



13
2y

Universidad Nacional Autónoma de México

FACULTAD DE CIENCIAS

"El Papel de Cruces Evitadas por
Simetría en las Curvas de Interacción
del Sistema Ni-H₂"

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
F I S I C O
P R E S E N T A
GILBERTO ARMANDO CASILLAS PEREZ

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

MEXICO, D. F.

1991



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

CAPITULO I.

ANTECEDENTES

- i) Hechos teóricos y experimentales.
- ii) Metales de transición y su importancia en la activación de la molécula H_2 .

CAPITULO II.

TEORIA

- i) Aproximación Born-Oppenheimer.
- ii) Determinantes de Slater.
- iii) Correlación electrónica.
- iv) Orbitales atómicos y moleculares.
- v) Método de campo autoconsistente, Hartree-Fock.
- vi) Método variacional

CAPITULO III.

METODO

- i) Programa PSATCM.
- ii) Programa PSHONDO.
- iii) Programa IJKL.
- iv) Programa CIPSI.
- v) Detalles computacionales y base utilizada.

CAPITULO IV.

DISCUSION DE RESULTADOS

CONCLUSIONES

BIBLIOGRAFIA

INTRODUCCION

Una de las areas de investigación de gran interés dentro de la química moderna trata sobre el estudio de procesos catalíticos en los que se involucran metales.

Se sabe que los metales, en especial los metales de transición, juegan un papel muy importante en los procesos de hidrogenación y deshidrogenación [1]. Se ha observado por ejemplo que las reacciones de adición de tipo $M+H_2 \rightarrow MH_2$ (M=metal de transición) contribuyen a la disociación de ligaduras de enlace H-H, lo cual podría facilitar la interacción del hidrógeno con algun otro reactante que participe en la reacción química.

El fenómeno de disociación o captura de una molecula de hidrógeno, en presencia de un metal de transición actuando como catalizador, ha ocasionado que se fije la atención al estudio teórico y experimental (desde el punto de vista de la química cuántica) de reacciones químicas del tipo $M+H_2 \rightarrow MH_2$, con el propósito de encontrar los mecanismos de enlace o eliminación del sistema METAL- H_2 .

Como un caso particular de una serie de estudios que se han llevado a cabo con catalizadores metálicos involucrados en reacciones de tipo H_2 -METAL, se presentan en este trabajo los resultados obtenidos a partir de un cálculo teórico, tomando como metal de prueba para este sistema al níquel.

El estudio presentado en este trabajo está inclinado más hacia un esquema cualitativo, con el propósito de encontrar las cualidades que presentan diferentes estados excitados del átomo metálico en la reactividad química con el hidrógeno molecular, y así poder seleccionar los canales de reacción más adecuados para la interacción $Ni-H_2$.

El sistema NiH_2 ya ha sido estudiado previamente desde el punto de vista teórico y experimental (cap. II). Sin embargo, con el fin de lograr una mejor comprensión acerca de la interacción química del sistema $Ni-H_2$ y del importante papel que juegan los estados excitados en los procesos de activación de la molécula de hidrógeno, se llevaron a cabo cálculos teóricos ab initio para la obtención de dos curvas de energía potencial, correspondientes a dos estados singuletes de simetría A_1 del sistema NiH_2 , para la relajación del enlace de hidrógeno en la simetría C_{2v} .

Las dos curvas obtenidas (cap. IV) corresponden a dos estados 1A_1 que correlacionan respectivamente con los estados $Ni(^1D; d^9s^1) + H_2$ y $Ni(^1S; d^{10}) + H_2$ de los fragmentos separados.

Los cálculos desarrollados en el presente trabajo se llevaron a cabo básicamente a través de los programas PSHONDO y CIPSI [cap. III], que se fundamentan en el método de campo autoconsistente de Hartree-Fock y el método de interacción de configuraciones respectivamente [cap. II].

En el primer capítulo se hace una revisión de los aspectos más importantes obtenidos en algunos estudios teóricos y experimentales acerca del sistema Ni-H₂, previos a este trabajo. En este mismo capítulo se habla acerca de la importancia de los metales de transición en la catálisis, y del papel que juegan en la activación de la molécula H₂.

En el capítulo II se hace un breve repaso teórico de algunos temas básicos de Física y Química Cuántica, relacionados con el método de estudio aplicado a este trabajo.

En el capítulo III se mencionan los métodos utilizados para llevar a cabo el estudio del sistema Ni-H₂, haciéndose un breve seguimiento de los programas de cómputo utilizados y la función que desempeñan dentro de los estudios de sistemas atómicos o moleculares.

En el último capítulo se hace un análisis referente a las características de las curvas de potencial de los estados estudiados. Se discute el papel que juegan los estados excitados en la activación del enlace H_2 , y se hace un análisis de los orbitales del átomo de níquel que contribuyen de manera importante en el enlace del hidrógeno molecular. Se lleva a cabo también un análisis de la transferencia de carga por parte de los átomos que integran al sistema, y se mencionan las principales características de los puntos de estabilización.

Finalmente, en las conclusiones se determina la importancia de los estados excitados del sistema $Ni-H_2$, fundamentadas en el análisis previo de resultados.

ANTECEDENTES

HECHOS TEORICOS Y EXPERIMENTALES

El sistema Ni-H₂ ya ha sido estudiado previamente desde varios puntos de vista: experimental, semiempírico y teórico.

Desde el punto de vista experimental existen dos técnicas que se han utilizado para el estudio de sistemas moleculares de este tipo: producción de haces moleculares para la caracterización espectroscópica en fase gaseosa, y la técnica de aislamiento matricial.

En la primera se producen haces moleculares metálicos, con el sistema de reacción dentro de un medio casi libre de interacciones. La desventaja para este caso consiste en que las técnicas espectroscópicas utilizadas presentan limitaciones asociadas a los tiempos de medición para la captura de información.

Por otra parte la técnica de aislamiento matricial consiste en la condensación simultánea de átomos metálicos y gases nobles puros o mezclas de estos a temperaturas que oscilan entre 5 y 25 °K que se atrapan en una matriz sólida. En esta técnica se tiene un medio en el que el sistema a estudiar no está libre de interacciones debido a la presencia de la propia matriz. Luego, la información que se obtiene aquí proporciona información válida para el sistema de interés solo para el caso en el que la matriz no afecte a dicho sistema, o bien, que la interacción entre ambos sea despreciable.

La ventaja de esta técnica son los tiempos disponibles para realizar mediciones espectroscópicas.

Respecto a los estudios experimentales llevados a cabo con la técnica de generación de haces moleculares, se han presentado algunos trabajos [20,21] referentes a la reactividad presentada por pequeños cúmulos metálicos con la molécula H_2 . En ellos se ha observado que la reactividad química del sistema depende del tamaño del cúmulo metálico (número de átomos metálicos) para los átomos Co, Nb, y Fe, mientras que para el átomo de níquel no se da esta característica.

Por otra parte, dentro de los estudios experimentales realizados con la técnica de aislamiento matricial se reporta [19] el espectro fotoeléctrico del ion negativo NiH_2^- . El análisis de los resultados obtenidos en este trabajo sugiere a los autores una geometría lineal (es decir, una geometría H-Ni-H alineada) para los estados basales. Esto sucede como consecuencia de la formación de dos ligaduras de hidrógeno enlazando a los electrones S del metal. Las transiciones que se observan ocurren una vez que los electrones de la capa d pierden su carácter antienlazante, esto es, en el momento en que dichos electrones son capaces de formar enlaces con el hidrógeno.

En otros estudios con esta técnica, se ha encontrado [22,23] que la reactividad de la molecula H_2 en presencia de algunos metales (Mn, Fe, Co, Cu, y Zn) en estados fotoexcitados, es de una manera espontánea, mientras que para otros metales (Ti, Cr, y Ni) no se encuentran canales de reacción apropiados para el proceso de inserción. Este último caso se entiende en el sentido de que aun en las transiciones dipolares permitidas de los átomos Ti, Cr y Ni, se presentan dificultades para que la reacción METAL- H_2 se lleve a cabo.

Desde el punto de vista del método semiempírico se ha encontrado [15] que el estado más bajo corresponde al triplete $^3\Sigma_u^-$, para una geometría H-Ni-H lineal. El enlace entre los átomos de hidrógeno y níquel para esta geometría se debe esencialmente a la mezcla de orbitales de tipo $4sp(Ni)-1s(H)$. Se encontró también que la contribución de los orbitales tipo $d(Ni)$ en el enlace Ni-H es débil para la estructura lineal.

Ahora, dentro de los estudios teóricos para el sistema NiH_2 se tiene el trabajo de M. P. Guse et al [16]. En dicho trabajo se realiza un cálculo autoconsistente (SCF) de tipo Hartree-Fock no restringido, obteniéndose la curva de potencial para el sistema H-Ni-H lineal que resulta de las configuraciones $Ni(3d^9 4s^1)$ y $Ni(3d^8 4s^2)$. En la configuración $Ni(3d^9 4s^1)$ hay una participación del orbital $4s$ en el enlace. Sin embargo, al aproximar el átomo de Hidrógeno, se comienza a formar un enlace con el orbital $3d(Ni)$ parcialmente ocupado dando origen a una configuración de tipo $Ni(3d^9 4s^1)$ para la región del mínimo.

Al igual que en el caso anterior (método semiempírico) la ligadura Ni-H se formó básicamente con el enlace covalente de un átomo de Hidrógeno y un electrón de la capa $4s(\text{Ni})$ (o $4sp$ híbrido), encontrándose una participación muy pobre por parte de los electrones de la capa $3d(\text{Ni})$ para la estructura lineal. En cambio, aunque estos autores estudiaron solamente la estructura lineal, suponen que para una estructura triangular el efecto de la capa d del níquel puede ser de gran importancia pues piensan que su efecto es el de permitir la formación de un estado de quimisorción débil, necesario para alcanzar algún estado más energético, sin tener que vencer una barrera de activación grande.

Otros estudios teóricos que destacan acerca de la interacción del sistema NiH_2 son los realizados por Siegbahn y Blomberg et al [17,18]. Estos autores presentan las curvas de potencial para la relajación del enlace de hidrógeno en la simetría C_{2v} , correspondientes a aquellos estados del sistema Ni-H_2 que correlacionan con el estado basal $\text{Ni}(^3F; 3d^0 4s^2) + \text{H}_2$ y con el estado singulete excitado de menor energía $\text{Ni}(1D; 3d^0 4s^1) + \text{H}_2$, de los fragmentos separados. De estas curvas se desprende que el estado basal del sistema Ni-H_2 , corresponde con un estado triplete de estructura lineal que se puede alcanzar a partir de los fragmentos libres, solamente después de vencer una gran barrera energética.

Por otra parte, la curva asociada con el estado singulete 1A_1 de este sistema, también muestra un mínimo relativo para la estructura lineal. No obstante, desde el punto de vista del proceso químico de la activación del enlace de hidrógeno, resulta de mayor importancia el mínimo que presenta este mismo estado para un ángulo H-Ni-H de 49.4° y una energía relativa de 8.0 kcal/mol respecto al límite de disociación de los fragmentos separados $Ni(3d^8; 3d^9 4s^1) + H_2$.

Dos aspectos resultan notorios al analizar la curva que presentan estos autores para el estado singulete 1A_1 . Por una parte, la forma de la curva misma en la región comprendida entre el límite de disociación y el primer mínimo, nos sugiere pensar en la existencia de un cruce evitado por simetría (que Siegbahn no menciona), dada la presencia de una pequeña barrera energética en un intervalo de la curva para el que la interacción presumiblemente es débil. Por otra parte la configuración dominante para este primer mínimo es fundamentalmente de tipo $Ni(3d^{10})$, mientras que fuera de esta región la configuración dominante es de tipo $Ni(3d^9 4s^1)$.

Estas observaciones a los trabajos presentados por estos autores nos conducen a pensar en la posibilidad de un cruce evitado por simetría en la región de la curva anterior al mínimo, entre el estado singulete 1A_1 que proviene de los fragmentos libres en su estado $Ni(3d^9 4s^1) + H_2$ y el estado 1A_1 que correlaciona con el estado excitado de los fragmentos separados $Ni(3d^{10}) + H_2$.

METALES DE TRANSICION Y SU PAPEL DENTRO DE LA CATALISIS; ACTIVACION DE LA MOLECULA H_2

La catálisis se puede definir como un proceso en el cual una o más sustancias llamadas catalizadores, están presentes en una reacción química con el fin de modificar las condiciones en las que esta se da. Puesto que para un reactante dado existen muchas veces varios caminos de reacción permitidos, los catalizadores deben ser capaces de dirigir la trayectoria más factible que se debe tomar con el fin de incrementar (o disminuir) la velocidad de la reacción química.

La presencia de un catalizador dentro de una reacción permite que los reactivos interaccionen de manera distinta a como lo harían si no estuviese presente el catalizador. Muchas veces el efecto producido por el catalizador es el de disminuir la barrera de potencial entre reactivos y productos, y aunque interviene en la formación de compuestos intermedios, al final de la reacción vuelve a su estado original.

El fenómeno de catálisis puede ser de dos tipos: catálisis heterogénea y catálisis homogénea. En la catálisis heterogénea el catalizador se encuentra en una fase física distinta a los productos y reactivos mientras que en la catálisis homogénea todos están en una misma fase.

Dentro de una reacción química un catalizador puede adsorber un reactivo. Dicha adsorción puede ser también de dos tipos. Quimisorción y Fisisorción. En la fisisorción existe entre los reactantes un enlace débil ocasionado por atracciones de Van der Waals y fuerzas desarrolladas por dipolos y iones al aproximarse a la superficie. En la quimisorción por el contrario, se tienen enlaces más fuertes debido a que la interacción entre los reactantes es más íntima dando origen a la formación de traslapes entre orbitales.

Los procesos catalíticos son de gran importancia debido a su enorme utilidad dentro de la industria química actual. En particular, la ubicua presencia del hidrógeno en cualquier reacción catalítica industrialmente importante, ha ocasionado un gran interés en el estudio de la activación o disociación del hidrógeno molecular en presencia de un catalizador.

Respecto al empleo de metales actuando como catalizadores, se ha encontrado que estos juegan un papel muy importante dentro de los procesos de hidrogenación y deshidrogenación debido a la habilidad que tienen para adsorber de una forma apropiada a los reactantes o productos de un sistema químico. Esta virtud que poseen los metales como catalizadores se debe principalmente al importante papel que juega la superficie metálica en la catálisis heterogénea, puesto que se ha demostrado [24] repetidas veces que dichos metales tienen sus centros activos en las irregularidades de sus superficies.

En dichas irregularidades los átomos metálicos "locales" pueden ser estudiados por métodos teóricos rigurosos como si se tratase de átomos semiislados, es decir, considerándolos como si fuesen algunos átomos unidos a un volumen total (superficie).

Respecto a la activación de la molécula H_2 sobre superficies metálicas, se sabe [1] que a bajas temperaturas los átomos de hidrógeno en una fase gaseosa se recombinan en dichas superficies dando origen al hidrógeno molecular. Para temperaturas mayores (200° - 400°) el hidrógeno molecular se disocia en superficies metálicas para formar átomos de hidrógeno que subsecuentemente se recombinan. Para altas temperaturas los átomos de hidrógeno adsorbidos vacían la superficie dando como resultado átomos en fase gaseosa.

El estudio de la quimisorción del hidrógeno sobre la superficie de algún metal (en particular un metal de transición) ha sido de gran interés. Desde hace tiempo se ha encontrado que los catalizadores más activos para muchas reacciones son los metales de transición que además de poseer ciertas propiedades como son la multiplicidad de valencias y formación de uniones covalentes, presentan una configuración electrónica con orbitales tipo d parcialmente ocupados, dando origen a una localización en el espacio y en la energía que facilita el traslape electrónico con la molécula reactiva.

Esta facilidad de traslape electrónico con la molécula adsorbida se explica tomando en consideración las características de los orbitales tipo d en los metales de transición: a diferencia de la densidad de población ancha y difusa de los estados de los orbitales s en los sólidos, la densidad de población de los estados d en la banda de valencia es por lo general angosta y densa, lo cual puede dar origen a una combinación fuerte entre los orbitales de la superficie metálica y los orbitales del átomo o molécula adsorbida.

El que esta combinación de lugar a la formación de un fuerte enlace, depende de las posiciones de los niveles de energía de los orbitales moleculares de los reactantes adsorbidos con respecto a la energía máxima de los electrones libres en el último nivel del metal (nivel de Fermi). La correspondencia entre las energías de los orbitales d de los metales de transición y las energías de los orbitales moleculares de los ligandos ocasiona que sea factible una interacción electrónica entre el ligando y el metal, trayendo como consecuencia que la barrera de activación sea disminuida debido a la presencia del átomo metálico de transición.

Aunque la localización espacial y energética de los electrones d en metales de transición es importante para la actividad catalítica, también existen otros factores importantes que pueden influir de manera significativa en los mecanismos de reacción. Estos pueden ser factores geométricos o bien factores electrónicos que pueden favorecer la acción catalítica del metal.

Finalmente, se ha visto [3] que metales que son buenos catalizadores heterogéneos tales como Rutenio, Cobalto, Níquel, Paladio y Platino, tienen el mismo número de electrones en su última capa que el ion metálico catalíticamente activo. De esta manera se deduce que los catalizadores de la activación del hidrógeno molecular parecen poseer características electrónicas similares, la más importante de ellas es la configuración electrónica d , sobre todo cuando esta posee un carácter de máxima ocupación, lo cual al parecer es determinante para lograr la estabilización del sistema para la geometría triangular.

TEORIA

APROXIMACION BORN-OPPENHEIMER

Existen muchos problemas en la química cuántica que se pueden solucionar gracias a la ecuación de Schrodinger, la cual describe de una forma correcta el comportamiento de un sistema cuántico.

La ecuación completa de Schrodinger esta dada por

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi + V\psi \quad (1)$$

Para el caso estacionario en el que las variables son independientes del tiempo, la ecuación de Schrodinger tiene la siguiente forma

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V \right] \psi = E\psi \quad (2)$$

Esta es una ecuación de valores propios donde el termino entre parentesis, llamado Hamiltoniano del sistema, incluye terminos cineticos y de energia potencial de dicho sistema.

La función de onda es característica de cada sistema. Los estados propios del sistema y los valores propios de su energía se pueden obtener al resolver la ecuación de Schrodinger, lo que equivale a resolver dicho sistema.

Para un sistema molecular compuesto por dos o más átomos, el Hamiltoniano debe incluir tanto las energías cinéticas de los electrones y núcleos, así como los términos de energía potencial debido a la interacción de cada partícula con el resto.

Entonces la ecuación de Schrodinger independiente del tiempo quedaría

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 - \frac{\hbar^2}{2M} \sum_j \nabla_j^2 + \sum_{i < i'} \frac{e^2}{r_{ii'}} + \sum_{i < j} \frac{z_i z_j e^2}{r_{ij}} - \sum_{i < j} \frac{z_i e^2}{r_{ij}} \right] \psi = E\psi \quad (3)$$

Donde los términos i 'es se refieren a los electrones y las j 's a los núcleos, de tal forma que $r_{ii'}$, r_{ij} y r_{ij} son las distancias entre electrones, entre núcleos y distancias nucleoelectrónicas respectivamente.

Para resolver esta ecuación es necesario hacer algunas consideraciones, dadas de acuerdo a la aproximación Born-Oppenheimer desarrollada por Born y Oppenheimer en el año de 1927.

Puesto que los núcleos son mucho más pesados que los electrones, su movimiento es muy pequeño comparado con la movilidad de los electrones. Es aceptable entonces considerar, como primera aproximación, que los núcleos se encuentran fijos con una cierta separación entre ellos. Al hacer esto estamos resolviendo la ecuación de Schrodinger para los electrones moviéndose en presencia de un potencial originado por la interacción entre partículas, incluyendo la interacción entre los núcleos que se consideran fijos. La ecuación quedaría de la siguiente forma

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_{i < j} \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{j < j'} \frac{z_j z_{j'} e^2}{r_{jj'}} - \sum_{i,j} \frac{z_j e^2}{r_{ij}} \right] \psi = \epsilon \psi \quad (4)$$

Los vectores propios del sistema y los valores propios de la energía electrónica total que se obtienen aquí son válidos para una distancia fija P entre los núcleos.

Ahora, analizando los términos dentro de las ecuaciones (3) y (4), se observa que la ecuación (4) está contenida dentro de la ecuación (3). Luego, al resolverse la ecuación (4) se obtienen los valores de la energía ϵ_e para los electrones, considerándose dicha energía como la energía potencial sobre la cual los núcleos se mueven.

En efecto, tomando a la función de onda ψ como una combinación lineal de un conjunto de funciones de base, y considerando la ecuación (4), es posible separar la ecuación (3) en dos términos de tal forma que dicha ecuación puede ser vista como si se estuviese resolviendo la ecuación de Schrodinger para los núcleos moviéndose en un potencial, dado por la energía electrónica obtenida al resolver la ecuación de Schrodinger electrónica. Es decir, se tiene ahora una ecuación para la parte nuclear del sistema una vez que la parte electrónica se ha resuelto; la ecuación de Schrodinger para los núcleos es

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2} \sum_j \frac{1}{m_j} \nabla_j^2 + \epsilon_e \right] \psi_n = E_n \psi_n \quad (5)$$

Al resolver la ecuación (4) para diferentes valores de R se obtiene un conjunto de soluciones, donde cada solución es un valor permitido de la energía.

PRINCIPIO DE EXCLUSION DE PAULI; FUNCION DE ESPIN

Para describir de una forma más completa un sistema atómico o molecular, es necesario que la función de onda electrónica además de las coordenadas espaciales contenga también un grado más de libertad llamado número cuántico de espín S de valor $\frac{1}{2}$, asociado al momento angular intrínseco del electrón. Las proyecciones de dicho momento angular propio del electrón, sobre un eje arbitrario Z dependen del número cuántico de momento magnético m_s que puede tomar dos posibles valores ($+\frac{1}{2}$, $-\frac{1}{2}$) a los que se les asigna los símbolos α y β respectivamente.

Entonces, la función de onda completa para un sistema de N partículas en términos de las coordenadas espaciales y de espín es de la forma

$$\begin{aligned} \psi(x_1, y_1, z_1, s_1; x_2, y_2, z_2, s_2; \dots; x_N, y_N, z_N, s_N) \\ = \psi(1, 2, \dots, N) \end{aligned} \quad (6)$$

Despreciando los efectos de repulsión electrónica, una solución satisfactoria podría ser el producto de las funciones de onda de cada electrón, esto es

$$\psi = \psi_1 \psi_2 \dots \psi_N \quad (7)$$

Donde cada función electrónica ψ_i está constituida por una función espacial y una de espín.

Ahora, si se intercambian dos electrones (es decir, sus coordenadas espaciales y de espín) no hay diferencia "aparente" entre la función de onda nueva y la original debido a que los electrones son indistinguibles desde el punto de vista experimental. Esto es, experimentalmente no se puede saber cual electrón está en determinado orbital, o que reacomodamiento de los electrones sobre los orbitales existentes es el verdadero entre las posibles configuraciones (arreglos posibles).

Sin embargo, a pesar de esta indistinguibilidad entre electrones, al intercambiar coordenadas espaciales y de espín entre dos de ellos, la función de onda resultante no es necesariamente la misma que la original. Por lo tanto, debe de haber una forma de expresar a la función de onda de tal manera que permita distinguir matemáticamente el hecho de intercambiar entre uno y otro electrón.

Además, si la función de onda ha de resolver la indistinguibilidad de los electrones para describirlos en una forma completa, es necesario que la densidad de probabilidad $|\psi|^2$ permanezca constante frente al intercambio de dos electrones puesto que ambas configuraciones deben conducir hacia la misma distribución de probabilidad electrónica.

Esto implica que al intercambiar coordenadas de dos electrones la función de onda resultante puede ser la misma (función de onda simétrica) o, a lo más cambiar de signo (función de onda antisimétrica) puesto que el cuadrado de ambas debe ser el mismo.

A pesar de que la función de onda dada por la ecuación (7) no cumple con la condición mencionada anteriormente, se puede crear una función de onda satisfactoria a partir de una combinación lineal de las funciones de onda correspondientes a los arreglos posibles. Así, para un sistema de dos electrones, las funciones de onda espaciales serían

$$\psi_{sim} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\psi_A(1) \psi_B(2) + \psi_A(2) \psi_B(1) \right] \quad (8)$$

$$\psi_{sim} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\psi_A(1) \psi_B(2) - \psi_A(2) \psi_B(1) \right] \quad (9)$$

donde $1/\sqrt{2}$ es un factor de normalización.

De la misma manera, las funciones de onda de espín adecuadas para un sistema de dos electrones serían

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \left[\alpha(1)\beta(2) + \alpha(2)\beta(1) \right] \quad (10)$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \left[\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1) \right] \quad (11)$$

$$\alpha(1)\alpha(2) \quad (12)$$

$$\beta(1)\beta(2) \quad (13)$$

De aquí se ve que las ecuaciones (9) y (11) son antisimétricas ante el intercambio de electrones, mientras que las otras son simétricas.

La función de onda total estaría dada por el producto de cualquiera de las dos funciones espaciales (8) y (9) multiplicada por cualquiera de las cuatro funciones de espín, dando como resultado una serie de funciones de onda, algunas simétricas y otras antisimétricas.

Se ha encontrado que la función de onda total para los electrones es antisimétrica. Esta condición conduce a que dos partículas no pueden estar en el mismo orbital y tener el mismo espín a la vez, puesto que si se diera este caso la función de onda se anularía. A este principio se le conoce como el principio de exclusión de Pauli o postulado de Pauli.

Este principio establece que dos electrones no pueden poseer los mismos números cuánticos n , l , m , y s ; al menos uno de ellos es diferente. Es decir, la función de onda espacial para un sistema con números cuánticos n , l , y m fijos define un orbital espacial que, a lo más, puede aceptar dos electrones cuyos números cuánticos m_s , asociados al número cuántico de espín, son opuestos y toman los únicos valores posibles $+\frac{1}{2}$ y $-\frac{1}{2}$ (espines antiparalelos). Esta ocupación doble en la función de onda espacial da origen a una estructura de capa cerrada puesto que no hay cabida para otro electron dentro de esta función.

Por otro lado, los electrones con espines paralelos (número cuántico m_s igual) deben ocupar orbitales espaciales diferentes, y en caso de no estar apareados, se daría origen a una estructura de capas abiertas.

En el caso de un sistema polieletrónico, las capas internas correspondientes a los orbitales espaciales de más baja energía, forman parte de una estructura de capas cerradas. Los electrones que se incluyen en estos orbitales son llamados electrones de core (internos).

Ahora, las capas externas correspondientes a los últimos orbitales del sistema pueden estar parcial o totalmente ocupadas por electrones llamados electrones de valencia, los cuales juegan un papel determinante en la formación de enlaces químicos.

DETERMINANTES DE SLATER

Se ha visto que un sistema con dos electrones puede ser descrito apropiadamente por medio de una función de onda espin-orbital antisimétrica.

En general tratándose de un sistema con N electrones, la función de onda apropiada estaría dada por un determinante llamado determinante de Slater

$$\psi_{12\dots N} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_A(1) & \chi_B(1) & \dots & \chi_N(1) \\ \chi_A(2) & \chi_B(2) & \dots & \chi_N(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_A(N) & \chi_B(N) & \dots & \chi_N(N) \end{vmatrix} \quad (14)$$

en donde $1/\sqrt{N!}$ es un factor de normalización. Las funciones χ_i son funciones espin-orbitales que representan a los orbitales que pueden ocupar los electrones.

El determinante de Slater nos indica que existen N electrones que pueden ocupar N espín-orbitales diferentes, sin indicarnos qué electrón ocupa cual de ellos.

Al representar a la función de onda electrónica mediante un determinante de Slater, se asegura que dicha función cumpla con el principio de exclusión de Pauli puesto que si se hace un intercambio entre dos electrones equivale a intercambiar dos filas en el determinante de Slater, lo cual invierte el signo de este, cumpliéndose así que la función de onda es antisimétrica ante el intercambio de dos electrones.

Por otro lado, si dos electrones ocuparan exactamente el mismo espín-orbital, equivaldría a tener dos columnas iguales en el determinante de Slater, lo cual implica que al resolverse da como resultado cero.

Esto quiere decir que la función de onda dada por un determinante de Slater no acepta una configuración en la cual dos electrones ocupan el mismo espín-orbital, cumpliéndose así el principio de exclusión de Pauli.

CORRELACION ELECTRONICA

Inicialmente se propuso a la función de onda como el producto de las funciones de onda individuales (de cada electrón)

$$\psi = \psi_1 \psi_2 \dots \psi_N \quad (15)$$

La densidad de probabilidad en este caso sería

$$|\psi|^2 = |\psi_1 \psi_2 \dots \psi_N|^2 = |\psi_1|^2 |\psi_2|^2 \dots |\psi_N|^2 \quad (16)$$

es decir, la función de densidad de probabilidad total sería igual a multiplicar las funciones de densidad de probabilidad de cada electrón, lo cual indica que las funciones de onda individuales son independientes o no correlacionan entre sí.

Ahora, puesto que los electrones se repelen debido a su carga, tienden a ocupar regiones más apropiadas en las que se evite tal repulsión. Por lo tanto, el movimiento y posiciones de cada electrón no es independiente de los electrones restantes, esto es, los movimientos de los electrones están correlacionados entre sí.

Por otra parte, si se representa a la función de onda mediante un determinante de Slater existe una correlación únicamente para aquellos electrones que tienen igual número cuántico de espín m_s , puesto que dichos electrones no pueden estar en el mismo orbital según el principio de Pauli. Sin embargo el determinante de Slater no nos dice nada acerca de los electrones que tengan números cuánticos m_s diferentes.

Podría ser que existieran diferentes arreglos (equivalente a tener diferentes determinantes de Slater) posibles de electrones que determinarían la configuración en la que se encuentran dichos electrones. Estos distintos arreglos constituyen un conjunto completo, infinito en principio, formado por las funciones de onda correspondientes a los estados de todas las configuraciones electrónicas de un átomo. En realidad el conjunto de funciones de onda es infinito pero en la práctica solo se toman únicamente aquellas de mayor contribución.

La función de onda total se expresa entonces como una combinación lineal de dichas funciones de onda, dadas por determinantes de Slater y luego se aplica el método variacional para encontrar los valores de los coeficientes que minimizan la función de onda total, es decir la función de onda total quedaría

$$\Psi = \sum C_i |\phi_i\rangle \quad (17)$$

Donde cada función de onda ψ_i , incluyendo la función de onda ψ_0 que representa al estado base, puede ser obtenida por el método de campo autoconsistente de Hartree-Fock: una vez que se tenga una función de onda de prueba que puede ser obtenida por el método de Orbitales Moleculares como Combinación Lineal de Orbitales Atómicos (MO-LCAO).

ORBITALES ATOMICOS Y ORBITALES MOLECULARES

Al resolver la ecuación de Schrodinger para el átomo de hidrógeno se obtienen soluciones exactas de las energías y estados electrónicos posibles. En general es posible obtener una solución exacta para cualquier átomo hidrogenoide, esto es, para aquellos que cuentan con un solo electrón.

Los estados propios del átomo hidrogenoide están representados por las funciones propias obtenidas al resolver la ecuación de Schrodinger. Dichas funciones están en términos de las coordenadas espaciales y del número atómico Z . Cada orbital atómico en el que se puede encontrar el electrón es distinto, dependiendo del valor de los números cuánticos n , l y m .

Ahora, si queremos resolver la ecuación de Schrodinger para átomos polieletrónicos o para sistemas moleculares, es necesario hacer ciertas consideraciones para resolver en forma aproximada la ecuación puesto que el sistema se vuelve más complejo.

Para un sistema molecular es posible representar aproximadamente a la función de onda como una combinación lineal de los orbitales adecuados de cada átomo, planteándose una función de onda para la molécula completa como un todo.

Para el caso de una molécula diatómica con átomos A y B se tendría

$$\psi_{\text{mol}} = C_1 \psi_A + C_2 \psi_B \quad (18)$$

donde a su vez, las funciones de onda ψ_A para el átomo A, y ψ_B para el átomo B, se forman por una combinación lineal apropiada de orbitales atómicos en los átomos A y B respectivamente.

Generalmente se utiliza un conjunto de funciones de base a partir del cual se pueden construir orbitales atómicos o moleculares. Este método de representar a los orbitales electrónicos por medio de una combinación lineal de un conjunto de funciones de base fue propuesto por Roothaan en el año de 1951.

Entonces para cada orbital molecular, se tendría

$$\psi_{\text{mol}} = \sum_i A_i \phi_i \quad (19)$$

donde las funciones ϕ_i forman el conjunto de funciones atómicas de base.

Dos conjuntos completos de funciones de base muy comunes son el conjunto de funciones tipo Slater y el de tipo Gaussianas. En el primero la parte radial es de la forma

$$f(r, \alpha, n) = N r^{n-1} e^{-\alpha r} \quad (20)$$

donde N es un factor de normalización, α el exponente orbital, n el número cuántico principal, y r la distancia al núcleo en donde está centrada la función de Slater.

En el conjunto de funciones de tipo Gaussianas, la parte radial es de la forma

$$f(r, \alpha, n) = N r^n e^{-\alpha r^2} \quad (21)$$

En ambos casos la dependencia angular se introduce multiplicando por los armónicos esféricos $Y_{lm}(\theta, \phi)$.

A su vez cada función de base puede escribirse como una combinación lineal de orbitales atómicos apropiados, dependiendo del tipo de orbital que represente la función de base.

Cabe aquí señalar dos consideraciones importantes para la elección de un conjunto de funciones de base: primero, que el conjunto de base elegido sea eficiente, en el sentido de que la combinación lineal en términos de dicha base requiera el menor número posible de términos para una representación confiable de los orbitales moleculares ψ . Desde este punto de vista las funciones tipo Slater superan a las Gaussianas, debido a que las primeras poseen mayor semejanza con funciones atómicas reales, requiriéndose por lo tanto un número menor cuando se usan funciones tipo Slater.

La segunda consideración se refiere a la elección de una base adecuada que proporcione la simplificación de los cálculos de integrales desarrollados en el método. En esta última característica las funciones Gaussianas tienen mayor ventaja sobre las funciones de tipo Slater.

Para el caso en el que se utilizan funciones de tipo Gaussianas, es necesario que estas sean ajustadas de tal forma que se tenga una base con las cualidades deseadas: es decir, que se aproximen a las funciones tipo Slater. Para esto, se elige un conjunto de base construido a partir de la contracción de funciones gaussianas primitivas, es decir, cada función de base se expresa como combinación lineal apropiada de funciones Gaussianas originales. Después se calculan los exponentes de las funciones primitivas y los coeficientes de la contracción que optimizan la función de base.

El empleo de contracciones de las funciones de base es de gran importancia ya que evitan tiempos enormes de cómputo. Además, el uso de contracciones no implica cálculos erróneos siempre y cuando las contracciones realizadas sean las más adecuadas [10].

Por otro lado, para cálculos moleculares más seguros se necesita, además del conjunto de base, cierto tipo de funciones llamadas funciones de polarización, utilizadas para obtener una descripción más completa del sistema, puesto que con estas se obtiene un porcentaje alto de correlación electrónica [10].

METODO DE CAMPO AUTOCONSISTENTE HARTREE-FOCK

Para obtener la función de onda de un sistema atómico o molecular se pueden utilizar varios métodos de los cuales algunos resultan más precisos que otros.

Un método muy preciso que constituye la base esencial para obtener la función de onda de un sistema atómico o molecular, fué introducido por Hartree en el año de 1929.

En dicho método se construye una función de onda mejorada a partir de una función de onda de prueba apropiada que se propone inicialmente. Es decir, para un sistema con N electrones se propone una función de onda de prueba, en la forma de un producto de las funciones de onda individuales de cada electrón, esto es

$$\psi_T = \phi_1 \phi_2 \dots \phi_N \quad (22)$$

donde cada función ϕ_i correspondiente a cada partícula es independiente de las funciones ϕ_{i-1} correspondientes a las partículas restantes.

Luego, a partir de esta función de onda de prueba se construye una nueva función de onda ψ'_i mejorada. Esto se logra al calcular nuevas funciones de onda individuales ϕ'_i mejoradas, considerando a cada electrón por separado como si estuviese dentro de un campo electrostático producido por el resto de los electrones.

Aquí se hace la suposición de que se trata de un potencial central que depende únicamente de la coordenada radial r , y se hace un promedio sobre los ángulos espaciales α y β obteniéndose un potencial promediado sobre el cual se mueve cada electrón.

Así, se pueden obtener las funciones de onda individuales ϕ'_i mejoradas para todos los electrones, considerando en cada cálculo, que existe una nube de carga producida por el resto de los electrones. Es decir se obtienen ecuaciones del tipo

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V(r_i) \right] \phi'_i = \epsilon_i \phi'_i \quad (2.3)$$

Ahora, con las funciones de onda mejoradas se construye otra vez la función de onda total que tiene la forma de la ecuación (20). Con esta función de onda se resuelve la ecuación de Schrodinger del sistema cuyo hamiltoniano es

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^n \frac{Ze^2}{r_i} + \sum_{(i,j)} \sum_{i=1}^n \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (21)$$

y se obtiene el valor propio de la energía del sistema.

Partiendo de las ϕ_i^j mejoradas y siguiendo el mismo razonamiento se puede construir otro conjunto de funciones $\phi_i^{j'}$ mejoradas y a su vez con estas últimas se construye otro juego $\phi_i^{j''}$. El procedimiento se continúa sucesivamente hasta que no se obtengan cambios entre dos iteraciones sucesivas (generalmente la diferencia de energía entre una y otra iteración se elige que sea lo más mínima posible). La función de onda final queda descrita entonces por el juego de funciones ϕ_i^n obtenidas en la última iteración.

Para demostrar (2) que el procedimiento de Hartree conduce a obtener la mejor función de onda por el método variacional, se calcula el valor esperado de la energía del sistema y se obtienen las funciones ψ_i que minimizan dicho valor esperado ante cambios pequeños de la función de onda de prueba. Esto da como resultado ecuaciones propias cuya forma es similar a las ecuaciones dadas por la ecuación (21).

El procedimiento de Hartree es razonable, sin embargo existe un detalle con respecto a la forma de la función de onda total (20) que se propone.

La función de onda total de un sistema atómico o molecular debe ser antisimétrica ante el intercambio de dos electrones, y por lo tanto cumplir con el principio de exclusión de Pauli; lo cual implica tomar en cuenta el espín de los electrones.

Luego, la función de onda total debe estar dada por un determinante de Slater e incluir explícitamente espín, lo cual nos asegura la condición de antisimetría ante el intercambio de electrones y en consecuencia el cumplimiento del principio de exclusión de Pauli.

Si se lleva a cabo el cálculo con la función de onda dada por un determinante de Slater (Hartree-Fock) en lugar de la función de onda dada por la ecuación (20) (Hartree), se obtiene un término adicional en las ecuaciones propias de la ecuación (21), es decir, en lugar de la ecuación (21) se tendría

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V(r_i) \right] \phi_i - \sum_{k \neq i} V_{ik} \phi_k = E_i \phi_i \quad (25)$$

donde

$$V_{ik} = \int \phi_i^* V(r_1, r_1) \phi_k \, dv_1 \quad (26)$$

llamado potencial de intercambio, surge del hecho de tomar en cuenta la antisimetría de la función de onda total ante el intercambio de electrones.

METODO VARIACIONAL

Dado un operador H , existe un conjunto de soluciones a la ecuación de Schrodinger

$$H|\phi_n\rangle = \epsilon_n |\phi_n\rangle \quad (27)$$

donde

$$\epsilon_0 \leq \epsilon_1 \leq \epsilon_2 \leq \dots \leq \epsilon_N \leq \dots \quad (28)$$

Ahora, es posible determinar una cota superior al valor de la energía del estado base, si se utiliza una función de onda normalizada a la unidad, expresada en términos de un conjunto de funciones de base, y luego se calcula el valor esperado del Hamiltoniano.

Es decir, si la función de onda esta dada por

$$|\phi\rangle = \sum_i C_i |\psi_i\rangle \quad (29)$$

y dicha función cumple la condición de normalización

$$\langle \phi | \phi \rangle = \sum_k |c_k|^2 = 1 \quad (30)$$

al calcular el valor esperado del Hamiltoniano definido como

$$\langle \phi | H | \phi \rangle = \int \phi^* \hat{H} \phi \, dv \quad (31)$$

y tomando en cuenta de la ec (26) que $\epsilon_0 \leq \epsilon_k$ ($k=1, 2, \dots$), se obtiene

$$\begin{aligned} \langle \phi | H | \phi \rangle &= \sum_{mn} c_m^* c_n \int \psi_m^* \hat{H} \psi_n \, dv \\ &= \sum_{mn} c_m^* c_n \epsilon_n \delta_{mn} \\ &= \sum_n |c_n|^2 \epsilon_n \geq \epsilon_0 \sum_n |c_n|^2 \end{aligned}$$

Finalmente considerando la ecuación (30) quedaría

$$\langle \phi | H | \phi \rangle \geq \epsilon_0 \quad (32)$$

A este resultado se le llama principio variacional y se le puede aplicar dentro del método variacional con el fin de obtener una cota superior para ϵ_0 .

El método variacional consiste en proponer una función de onda ϕ normalizada a la unidad, que dependa de un conjunto de parámetros de tal forma que al minimizar el valor esperado de H respecto a cada uno de ellos, se obtenga la optimización correspondiente de estos, con lo cual se tendría la mejor estimación posible del valor propio del Hamiltoniano.

Ahora, para encontrar una solución a las ecuaciones de Hartree-Fock pueden utilizarse dos métodos generales: el método semiempírico y el método ab initio.

En el método semiempírico algunas integrales son sustituidas por el valor de propiedades atómicas conocidas, y se emplean parámetros que se hacen variar hasta reproducir algunas propiedades experimentales conocidas. Debido a que los cálculos semiempíricos dependen de datos obtenidos de manera experimental, la confiabilidad del método se hace también dependiente en cierta medida.

Por otro lado, el método ab initio tiene un desarrollo completamente teórico, en el cual se realiza el cálculo de todas las integrales que aparecen en las ecuaciones de Hartree-Fock-Roothaan. Este método puede ser de dos tipos: Hartree-Fock restringido (RHF) y Hartree-Fock no restringido (UHF).

En el método Hartree-Fock restringido los orbitales moleculares tienen una simetría dada de acuerdo a una representación irreducible del grupo puntual al que pertenece la molécula. En este caso la función de onda de capa cerrada para un sistema de N electrones es de la forma

$$\begin{aligned}
 |V_0\rangle &= | \chi_1 \chi_2 \chi_3 \dots \chi_N \rangle \\
 &= | \psi_1 \bar{\psi}_1 \psi_2 \bar{\psi}_2 \dots \psi_{N/2} \bar{\psi}_{N/2} \rangle \quad (33)
 \end{aligned}$$

cuya restricción es

$$\chi_i(r) = \begin{cases} \psi_j(r) \alpha(\omega) \\ \psi_j(r) \beta(\omega) \end{cases} \quad (34)$$

Es decir, cada orbital espacial ψ_j está restringido a ser el mismo para los espines α ($m_s = +\frac{1}{2}$) y β ($m_s = -\frac{1}{2}$), y cada orbital espacial está ocupado por dos electrones con espín diferente.

En este método es posible hacer también cálculos de capas abiertas. En este caso la restricción de doble ocupación para el mismo orbital espacial es aplicada únicamente a aquellos electrones que no están dentro de las capas abiertas. La ventaja de esta aproximación es que las funciones propias que se obtienen son también funciones propias del operador de espín L^2 , lo cual asegura que el momento angular queda bien definido. Por otro lado, la desventaja de este tratamiento consiste en que la energía variacional que se obtiene es mayor a la que se obtiene con el método Hartree-Fock no restringido (UHF).

Por otro lado, en el método Hartree-Fock no restringido (UHF) no existen restricciones sobre los orbitales moleculares, es decir, la función de onda no restringida es de la forma

$$|\psi\rangle = |\psi_1^\alpha \bar{\psi}_1^\beta \dots\rangle \quad (35)$$

En donde ψ_j^α representa la función espacial para el electrón con espín α y ψ_j^β la función espacial para el electrón con espín β . En este caso la función ψ_j^α no es necesariamente igual a la función ψ_j^β como sucede para el caso restringido, es decir, los electrones con espín α y los de espín β están descritos por diferentes funciones espaciales.

Luego, el conjunto de espín orbitales no restringido es de la siguiente forma

$$\chi(r) = \begin{cases} \psi_j^\alpha(r)\alpha(\omega) \\ \psi_j^\beta(r)\beta(\omega) \end{cases} \quad (36)$$

La ventaja de esta aproximación es que baja la energía variacional, sin embargo, su objeción está en el hecho de que la función de onda resultante no es función propia del operador de espín S^2 .

Esta aproximación es apropiada para moléculas como H_2 , las cuales disocian en capas abiertas a consecuencia del alargamiento de la distancia H-H enlazante. Es decir, si la distancia internuclear es grande, cada electrón se encuentra al rededor de su respectivo átomo, por lo que cada uno de ellos debe tener una descripción espacial distinta. En cambio, si esta distancia enlazante es normal, ambos electrones se encuentran en un mismo orbital espacial, por lo que el empleo de orbitales espaciales distintos para cada electrón, en este caso no sería adecuado.

METODO

Los cálculos desarrollados en el presente estudio corresponden al esquema teórico ab initio. Para ello, se utilizaron programas de cómputo pues, como ya se mencionó previamente (cap. teo.), los métodos teóricos requieren de operaciones y desarrollos muy tediosos y largos, tales como el cálculo de integrales y diagonalización de matrices entre otros, que sin ayuda de programas de computación se llevaría demasiado tiempo para la obtención de resultados.

En la primera etapa del cálculo se utilizaron los programas PSHONDO y PSATOM. Posteriormente los programas empleados fueron los programas IJKL, FOCK, y CIPSI.

Por otro lado, el hecho de utilizar programas de cómputo para el desarrollo de cálculos teóricos, implica todavía tiempos de espera que de alguna manera se pueden reducir. Para esto, los programas se apoyan opcionalmente en aproximaciones teóricas que simplifiquen los cálculos sin que por ello se pierda precisión en estos.

Así por ejemplo, en el método ab initio existe la posibilidad de realizar cálculos con pseudopotencial en lugar de cálculos con todos los electrones, además de la alternativa de utilizar funciones de base Gaussianas en lugar de las de tipo Slater, lo cual trae consigo ciertas ventajas como ya se vio en el capítulo anterior.

Respecto a la primera opción (cálculos con todos los electrones) el desarrollo del método considera explícitamente la interacción de cada electrón con el resto, es decir se toman en cuenta todas las interacciones electrónicas. La desventaja de estos cálculos es que los resultados que se obtienen requieren de tiempos de cómputo mayores.

Por otra parte, en los cálculos con pseudopotencial se aproxima el efecto de los electrones de core sobre los electrones de valencia, por medio de un término de energía potencial aproximado matemáticamente.

Esto es, para describir a los electrones de core de los diferentes átomos que participan en una reacción química se realiza, para cada átomo por separado, el cálculo de funciones monoeléctricas asociadas a estados fijos de cada átomo aislado. Luego, el efecto de los electrones de core sobre los electrones de valencia se aproxima mediante una suma de funciones locales multiplicadas por operadores de proyección (6). Los orbitales de valencia se encuentran mediante un cálculo autoconsistente que involucra el efecto de cada uno de los estados de core sobre los electrones de valencia, sin considerar en cada cálculo aquellos estados asociados con las demás capas internas.

Generalmente en el estudio de sistemas polielectrónicos se hace uso de pseudopotenciales con el fin de ahorrar tiempos de cómputo. Con ello los cálculos se agilizan enormemente evitándose así costos mayores por el empleo del sistema computacional.

El empleo de pseudopotenciales no implica cálculos erróneos puesto que se ha observado que los electrones de core no sufren cambios que puedan considerarse en relación a los cambios que sufren los electrones de valencia durante un enlace químico (6).

A diferencia de la aproximación del método semiempírico en el cual el ajuste de parámetros se hace en base a resultados experimentales, en el método de pseudopotenciales se realiza la optimización de ciertas variables respecto a resultados teóricos con todos los electrones.

PROGRAMA PSATOM

Inicialmente se empleo el programa PSATOM, el cual nos permite efectuar cálculos atómicos Hartree-Fock-Roothaan. Este programa permite optimizar los exponentes de las funciones de base que describen a los electrones de valencia de un átomo determinado.

Para esto, el programa utiliza funciones de base que pueden ser de dos tipos : funciones de tipo Slater y funciones de tipo Gaussianas, dichas funciones son de la forma dada por las ecuaciones (20) y (21) respectivamente.

Para la presente investigación se utilizaron funciones de tipo Gaussianas debido a que todos los cálculos de integrales desarrollados en el programa se hacen mas fáciles y rápidos de evaluar empleando este tipo de funciones (5)

El programa PSATOM realiza también de manera opcional cálculos con todos los electrones o cálculos con pseudopotencial. Respecto a los cálculos de este trabajo, estos fueron desarrollados dentro de el esquema de pseudopotenciales.

PROGRAMA PSHONDO

El programa PSHONDO es utilizado para realizar cálculos de sistemas moleculares. Dicho programa se fundamenta en el método de campo autoconsistente de Hartree-Fock-Roothaan y utiliza también de manera opcional, la aproximación matemática de pseudopotenciales dentro del esquema no empírico desarrollado por Barthelat [7,8], en cuyo formalismo el pseudopotencial de un átomo se escribe como

$$W_{ps} = -\frac{z}{r} + \sum_L W_L(r) P_L \quad (37)$$

donde z es la carga neta debida a los electrones de core y al núcleo del átomo, mientras que

$$P_L = \sum_{m=-L}^L |Y_L^m\rangle \langle Y_L^m| \quad (38)$$

es el operador de proyección del momento angular y

$$W_L(r) = \sum_i C_i \frac{e^{-\alpha_i r^2}}{r^{\beta_i}} \quad (39)$$

es una función radial.

El programa PSHONDO requiere de las funciones de base que describen a los electrones de valencia de cada uno de los átomos del sistema molecular estudiado, así como los parámetros correspondientes a los pseudopotenciales de los átomos que lo requieran en caso de que se vayan a utilizar.

Para el conjunto de funciones de base existe la opción de realizar contracciones entre las que son del mismo tipo. Dichas contracciones como ya vimos en el capítulo anterior, consisten en reemplazar las funciones individuales de base por combinaciones lineales apropiadas (9).

El programa PSHONDO realiza cálculos de capas abiertas o de capas cerradas, es decir, hace el cálculo de sistemas atómicos y moleculares cuyos orbitales estén ya sea parcial o totalmente ocupados.

Para sistemas de capa cerrada la función de onda se puede aproximar por un determinante de Slater (eq 14), y se realizan los cálculos usando el método HF-SCF. Para sistemas de capas abiertas el programa utiliza la aproximación de Nesbet (11), en la cual se aplica el método Hartree-Fock restringido únicamente a los orbitales doblemente ocupados, haciendo un desarrollo especial para aquellos orbitales que poseen una ocupación simple.

El cálculo desarrollado por el programa PSHONDO requiere inicialmente de un vector de entrada (función de onda de prueba) a partir del cual comienza el cálculo Hartree-Fock-Roothaan, y al final se obtiene un vector o función de onda mejorada. El programa proporciona también la energía total del sistema y las energías de los orbitales moleculares obtenidos, así como un análisis de población para cada centro (átomo), cada función de base, y para cada función de base diferente asociada a cada centro.

PROGRAMAS IJKL Y FOCK

Una vez terminados los cálculos SCF a través del programa PSHONDO, se utiliza el programa IJKL, con el cual se hace un ordenamiento de los orbitales moleculares de acuerdo a su simetría, la cual está asociada a las diferentes representaciones irreducibles del grupo puntual al que pertenece la molécula. Este programa transforma las integrales mono y bielectrónicas (del programa PSHONDO) en integrales expresadas en términos de una base de orbitales moleculares.

El programa FOCK diagonaliza la matriz asociada al operador de Fock (ec 23) obteniéndose finalmente una matriz cuadrada de $m \times m$ donde m es el número total de orbitales moleculares del sistema. Este programa realiza un cálculo de capa cerrada a partir del cual se puede considerar un determinante de referencia para la inclusión de estados excitados que proporcionen los efectos de correlación electrónica a través del programa CIPSI. Finalmente, ordena también las energías orbitales de acuerdo con la numeración proveniente del programa IJKL.

PROGRAMA CIPSI

Finalmente se emplea el programa CIPSI que se fundamenta en el método de interacción de configuraciones para tomar en cuenta la correlación electrónica.

Para tomar en cuenta dicha correlación electrónica, la función de onda se expresa como una combinación lineal de determinantes de Slater, que se representan en base a las excitaciones electrónicas referidas a partir del determinante de capa cerrada obtenido en el programa Fock.

Por lo tanto, una vez que se tienen los orbitales moleculares etiquetados con su simetría correspondiente (IJKL), se puede estudiar cualquier estado excitado posible cuya simetría sea la de interés.

El programa CIPSI proporciona los estados excitados que correlacionan con el estado estudiado. De estos el programa selecciona los determinantes de mayor contribución de modo que estos estados forman un espacio configuracional con el cual el programa realiza un cálculo variacional de la energía a través de la diagonalización de la matriz asociada al hamiltoniano.

En el espacio de configuraciones pueden existir una dimensión de hasta 200 configuraciones para la versión del programa.

Ahora, mediante la consideración de un gran número de determinantes (estados excitados) que no fueron incluidos en el espacio de configuraciones, el programa realiza una corrección perturbativa a la energía a segundo orden.

Para el cálculo perturbativo se toma la función de onda variacional expresada en términos de la base de determinantes que forman el espacio configuracional s , es decir, la función está dada por

$$|\psi_N^0\rangle = \sum_{l \in S} c_N^0 |D_l\rangle \quad (40)$$

Luego se define un Hamiltoniano de orden cero

$$H_0 = \sum_{N \in S} E_N^0 |\psi_N^0\rangle\langle\psi_N^0| + \sum_{l \in S} E_N^0 |D_l\rangle\langle D_l| \quad (41)$$

definiéndose una partición de este a partir de la selección de energías de orden cero ϵ_N y ϵ_l .

Para la descripción del sistema estudiado en este trabajo se utiliza la partición Moller-Plesset Baricéntrica, en cuyo caso las energías ϵ_N y ϵ_l están dadas de la siguiente manera

$$E_N^0 = \sum_{l \in S} |C_{Nk}^0|^2 \langle D_l | H^{HF} | D_l \rangle \quad (42)$$

$$E_1^0 = \langle D_1 | H^{HF} | D_1 \rangle \quad (43)$$

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

Con esta partición se define ahora una perturbación V , con la cual se lleva a cabo un cálculo perturbativo a segundo orden para la energía del estado N obteniéndose la siguiente expresión

$$E_N^2 = \langle \psi_N^0 | H | \psi_N^0 \rangle + \sum_{l \in S} \frac{\langle \psi_N^0 | V | D_l \rangle \langle D_l | V | \psi_N^0 \rangle}{E_N^0 - E_l^0} \quad (44)$$

donde

$$E_{Nl} = \frac{\langle \psi_N^0 | V | D_l \rangle \langle D_l | V | \psi_N^0 \rangle}{E_N^0 - E_l^0} \quad (45)$$

Los determinantes D_i que no se incluyeron en el espacio de configuraciones S , tales que para el estado N se cumple

$$C_{N_i} \leq [\text{Test}] [\max_{L \in S} \{ C_{N_i}^D \}] \quad (48)$$

son considerados importantes e impresos en la salida, con el fin de que puedan ser incluidos posteriormente en el espacio S si el cálculo lo requiere.

[TEST] es un criterio manejable por el ejecutante, que permite seleccionar los determinantes importantes que formaran o no el espacio configuracional S .

DETALLES COMPUTACIONALES Y BASE UTILIZADA

Los resultados finales que serán presentados posteriormente (cap. IV), se obtuvieron con el método de interacción de configuraciones (CI) partiendo de un cálculo (SCF) de tipo Hartree-Fock Restringido (PHF). En el esquema (CI) se estudiaron las excitaciones de más baja energía que producen a los estados de interés para el presente trabajo.

En los cálculos (SCF) se utilizó un potencial efectivo relativista promediado desarrollado por P. A. Christiansen et. al. [12] (tabla 1), con bases gaussianas propuestas por el mismo autor para describir a los electrones de las capas 3d y 4s del átomo de níquel. Esta base gaussiana para los electrones de valencia contiene cuatro funciones tipo S, dos funciones tipo P, y cinco funciones tipo D, contraídas a tres funciones tipo S, una función tipo P y tres funciones tipo D (tabla 2).

Las funciones de polarización tipo P para el átomo de níquel fueron incluidas de un artículo publicado por Wachters [9] sobre el cual hace referencia Christiansen. Los exponentes de las funciones de polarización fueron multiplicadas por un factor de 1.5 para quitar peso a la mezcla de funciones tipo P, tal como lo propone Wachters para cálculos moleculares.

La base utilizada para el hidrogeno fue la misma que se empleo para el estudio $Fu-H_2$ [13,14]. la cual consiste en cinco funciones tipo S contraidas a solo tres, mas una funcion de polarización tipo P con exponente optimo de 0.68 (tabla 3).

	n	Exponente	Coficiente
s-d	2	0.9379	43.799377
	2	1.0565	-122.488276
	2	1.3201	170.382907
	2	1.6045	-88.123516
	1	2.2698	8.001575
	0	1.7094	3.674683
p-d	2	0.2355	0.027447
	2	1.5092	94.021553
	2	1.8128	-187.115469
	2	2.2120	122.751965
	1	5.4855	12.053374
	0	7.5189	5.363713
d	2	0.5047	-0.398208
	2	1.9370	-3.115495
	2	5.4945	-11.885935
	2	18.0605	-32.509995
	1	53.1894	-11.935028

TABLA 1.- Parámetros del pseudopotencial utilizado para la representación de los orbitales de core del átomo de níquel.

	Exponente	Coefficiente	Contracciones
4s	2.3520	0.010375	
	0.8079	-0.236384	2.3520
	0.1275	0.665229	0.8079
	0.0440	0.477461	
3d	28.7300	0.065209	
	7.7260	0.280565	28.7300
	2.4060	0.443502	7.7260
	0.9166	0.352827	2.4060
	0.3105	0.205313	
	0.219882	0.47766	0.219882
	0.066670	0.62853	0.066670

TABLA 2.- Coeficientes y exponentes del conjunto base para la representación de las capas de valencia 4s y 3d del átomo de níquel.

	Exponente	Coefficiente	Contracción
1s	13.247876	0.019255	
	2.003127	0.134420	0.019255
	0.455867	0.469565	0.134420
	0.124695	1.000000	0.469565
	0.026500	1.000000	
p	0.68000	1.000000	

TABLA 3.- Base de gaussianas utilizada para describir la capa 1s del átomo de hidrógeno. Se incluyen funciones de polarización.

DISCUSION DE RESULTADOS

Los resultados que se presentarán en este capítulo corresponden al estudio del sistema NiH_2 para una simetría C_{2v} (geometría H-Ni-H triangular) la cual se caracteriza por tener los siguientes elementos de simetría (figura 1): un eje de simetría principal C_2 , de tal forma que al hacerse sobre el una rotación de $2\pi/2$ la molécula no sufre cambios; dos planos σ_1 y σ_2 que contienen al eje C_2 y que al reflejar la molécula sobre ellos no se presentan cambios de esta.

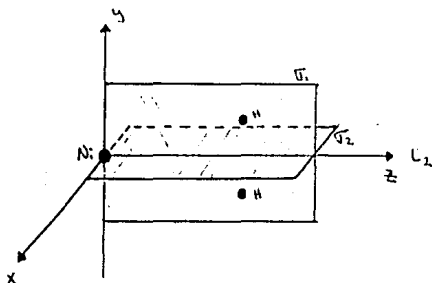


FIGURA 1.- Elementos de simetría correspondientes a la molécula NiH_2 para una estructura triangular (simetría C_{2v}). El eje principal de simetría C_2 coincide con el eje z. Los planos de reflexión σ_1 y σ_2 , que contienen al eje C_2 se encuentran sobre los planos xy y yz respectivamente. Los átomos de hidrógeno están sobre el plano σ_1 .

Las curvas de energía potencial obtenidas en el presente trabajo se muestran en la figura 2. Dichas curvas corresponden a un proceso de relajación del enlace H-H para una simetría C_{2v} anteriormente mencionada, en donde para cada ángulo de apertura se hace la optimización de la distancia Ni-H.

Las curvas de potencial que se presentan pertenecen a dos estados singuletes de simetría A_1 del sistema NiH_2 que correlacionan respectivamente con los estados $Ni(3d^9; 4s^1) + H_2$ y $Ni(3d^9; 3d^{10}) + H_2$ de los fragmentos separados.

Como se puede observar de la figura 2, el proceso de relajación de la distancia H-H da origen a un incremento en la energía para el estado 1A_1 proveniente del estado $Ni(3d^9; 4s^1) + H_2$, mientras que para el estado 1A_1 que correlaciona con el estado $Ni(3d^9; 3d^{10}) + H_2$ sucede lo contrario, apareciendo una disminución de la energía a medida que se abre la distancia de enlace H-H.

Estas características que presentan ambas curvas de los estados 1A_1 son de suma importancia para la descripción cualitativa de la interacción NiH_2 , en el sentido de que para un ángulo de apertura H-Ni-H de 20° aproximadamente ambas curvas tienden a interceptarse.

La existencia del cruce entre ambas curvas daría origen a un punto no definido puesto que a dichas curvas (de la misma simetría) les corresponde una misma energía y geometría a la vez.

Ahora, como el cruce de dos curvas de la misma simetría no es permitido [32,33,34], se tiene lo que se llama un cruce evitado por simetría, dado entre las curvas 1A_1 correspondientes a los estados $Ni({}^1D; d^2s^1) + H_2$, y $Ni({}^1D; 3d^10) + H_2$ de los fragmentos separados.

Como puede observarse, la consecuencia del cruce evitado entre las dos curvas de la figura 2 conduce a la formación de dos mínimos de energía, de los cuales el más profundo de ellos correlaciona con el estado $Ni({}^1D; 3d^9s^1) + H_2$ de los fragmentos libres.

Las características principales de la curva 1A_1 de más baja energía se muestran en la tabla 4, haciéndose en el mismo cuadro la comparación con los resultados obtenidos en los trabajos realizados por Siegbahn, los cuales fueron mencionados previamente en el capítulo uno.

Resultados	de este trabajo	Resultados de Siegbahn
Angulo ^{***} H-Ni-H	42.0°	49.4°
Distancia ^{***} Ni-H (u.a.)	2.8	2.7
Distancia ^{***} H-H (u.a.)	1.85	2.3
ΔE^* (kcal/mol)	12.0	8.0
Barrera ^{**} (kcal/mol)	2.8	2.6

TABLA 4.- Resultados obtenidos para la curva de potencial correspondiente al estado 1A_1 de mayor estabilidad. Se hace la comparación con los resultados de Siegbahn.

* Energía del mínimo obtenido respecto al límite de disociación $Ni(^1D; d^8 s^1) + H_2$.

** Energía de la barrera respecto al límite de disociación $Ni(^1D; d^8 s^1) + H_2$.

*** Datos referidos a la región del mínimo.

Es un hecho que desde el punto de vista cualitativo, la curva de energía potencial del estado 1A_1 de mas baja energía obtenido en este trabajo y la obtenida por Siegbahn, coinciden en varios aspectos. Entre ellos se encuentra la existencia del mínimo de energía para ángulos H-Ni-H relativamente pequeños comprendidos entre 40° y 60° . Además, en dicha región de estabilización energética se encuentra un predominio de una configuración de tipo $Ni(3d^{10}4s^0)$, mientras que para la región fuera del mínimo dirigida hacia el límite de disociación existe una configuración distinta que corresponde a una configuración predominante de tipo $Ni(3d^94s^1)$, tal como ocurre en los trabajos reportados por Siegbahn.

El cambio en la configuración dominante, para la curva del estado 1A_1 más estable de la figura 2 y la obtenida por Siegbahn, tiene una explicación en términos del cruce evitado (previamente mencionado) dado entre las curvas 1A_1 que correlacionan respectivamente con los estados $Ni({}^1D; d^9s^1) + H_2$ y $Ni({}^1D; d^{10}) + H_2$ de los fragmentos separados.

El cruce evitado obliga necesariamente a que se tengan que intercalar las curvas 1A_1 provenientes de los estados $Ni({}^1D; d^9s^1) + H_2$ y $Ni({}^1D; d^{10}) + H_2$ de los fragmentos separados, dando origen a estados 1A_1 en cuyas curvas de potencial existe un predominio de configuraciones de tipo $Ni(3d^9s^1)$ para algunas regiones de la curva y $Ni(3d^{10})$ para otras.

Se observa también que para lograr la captura de la molécula H_2 por parte del níquel en su estado excitado $Ni(3d^9 4s^1)$, se debe vencer una pequeña barrera de potencial con alturas de 2.8 kcal/mol para este caso, mientras que en el trabajo de Siegbahn se reporta una barrera de 3.6 kcal/mol. En ambos casos la barrera energética se localiza inmediatamente después de la región del mínimo dirigida hacia el límite de disociación $Ni(3d^9 4s^1) + H_2$ de los fragmentos libres.

En cambio, si el níquel se encuentra en el estado excitado $Ni(3s; 3d^{10})$ existe una probabilidad de transición hacia el estado 1A_1 más estable, sin que se tenga que vencer alguna barrera de potencial. Sin embargo, para esto es necesario que de alguna manera, se lleve a cabo la fotoexcitación del átomo hasta el estado 1S . Posiblemente un mecanismo adecuado sería efectuar primero la fotoexcitación del níquel hacia el estado 1P , puesto que la transición directa hacia el estado 1S no es una transición que este permitida. Sin embargo, esto requiere de mayor energía, ya que los estados 1S y 1P se encuentran por encima de la barrera de potencial de la curva 1A_1 que correlaciona con el estado excitado $Ni(3d^9 4s^1) + H_2$ de los fragmentos libres. Esto concuerda con los resultados de Ozin mencionados en el capítulo I, ya que al parecer resultaría más difícil la captura de la molécula H_2 realizando la fotoexcitación del átomo de níquel hacia el estado 1S , que venciendo la pequeña barrera de potencial que se presenta para poder alcanzar la región de estabilización.

Respecto a las características de la curva V_1 en la región del mínimo para este trabajo, se tiene que la estabilización del sistema NiH_2 en su geometría triangular (simetría C_{3v}) ocurre para un ángulo H-Ni-H de 42° , con una distancia Ni-H de 1.38 u. a., dando como resultado una relajación del enlace H-H con una distancia enlazante de 1.86 u. a., con lo cual se deduce que la presencia del níquel como catalizador, contribuye a la apertura de la molécula de hidrógeno.

La profundidad del mínimo de menor energía respecto al límite de disociación $Ni(C^1D; d^3s^1) + H_2$ es de 12 Kcal/mol aproximadamente, lo cual indica que una vez lograda la captura de la molécula H_2 se necesitaría una energía de aproximadamente 14.8 Kcal/mol para conseguir aislar nuevamente al hidrógeno molecular, puesto que la barrera existente entre el límite de disociación y el mínimo de energía es aproximadamente de 2.8 Kcal/mol.

A diferencia de estos resultados, Siegbahn obtiene que el mínimo de energía se da para un ángulo levemente mayor (49.4°), con distancias Ni-H y H-H de 2.7 u. a. y 2.3 u. a. respectivamente. Además, este mínimo es un poco menos profundo, con una energía de 8.6 Kcal/mol por debajo del límite de disociación, mientras que la barrera de potencial para lograr la captura de la molécula H_2 es de 2.6 kcal/mol aproximadamente.

Por otra parte, se tiene que el estado 1A_1 de más baja energía para la región del mínimo se caracteriza por tener una configuración dominante en la función de onda de tipo $1a_1^2 5b_1^2 2a_1^2 4a_2^2 6b_2^2 3a_1^2$, con base en el orden creciente de energías orbitales proveniente de la aproximación SCF Hartree-Fock (programa PSHONDO).

El orbital $1a_1$ está representado fundamentalmente por el enlace σ_H de la molécula de hidrógeno, mientras que los orbitales $5b_1^2$, $2a_1^2$, $4a_2^2$, $6b_2^2$, y $3a_1^2$ corresponden esencialmente a los orbitales metálicos d_{xz} , $d_{x^2-y^2}$, d_{xy} , d_{yz} , y d_{z^2} respectivamente.

Por otro lado, el análisis de los orbitales moleculares obtenidos muestra una clara evidencia de que los orbitales tipo d del metal juegan un papel importante en la formación del enlace con la molécula H_2 . Se observa que para regiones en las que predomina una configuración de tipo $Ni(3d^{10}4s^0)$, los orbitales moleculares enlazantes son (tabla 9) los orbitales $1a_1$, $6b_2$, y $7a_1$, que corresponden a la hibridación σ_H-dz^2 , $\sigma_H^*-d_{yz}$, y $\sigma_H^*(N_1)$ respectivamente. En cambio, para las regiones con una configuración predominante de tipo $Ni(d^8s^1)$ los orbitales moleculares enlazantes fueron básicamente dos; el orbital $1a_1$ y el orbital $7a_1$ (en este caso el eje de rotación es el eje y, y la molécula se encuentra en el plano yz).

Esto nos indica que para la configuración de capa cerrada $Ni(3d^{10})$, de los cinco orbitales d completamente ocupados en el átomo de níquel, existe una participación en el enlace del hidrógeno molecular, por parte de dos orbitales tipo d : d_{z^2} y d_{yz} , mientras que en la configuración de capas abiertas $Ni(3d^8s^1)$ participa únicamente un orbital de tipo d (d_{z^2}). Por lo tanto se concluye que para la configuración de capa cerrada la participación del orbital d_{yz} es fundamental y de gran influencia para la estabilización del sistema $Ni-H_2$ tal como ocurre para el caso de estudios con otros metales de transición (13).

Otro aspecto interesante que caracteriza a las configuraciones de capa cerrada $Ni(3d^{10})$ y la de capa abierta $Ni(3d^8s^1)$, es el hecho de que para la primera de ellas, las distancias $Ni-H$ optimizadas (para cada ángulo $H-Ni-H$), son levemente menores que las obtenidas en regiones que contienen la segunda configuración. La variación de esta diferencia fluctúa desde 0.1 Å a 0.2 Å (tabla 5).

Esto podría ser otro indicio de la importancia del orbital d_{yz} metálico en la reacción del sistema NiH_2 , puesto que su inclusión en la participación del enlace del hidrógeno molecular, se refleja en la aceptación de distancias $Ni-H$ más pequeñas. Esto por supuesto implica una interacción más fuerte entre el níquel y la molécula H_2 , explicando el hecho de que el estado excitado 1S del níquel, cuya configuración es de capa cerrada, contribuye a la estabilización del sistema $Ni-H_2$.

Por otro lado, de los datos correspondientes a la configuración de capa cerrada (tabla 5), se observa que a medida que el ángulo H-Ni-H disminuye (hacia afuera de la región del mínimo), es decir, en una dirección en la cual existe una tendencia hacia una configuración de capas abiertas, la distancia Ni-H tiende a crecer, tal como se espera que ocurra puesto que para la configuración de capas abiertas las distancias Ni-H optimizadas son mayores.

Respecto a la transferencia de carga se tienen también diferencias notorias que distinguen a cada configuración: en la región caracterizada por una configuración de capa cerrada se observa una transferencia de carga por parte del níquel hacia los átomos de hidrógeno, mientras que en la región para la cual se tiene una configuración de capas abiertas sucede lo contrario, apareciendo una transferencia de carga por parte del hidrógeno hacia el átomo de níquel.

Los datos correspondientes a la población de cada centro y a las distancias Ni-H optimizadas, para las diferentes aperturas del enlace H-H del estado 1A_1 más estable del sistema, están dados en la tabla 6. En la figura 3 se muestra la gráfica de población correspondiente a la transferencia de carga del átomo metálico hacia la molécula de hidrógeno obtenida para el estado 1A_1 arriba mencionado.

Referente a la región de equilibrio se tiene que la población para cada centro es de 9.676 para el átomo de níquel y 1.162 para los átomos de hidrógeno. lo cual indica que existe transferencia de carga por parte del metal, cedida a los átomos de hidrógeno. El orbital atómico metálico con mayor contribución a la transferencia de carga es el orbital d_{yz} , lo cual se refleja en el análisis de población para la capa d metálica (tabla 10). La población para el resto de los orbitales atómicos correspondientes a cada centro se presenta en la tabla 7.

En la tabla 8 se muestra la población obtenida para cada centro en la región de equilibrio, y se compara con la población obtenida por Siegbahn. En dicha tabla se puede ver que, a diferencia de los resultados correspondientes al análisis de población obtenidos en este trabajo: 9.676 u. a. y 1.162 u. a., Siegbahn obtiene una población de 9.0 u. a. y 1.41 u. a. para el níquel y el hidrógeno respectivamente.

En la tabla 8 se escriben también los orbitales moleculares enlazantes que se obtuvieron para la misma región de estabilización, haciéndose la comparación con los resultados de Siegbahn. Los orbitales atómicos del níquel que contribuyen al enlace del hidrógeno molecular para el presente trabajo son los orbitales d_{z^2} , d_{yz} , y $S(Ni)$, mientras que para el caso de Siegbahn son los orbitales $S(Ni)$ y d_{xz} (aquí Siegbahn estudia a la molécula contenida en el plano xz, y tomando como eje de rotación al eje x).

Por ultimo, la configuración dominante del sistema NiH_2 para la región de equilibrio esta dada por una configuración de capa cerrada con coeficiente (CI) de 0.96 para el caso de este trabajo, y de 0.93 para el de Siegbahn.

TRANSFERENCIA DE CARGA PARA EL NIQUEL.

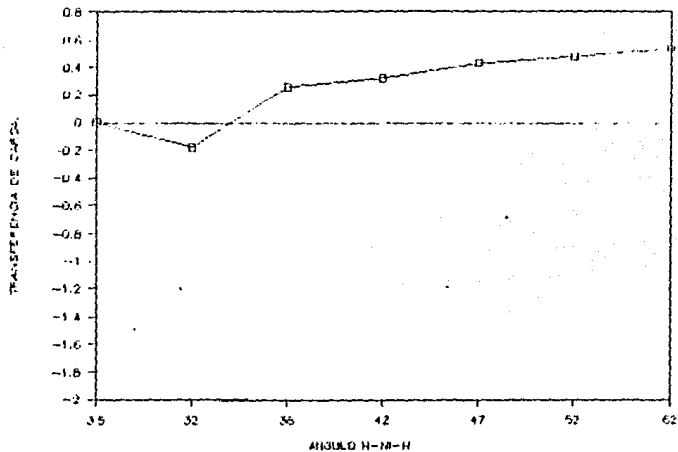


FIGURA 3 - Transferencia de carga por parte del átomo de níquel durante la interacción H_1-H_2 , para la curva 1A_1 de mayor estabilidad.

Angulo	Distancia Ni-H * Optima (Å)	Distancia Ni-H ** Optima (Å)
72°	—	1.50
62°	1.38	—
52°	1.34	1.54
47°	1.34	—
42°	1.38	1.50
38°	1.46	—
32°	—	1.54

TABLA 5. - Distancias Ni-H optimizadas para cada Angulo H-Ni-H calculado.

* Para el caso en el que la configuración del sistema es de capa cerrada.

** Para el caso en el que la configuración del sistema es de capa abierta.

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

Angulo H-Ni-H	Distancia Ni-H $\overset{\circ}{\text{CA}}^{\circ}$	Población	
		Ni	H
62°	1.38	9.458	1.271
52°	1.34	9.519	1.240
47°	1.34	9.567	1.211
42°	1.38	9.675	1.162
38°	1.46	9.739	1.131
32°	1.54	10.180	0.910

TABLA 6. - Datos de distribución de carga y distancias Ni-H optimizadas para la curva 1A_1 de menor energía de la figura 1.

Carga	Distribución		
Por átomo	Ni		2.676
	H		1.162
Por orbital atómico	Ni :	s	0.283
		p	0.034
		d	0.259
	H :	s	1.134
	p	0.029	

TABLA 7.- Análisis de distribución de carga para cada átomo y para cada orbital atómico correspondiente a cada centro.

	Población		Orbitales moleculares enlazantes		
	N ₁	H	a ₁	t ₂	a ₁
a)	0.576	1.162	$\sigma_{\text{H}} - d_z$	$\sigma_{\text{H}}^* - d_{vz}$	$\sigma_{\text{H}} - s_{\text{N1}}$
b)	0.00	1.41	—	$\sigma_{\text{H}}^* - d_{vz}$	$\sigma_{\text{H}} - s_{\text{N1}}$

TABLA 8.- Distribuciones de carga y orbitales moleculares enlazantes obtenidos para la región del mínimo.

a) En este trabajo.

b) En el trabajo de Siegbahn.

Orbitales Enlazantes	Contribucion
1a ₁	(-0.351659)σ _{II} - (0.24059)d _{z²}
6b ₂	(0.350207)σ _{II} [*] - (0.494862)d _{yz}
7a ₁	(-0.374796)σ _{II} + (1.773399)s _{N1}

TABLA 9.- Orbitales moleculares enlazantes y contribución de los principales orbitales atómicos que participan en el enlace para la región de equilibrio.

Orbital	Poblacion
$d_{x^2-y^2}$	1.108
d_{z^2}	1.783
d_{xy}	1.000
d_{xz}	1.002
d_{yz}	1.503

TABLA 10. - Analisis de poblacion correspondiente a los orbitales de la capa d metalica.

CONCLUSIONES

De acuerdo al análisis de resultados discutido en el capítulo anterior, resulta importante señalar el papel relevante que juegan los estados excitados del sistema NiH_2 (y en consecuencia del átomo de níquel), para lograr una descripción más detallada acerca de los canales de reacción durante el proceso de captura de la molécula H_2 por níquel, para la estructura NiH_2 triangular.

La consideración de los estados excitados metálicos en la interacción química del sistema $Ni-H_2$ permite la visualización explícita del cruce evitado por simetría entre las curvas 1A_1 provenientes de los estados $Ni({}^1D;3d^94s^1) + H_2$ y $Ni({}^1D;3d^{10}) + H_2$ de los fragmentos libres.

Esto trae como resultado, la formación de dos curvas 1A_1 con características bien definidas en cuyas regiones se hace presente la influencia de los diferentes estados excitados del níquel $Ni({}^1D;3d^{10})$ y $Ni({}^1D;3d^94s^2)$.

Las principales consecuencias originadas debido a la existencia del cruce evitado por simetría entre las curvas 1A_1 arriba mencionadas, se reflejan en la forma de la curva 1A_1 de mayor estabilidad presentada previamente en la figura 2 del capítulo anterior [cap. IV].

De dicha figura, se pueden concluir los siguientes aspectos referentes a la participación del cruce evitado (que implica la participación de los estados excitados de níquel) en la formación de dos estados 1A_1 como posibles canales de reacción para la interacción $Ni-H_2$:

1).- La formación de cada mínimo energético, obtenido en cada curva de energía potencial de los estados 1A_1 estudiados, resulta como consecuencia del cruce evitado entre las dos curvas de potencial que provienen de estados excitados distintos: en uno de ellos el átomo de níquel se encuentra en el estado excitado $^1D(3d^{10})$, y en el otro se encuentra en el estado excitado $^1D(3d^9 4s^1)$.

2).- La consideración del cruce evitado explica también la existencia de la pequeña barrera de potencial a vencer para lograr la captura del de hidrógeno molecular en el estado base. Dicha barrera, localizada inmediatamente afuera de la región del mínimo de mayor estabilidad se forma gracias al cruce evitado que se da entre las dos curvas 1A_1 .

3) Por otro lado, el cambio en el tipo de configuración: de capas cerradas para la región del mínimo a capas abiertas fuera de él, se explica también si se toma en cuenta una vez más el cruce evitado entre las dos curvas 1A_1 .

4) Además de la curva 1A_1 de más baja energía, existe también un posible canal de reacción para el proceso de inserción de la molécula H_2 en el metal, a través del estado excitado $Ni(d^10)$ con la posibilidad de una transición hacia el estado 1A_1 de menor energía.

Por otra parte, Siegbahn presenta en sus trabajos la curva de potencial para el mismo estado 1A_1 , en donde, al parecer realiza el estudio (CI) de las excitaciones que producen al estado 1A_1 de más baja energía. Sin embargo esto evita la consideración de la posible existencia de un cruce evitado por simetría, y de los estados excitados como posibles responsables de ello (lo cual jamás se menciona en los artículos de Siegbahn) perdiéndose ciertamente algunos aspectos importantes referentes al mecanismo de reacción del sistema estudiado, siendo esto último el principal objetivo del estudio presentado en este trabajo.

Finalmente, respecto a la contribución de la capa d metálica en la interacción con el hidrógeno molecular, es definitivamente esencial su participación en la formación del enlace $Ni-H_2$ en su estructura triangular. Esto se observa a través de la aparición del orbital molecular híbrido $d_{yz} - \sigma^*$ doblemente ocupado, que al parecer favorece el enlace para una configuración de capa cerrada (capa d metálica completamente llena) del sistema $Ni-H_2$, tal como se ha observado con otros sistemas estudiados [13].

Esto hace resaltar la importancia de la capa d en el proceso de captura de la molecula de hidrogeno, para el sistema NiH_2 en su geometria triangular, asi como del dominio de configuracion de capa cerrada para la region de estabilizacion.

BIBLIOGRAFIA

- [1] G. C. Bond, *Catalysis by Metals*
(Academic, New York, 1952).
- [2] S. M. Blinder, *Am. J. Phys.*, **33**, 431, (1965).
- [3] Cristina Jarque Uribe, *Tesis Lic. Fis.*
(C.F.C. UNAM, 1985).
- [4] J. Garcia Prieto, M.E. Ruiz, y O. Novaro.
J. Am. Chem. Soc., **107**, 5835, (1985).
- [5] Boys S. F., *Proc. R. Soc. London*, **200**, 542, (1950).
- [6] E. R. Davison, D. Feller,
Chem. Rev., **66**, 661, (1986).
- [7] Durand, Ph. y Barthelat, J. C.,
Theor. Chim. Acta, **38**, 298, (1975).
- [8] Barthelat, J. C., Durand, Ph. y Serafini A.
Molecular Physics, **33**, 159, (1977)
- [9] A. J. H. Wachters, *J. Chem. Phys.*, **52**(3), 1970.
- [10] P. Hobza, P. Zahradnik, *Chem. Rev.*, **88**, 871,
(1988).
- [11] Nesbet, P. M., *Rev. Mod. Phys.*, **35**, 552, (1963).
- [12] M. M. Hurley, L. F. Pacios, P. A. Christiansen, R.
B. Ross, W. C. Ermler, *J. Chem. Phys.*, **84**(12),
(1986).
- [13] Colmenares Landin F., *Tes. M. C. Quim.*
(C. F. Q. UNAM, 1991)
- [14] Van Duijneveldt, F. B., *IBM Res. Rep. PJ* 1971,
445.
- [15] F. Puette, G. Blyholder, y J. Head. *J. Chem.*
Phys., **80**, 2043, (1984).
- [16] M. P. Guse, R. J. Blint, y A. B. Kunz.
Int. J. Q. Chem., **XI**, 725, (1977)

- [17] M. Blomberg, U. Brandemark, y P. Siegbahn.
Int. J. Q. Chem., XXIII, 855, (1983).
- [18] Margareta R. A. Blomberg, y Per E. M. Siegbahn.
J. Chem. Phys., 78, 5682, (1983).
- [19] Amy E. S. Miller, C. S. Feigerle, W. C.
Lineberger, J. Chem. Phys., 84(8), 1986.
- [20] Geusic, M. E., Morse M. D. y Smalley, P. E.,
J. Chem. Phys., 82, 520, (1985).
- [21] Powers, D. E., Jansen, S. G., Geusic, M. E.,
Michalopoulos, D. L., y Smalley, P. E.,
Chem. Phys., 78, 2666, (1983).
- [22] Ozin, G. A., McCaffrey J. C. y McIntosh, D. F.
Pure & Appl. Chem., 56, 111, (1984).
- [23] Ozin, G. A., McCaffrey, J. C., y Parnis, J. M.
Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 25, 1072, (1986).
- [24] Mutterties, E. L., Podhir, T. N., Band E.
Brucker, C. F., Pretzer, W. R., Chem. Rev., 70,
91, (1970).
- [25] Frank J. Bockhoff, Elements of Quantum Theory.
Massachusetts: Addison-Wesley Publishing Company,
Inc. 1976
- [26] Levine, Química Cuántica, Editorial A.C., Madrid
1977.
- [27] A. W. Adamson, Química Física, Ed. Revete, S. A.,
España, 1979.
- [28] S. P. Lapaglia, Introductory Quantum Chemistry.
New York: Harper & Row, Publishers, Inc., 1971
- [29] L. de la Peña, Introducción a la Mecánica
Cuántica, México: Compañía Editorial Continental,
1970.
- [30] J. Avery, Teoría Cuántica de Átomos, moléculas y
fotones, McGraw-Hill Book Company (U.K) Ltd, 1972.

- [31] Szabo A. y Ostlund N. S., Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory. New York: Macmillan Publishing Co., 1982.
- [32] Milton Orchin and H. H. Jaffe, Symetry, Orbitals, and Spectra (S. O. S.). New York: John Wiley & Sons, Inc., 1971.
- [33] Edward C. Lim, Excited States, Vol IV, Academic Press, New York, 1979.
- [34] Coulson's, Valence, Roy Mc Weeny, Oxford University Press, 1979.
- [35] G. Herzberg, Molecular Spectra and Molecular Structure, D. Van Nostrand Company Inc., 1950.