  $MH_2$  en la geometría correspondiente a la simetría  $C_{\infty v}$ , este canal de reacción se pierde, siendo sustituido por una interacción predominantemente  $\sigma$  entre el metal y la molécula de hidrógeno (para la cual la participación metálica se efectúa presumiblemente a través de un orbital híbrido  $s-d_z^2$ ).

Dentro de este último esquema de reacción, se disminuye la participación del estado metálico que presenta una ocupación máxima de valencia en la capa d, con respecto al esquema propuesto para la inserción del átomo metálico en la molécula de  $H_2$  (simetría  $C_{2v}$ ). Este factor puede ser importante para la comparación relativa de la estabilidad del sistema  $MH_2$  en estos dos modos de coordinación, así como para el estudio de la activación de  $H_2$  por átomos de metales de transición a través de diferentes geometrías de reacción.<sup>(9,12)</sup>

Por último, resulta interesante mencionar algunos aspectos que se desprenden de la discusión anterior y que pudieran tener aplicación para el estudio de la interacción  $M^+ + H_2$ . En este caso, la menor energía relativa que en general guardan los estados con ocupación máxima de valencia en la capa d del ion metálico, con relación a la de los átomos neutros correspondientes, sugiere la extensión del patrón de reacción encontrado para el sistema  $RuH_2^{(42)}$ .

En realidad, parece razonable suponer que el proceso de inserción para algunos iones metálicos se encuentra favorecido por esta disminución energética en los niveles con ocupación tipo d máxima; sin embargo, es necesario tener en cuenta la menor disposición del ion metálico hacia el proceso de transferencia de carga, debido a la mayor carga nuclear efectiva sobre los electrones de valencia. Este último aspecto puede disminuir apreciablemente el proceso de transferencia de carga,  $d_{yz} + \sigma^*$ .

En este sentido, puede resultar interesante el estudio de la activación de  $H_2$  por complejos en los que el átomo de transición conserve un carácter iónico, en presencia de ligantes que suministren carga al metal y no afecten apreciablemente el canal de transferencia  $d_{yz} + \sigma^*$ , responsable del debilitamiento del enlace de  $H_2$ .

#### 4.2.- CONCLUSIONES

A continuación, se apuntan las conclusiones que se desprenden de la investigación realizada sobre la interacción que se establece entre un átomo de Rutenio y una molécula de  $H_2$ , para los diferentes canales de reacción de la simetría  $C_{2v}$  que se correlacionan con el estado basal,  $Ru(5F;d7s^1) + H_2$ , y el primer estado triplete excitado,  $Ru(3F;d7s^1) + H_2$ , de los fragmentos libres.

a).-En lo que respecta a los canales de alta multiplicidad, el proceso de inserción del átomo de Rutenio en la molécula de  $H_2$  es espontáneo solamente para el estado  $5A_2$ , siendo repulsivo para los canales correspondientes a las representaciones irreducibles restantes. Para el mínimo asociado con el estado atractivo, el incremento en la distancia H-H es relativamente pequeño (con respecto a los obtenidos para los estados de baja multiplicidad), lo cual es indicativo del débil potencial que presenta este estado hacia la activación de la molécula de  $H_2$ .

b).-El proceso de captura y activación de la molécula de hidrógeno por Rutenio es espontáneo para los cuatro canales de simetría que se correlacionan con el estado excitado de baja multiplicidad  $Ru(3F;d7s^1) + H_2$  de los fragmentos libres. La estabilización del sistema  $RuH_2$  a partir de estos canales de reacción, está determinanda por la existencia de cruces evitados entre las curvas que se correlacionan con el estado triplete ya mencionado y aquellas que provienen de la disociación  $Ru(3F;d^8) + H_2$ , de los fragmentos separados.

c).-A partir de la consideración de los diferentes factores que influyen en la estabilización de los estados de baja multiplicidad para la interacción M-H, es posible realizar un análisis cualitativo que permite explicar las contribuciones dominantes a la función de onda para las regiones atractivas de las diferentes curvas de potencial del sistema  $RuH_2$ . Asimismo, de este análisis se desprende la importancia de los canales provenientes del segundo triplete excitado,  $Ru(^3F;d^8) + H_2$ , para la estabilización de los estados de baja multiplicidad de este sistema.

d).- El esquema de reacción encontrado para los canales de baja multiplicidad del sistema  $RuH_2$ , en el cual el estado de los fragmentos libres que se caracteriza por una ocupación máxima en la capa d metálica determina la estabilidad del sistema, puede explicar las contribuciones dominantes a la función de onda en las regiones atractivas para los estados de baja multiplicidad de otros sistemas del tipo  $MH_2$ .

## APENDICE

### METODOS COMPUTACIONALES EMPLEADOS

A continuación se describen brevemente algunas de las características más importantes de los métodos utilizados para la realización del presente trabajo.

PSHONDO. Mediante este programa se pueden efectuar cálculos Hartree-Fock restringidos de capa cerrada o de capa abierta. La característica principal de dicho programa consiste en la opción que presenta para utilizar la aproximación de pseudopotenciales, dentro del esquema desarrollado por Barthelat et al.<sup>(21,35)</sup>

Para sistemas de capa abierta el programa PSHONDO usa la aproximación de Nesbet.<sup>(27)</sup>

La información proveniente de un cálculo SCF-PSHONDO consiste de la energía total, las energías orbitales, así como de los orbitales mismos expresados en orden creciente de energía. Adicionalmente, este programa realiza un análisis de población de Mülliken, mediante el cual calcula la población total de cada función de base, la población total asociada con los diferentes tipos de función para cada centro (tipo s, p o d), así como la población total correspondiente a cada centro atómico.

IJKL. Este programa transforma las integrales mono y bielectrónicas realizadas por PSHONDO, en integrales expresadas en términos de una base de orbitales moleculares. Asimismo, clasifica y ordena los orbitales moleculares de acuerdo con las diferentes representaciones irreducibles del

grupo puntual al que pertenece la molécula.

FOCK. Este programa diagonaliza la matriz asociada al operador de Fock dentro de la aproximación de capa cerrada.

La matriz diagonal así obtenida es de dimensión  $m \times m$ , donde  $m$  es el número total de orbitales moleculares del sistema. Mediante este cálculo se define el determinante de referencia que sirve de partida para la inclusión de los efectos de correlación a nivel variacional y perturbativo, a través del uso del programa CIPSI.

CIPSI.<sup>(22)</sup> Este método realiza en forma iterativa correcciones perturbativas a segundo orden, sobre funciones multiconfiguracionales obtenidas a través del procedimiento de interacción de configuraciones (CI).

Como ya se mencionó, la expansión de la función de onda de un estado determinado como una combinación lineal de determinantes, se hace con base en el determinante de capa cerrada proveniente del programa Fock. En la versión utilizada del programa CIPSI, este espacio de funciones de  $N$  electrones puede tener una dimensión de hasta doscientas configuraciones.

A partir del estado de referencia, el programa permite seleccionar aquellos determinantes que tienen una mayor contribución, para su posterior inclusión en el espacio configuracional. La función de onda así obtenida se diagonaliza en el espacio expandido por las funciones de  $N$  electrones incluidas, lo cual conlleva a la corrección variacional de la energía.

Adicionalmente, el programa efectúa una corrección perturbativa a la energía, mediante la consideración de un extenso número de configuraciones que no forman parte del

espacio configuracional descrito anteriormente.

Si la función de onda configuracional sobre el espacio S (variacional) se expresa como:

$$|\psi_N^0\rangle = \sum_{k \in S} c_k^0 |D_k\rangle$$

se puede definir entonces el Hamiltoniano de orden cero como:

$$H_0 = \sum_{N \in S} E_N^0 |\psi_N^0\rangle \langle \psi_N^0| + \sum_{I \in S} E_I^0 |D_I\rangle \langle D_I|$$

La selección de energías de orden cero  $E_N^0$  y  $E_I^0$  de los determinantes ajenos a S define la partición del Hamiltoniano. En particular, para la partición Møller-Plesset Baricéntrica (considerada en la presente investigación):

$$E_N^0 = \sum_{k \in S} |c_{k,N}^0|^2 \langle D_k | H^{HF} | D_k \rangle$$

$$E_I^0 = \langle D_I | H^{HF} | D_I \rangle$$

donde  $H^{HF}$  es el Hamiltoniano de Fock.

Esta partición define una perturbación V

$$H = H_0 + V$$



a partir de la cual se efectúa el tratamiento perturbativo a segundo orden para la energía del estado M, obteniéndose:

$$E_M^2 = \langle \psi_M^0 | H | \psi_M^0 \rangle + \sum_{i \in S} E_{M1}$$

donde la contribución  $E_{M1}$  está dada por:

$$E_{M1} = \frac{\langle \psi_M^0 | V | D_1 \rangle \langle D_1 | V | \psi_M^0 \rangle}{E_M^0 - E_1^0}$$

La contribución de primer orden a la función de onda es:

$$|\psi_M^1\rangle = |\psi_M^0\rangle + \sum_{i \in S} C_{M1} |D_1\rangle$$

donde se define el coeficiente  $C_{M1}$  como:

$$C_{M1} = \frac{\langle \psi_M^0 | V | D_1 \rangle}{E_M^0 - E_1^0}$$

Así, los resultados que se obtienen mediante este tratamiento perturbativo, dependen de la partición misma del Hamiltoniano.

Los determinantes  $D_1$  que no se incluyeron en S y son tales que para el estado M se cumple:

$$C_{M1} > [\text{TEST}] [\max_{k \in S} \{C_{Mk}^0\}]$$

son impresos a la salida de datos. Test es un criterio que permite definir los determinantes importantes para su posterior inclusión en el espacio S.

## BIBLIOGRAFIA

- 1.-Blomberg, M., Brandemark, U., Panas, I., Siegbahn, P. y Wahlgren, U., en "Quantum Chemistry: The Challenge of Transition Metals and Coordination Chemistry"; Veillard, A., Ed.; Reidel:Dordecht, 1985; pp 1-13.
- 2.-Morse, M.D., Geusic, M.E., Heath, J.R y Smalley, R.E., J. Chem. Phys., 1985, 82, 2293.
- 3.-Ozin, G.A., McCaffrey, J.G. y McIntosh, D.F., Pure & Appl. Chem., 1984, 56, 111.
- 4.-Muetterties, E.L. y Krauze, M.J., Angew. Chem. Int. Edn., 1983, 22, 135.
- 5.-Blomberg, M., Brandemark, U., Pettersson, L. y Siegbahn, P., Int. J. Quantum Chem., 1983, 23, 855.
- 6.-Ruiz, M.E., García-Prieto, J. y Novaro, O., J. Chem. Phys., 1984, 80, 1529.
- 7.-Blomberg, M. y Siegbahn, E.M., J. Chem. Phys. 1983, 78, 5682.
- 8.-Balasubramanian, K. y Liao, D., J. Phys. Chem., 1988, 92, 6259.
- 9.-Li, J. y Balasubramanian, K., J. Phys. Chem., 1990, 94, 545.
- 10.-Ravimohan, Ch. y Balasubramanian, K., J. Phys. Chem., 1989, 93, 4490.
- 11.-Liao, M.Z. y Balasubramanian, K., J. Phys. Chem., 1989, 93, 89.
- 12.-Poulain, E., García-Prieto, J., Ruiz, M.E. y Novaro, O., Int. J. Quantum Chem., 1986, 24, 1181.
- 13.-Daniel, C. y Veillard. A., en "Quantum Chemistry: The Challenge of Transition Metals and Coordination Chemistry"; Veillard, A., Ed.; Reidel:Dordecht, 1985; pp 363-376.
- 14.-Ozin, G.A., McCaffrey, J.G. y Parnis, J.M., Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 1986, 25, 1072.
- 15.-Balasubramanian, K. y Wang, J.Z., J. Chem. Phys.,

- 1989, 91, 7761.
- 16.-Poulain, E., Colmenares-Landín, F., Castillo, S. y Novaro, O., *J. Mol. Struct.*, (En Prensa).
  - 17.-Schilling, J.B., Goddard III, W.A. y Beauchamp, J.L. *J. Am. Chem. Soc.*, 1986, 108, 582.
  - 18.-Schilling, J.B., Goddard III, W.A. y Beauchamp, J.L., *J. Phys. Chem.*, 1987, 91, 5616.
  - 19.-McKee, M.L., *J. Am. Chem. Soc.*, 1990, 112, 2601.
  - 20.-Squires, R.R., *J. Am. Chem. Soc.*, 1985, 107, 4385.
  - 21.-Durand, Ph. y Barthelat, J.C., *Theor. Chim. Acta*, 1975, 38, 283.
  - 22.-Huron, B., Malrieu, J.P. y Rancurel, P., *J. Chem. Phys.*, 1973, 58, 5745.
  - 23.-Pilar, F.L., *Elementary Quantum Chemistry*, New York: McGraw-Hill, 1968.
  - 24.-Eyring, H., Walter, J. y Kimball, G.E., *Quantum Chemistry*, New York: John Wiley & Sons, Inc., 1944.
  - 25.-Richards, W.G. y Cooper, D.L., *Ab initio Molecular Orbital Calculations for Chemists*, Oxford: Clarendon Press, 1985.
  - 26.-Szabo, A. y Ostlund, N.S., *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, New York: Macmillan Publishing Co., Inc., 1982.
  - 27.-Nesbet, R.M., *Rev. Mod. Phys.*, 1963, 35, 552.
  - 28.-Hurley, A.C., *Introduction to the Electron Theory of Small Molecules*, New York: Academic Press, 1976.
  - 29.-Topiol, S., Moskowitz, J.W. y Melius, C.F., *J. Chem. Phys.*, 1978, 68, 2364.
  - 30.-Das, G. y Wahl, A.C., *J. Chem. Phys.*, 1976, 64, 4672.

- 31.-Phillips, J.C. y Kleinman, L., Phys. Rev., 1959, 116, 287.
- 32.-Kahn, L.R., Baybutt, P. y Truhlar, D.G., J. Chem. Phys., 1976, 65, 3826.
- 33.-Hay, P.J., Wadt, W.R. y Kahn, L.R., J. Chem. Phys., 1978, 68, 3059.
- 34.-Christiansen, P.A., Lee, Y.S. y Pitzer, K.S., J. Chem. Phys., 1979, 71, 4445.
- 35.-Barthelat, J.C., Durand, Ph. y Serafini, A., Molecular Physics, 1977, 33, 159.
- 36.-Hobza, P. y Zahradnik, R., Chem. Rev. 1988, 88, 871.
- 37.-Tranquille, M. en "Quantum Chemistry: The Challenge of Transition Metals and Coordination Chemistry"; Veillard, A., Ed.; Reidel:Dordrecht, 1985; pp 53-65.
- 38.-Geusic, M.E., Morse, M.D. y Smalley, R.E., J. Chem. Phys., 1985, 82, 590.
- 39.-Powers, D.E., Jansen, S.G., Geusic, M.E., Michalopoulos, D.L. y Smalley, R.E., J. Chem. Phys., 1983, 78, 2866.
- 40.-Balasubramanian, K., J. Chem. Phys., 1987, 87, 2800.
- 41.-Siegbahn, E.M. y Blomberg, M.R.A., J. Chem. Phys., 1984, 81, 1373.
- 42.-Moore, C.E., Atomic Energy Levels; U.S. National Bureau of Standards: Washington, D.C., 1971.
- 43.-LaJohn, L.A., Christiansen, P.A., Ross, R.B., Atashroo, T. y Ermler, W.C., J. Chem. Phys., 1987, 87, 2812.
- 44.-Van Duijneveldt, F.B., IBM Res. Rep. RJ 1971, 445.
- 45.-Cotton, F.A. y Shim, I., J. Am. Chem. Soc., 1982, 104, 7025.
- 46.-Colmenares-Landin, F., Casillas, G., Martínez-Magadán, J.M., Castillo, S., Poulain, E. y Novaro, O.; VIII Coloquio de la Academia Mexicana de Química Inorgánica: "Química Inorgánica: Un enfoque teórico". 1990; pp 41-45.